

Modélisation de la volatilisation des pesticides à partir du couvert végétal

Géraldine Magandji ^{1,2}, Erwan Personne ², Elodie Moreau-Guigon ³, Carole Bedos ^{2*}, et Hélène Blanchoud ³

¹ Université Paris Marne la Vallée

² INRA Agro Paris'Tech, UMR EGC

³ EPHE, UMR Sisyphe,

* Carole.Bedos@grignon.inra.fr

1 Introduction

La prise de conscience du transfert des pesticides vers l'atmosphère est plus récente que celle portant sur les autres voies de transfert dans l'environnement. Depuis les premières analyses de pesticides dans les eaux de pluie, leur présence a été mise en évidence en phase gazeuse dans l'air, dans les particules d'aérosols et dans les brouillards. D'après l'Institut Français de l'Environnement (IFEN, 2008), la contamination de l'air par les produits phytosanitaires est une nouvelle composante de la pollution de l'air. Le caractère récent de cette prise de conscience est dû, en partie, à l'absence de normes sur les pesticides dans l'air, mais aussi à la diversité des molécules actives utilisées et aux difficultés techniques liées à leurs modes de prélèvement et d'analyse. Actuellement, les études de pesticides dans l'air se multiplient et des associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) ont dressé des listes régionales de molécules à surveiller.

Durant l'application ou après le traitement et suivant les conditions météorologiques, de 25 % à 75 % des produits phytosanitaires n'atteint pas la cible prévue et se retrouve dans l'atmosphère, ce taux pouvant même atteindre 90 % (Leistra et al., 2008). En ce qui concerne les pertes ayant lieu le jour de l'application, les taux de volatilisation sont compris entre 0.1g/ha/h à près de 100 g/ha/h selon le pesticide considéré (Bedos et al., 2002). Les concentrations hebdomadaires maximales dans l'atmosphère sont la plupart du temps inférieures à 100 ng/m³ quelles que soient la nature et la typologie du site. Toutefois, des concentrations allant jusqu'à 305 ng /m³ ont été enregistrées sur des sites ruraux (source IFEN, 2008) voire plus ponctuellement et pour des prélèvements plus courts sur les parcelles traitées.

La volatilisation est maintenant prise en compte dans certains modèles, en se basant sur des approches plus ou moins mécanistes. Quand la volatilisation est spécifiquement décrite, elle est généralement calculée en fonction de la constante de Henry et la concentration dans la phase liquide à la surface du sol. Pourtant, beaucoup de pesticides sont appliqués sur la plante, notamment les insecticides et les fongicides, mais également des herbicides au stade de post semis (2-3 feuilles). Par ailleurs, la disponibilité des pesticides pour la volatilisation à partir des feuilles est différente pour une même molécule qu'à partir des sols.

Dans le cadre du PIREN Seine, les études menées jusqu'à présent sur le comportement des pesticides dans l'atmosphère concernaient leur transport à moyenne et longue distance et leurs retombées. Parallèlement, un modèle de transfert des pesticides vers les eaux de surface, PHYTODEL (Guigon-Moreau, 2006), avait pris en compte ces échanges sol-atmosphère. Afin de compléter ce travail, la volatilisation à partir des feuilles a été étudiée cette année. Le modèle SURFATM développé par l'INRA (E. Personne et al, 2009) a été récemment adapté afin de modéliser la volatilisation des pesticides après une application sur couvert végétal et testé à partir de résultats d'expérimentations menées à l'échelle de la parcelle.

2 Présentation du modèle SURFATM

Depuis plusieurs années, de nombreux modèles ont été développés pour décrire la volatilisation de pesticides, notamment depuis le sol (Jury et al., 1983 ; Scholtz et al., 2002a /b ; Bedos et al., 2002; Van den Berg et al., 1999). A ce jour, ce processus est relativement bien décrit avec cependant encore quelques questionnements. Par contre, le processus de volatilisation depuis la plante est moins bien décrit et il

n'existe pas de données suffisantes dans la littérature.

Certains modèles, tels que MACRO décrivent la volatilisation à l'aide de corrélations empiriques (Vanclouster et al. 2003) qui donnent une estimation de l'ordre de grandeur du flux en intégrant les caractéristiques physico-chimiques du pesticide (pression de vapeur saturante notamment). Concernant spécifiquement la description des processus de volatilisation (Bedos et al 2005), diverses paramétrisations sont mises en œuvre, notamment à l'aide de concepts illustrés par des schémas résistifs pour représenter l'échange plante-atmosphère. A titre d'exemple, la description du processus de volatilisation à partir de la plante dans PEARL (Leistra et al. 2004b) est basée sur l'existence d'une couche limite d'air laminaire au travers laquelle le pesticide diffuse avant de s'échapper dans l'atmosphère. Le module de volatilisation de PEARL, a récemment été amélioré via une paramétrisation basée sur le concept résistif pour des conditions neutres. Des concepts spécifiques de l'interface air-pesticide-plante sont développés dans PEARL tel que la prise en compte de deux niveaux d'exposition des résidus en pesticides sur la feuille, ainsi que la photodégradation ou la pénétration dans la plante.

Le modèle SURFATM « général » (E. Personne et al, 2009) repose sur une paramétrisation basée sur le concept de résistances au transfert d'un niveau à un autre. Il prend en compte les résistances aérodynamiques, de couches limites et les résistances de surface (sol). Le modèle SURFATM, qui recherche un compromis entre le réalisme physico-chimique-biologique et la complexité de la structure pour une approche simplifiée des échanges couverts-atmosphère, intègre donc les résistances stomatiques et cuticulaires des plantes ainsi qu'un bilan d'énergie détaillé du système sol-couvert végétal-atmosphère pour calculer des températures de surface (sol et foliaire) distinctes. Ce modèle couple en effet le bilan d'énergie, basé sur le modèle de Choudhury et Monteith (1988) et l'échange de polluants inspiré du modèle de Nemitz (1998). La variable de couplage de ces deux modèles est la température des surfaces (sol et feuille). La particularité de ce modèle est de distinguer les compartiments sol, plante, atmosphère et de bien les caractériser, en décrivant les processus se produisant au niveau de chacune de ces interfaces. Le modèle SURFATM a été testé pour les échanges d'ammoniac (NH_3) sur un jeu de données issu du projet européen Graminea (Grassland Ammoniac Interactions Across Europe ; Sutton et al. 2001) qui a été mené pour quantifier l'échange Est-Ouest de NH_3 dans des prairies à travers l'Europe. Les résultats obtenus avec l'ammoniac, très satisfaisants, ont permis d'envisager une extension à d'autres composés tels que les pesticides. Le travail réalisé en 2008 a donc essentiellement consisté à insérer la description de la volatilisation des pesticides dans SURFATM et à tester ces nouveaux développements sur un jeu de données acquis en 2006 par l'INRA (Grignon) portant sur la volatilisation de deux fongicides appliqués sur blé. Ce sont ces développements et tests que nous présentons dans ce document.

Les résistances au transfert

Le concept de base du modèle, repose sur la présence d'une série de résistances en parallèle ou en série qui s'opposeraient au passage de chaleur, d'eau ou de polluants d'une surface à l'autre :

- **Les résistances aérodynamiques (R_a)** : C'est la résistance qu'oppose l'air au passage de polluants dans l'atmosphère. Lors des transferts turbulents, on suppose que les résistances aérodynamiques sont identiques pour la vapeur d'eau, la chaleur et les composés gazeux.

- **Résistance de la couche limite** : Selon Choudhury et Monteith (1988), la résistance de la couche limite dans le couvert est fonction de la résistance de la couche limite à l'échelle de la feuille et de la diminution de vitesse du vent dans le couvert. La résistance de la couche limite du couvert (R_{bc}) peut être calculée suivant trois expressions :

$$(1) \quad R_{bc} = R_{bf} / (2.0 \times LAI) \quad (\text{Flechard et al, 2000})$$

R_{bf} , désigne la résistance de couche limite de la feuille (s/m) et LAI, l'indice foliaire (surface de feuille projetée au sol en m^2/m^2).

$$(2) \quad R_{bc} = 1.45 \times (z_{o\text{couv}} \times u_o^* / 0.24v_a) \times (v_a / 0.8 D_{H2O}) / u_o^* \quad (\text{Loubet, 2000})$$

$z_{o\text{couv}}$ représente la rugosité du couvert (m), u_o^* la vitesse de frottement (m/s), D_{H2O} la diffusivité de l'eau

dans l'air et ν_a la viscosité de l'air (m^2/s).

$$(3) \quad R_{bc} = \frac{\alpha_u}{2 \cdot a \cdot LAI} \cdot \left(\frac{w}{u(h_c)} \right)^{1/2} \cdot [1 - \exp(-\alpha_u / 2)]^{-1}$$

α_u est un coefficient de pondération égal à $0.01sm^{-1/2}$ (Choudhury et Montheith, 1988), w caractérise la largeur des feuilles (m) et $u(h_c)$ la vitesse du vent à hauteur du couvert.

La dernière expression (3), est prise comme référence pour la simulation. Les autres serviront pour les tests de sensibilité.

Nous avons choisi de calculer la résistance de la couche limite du pesticide au niveau du couvert selon deux méthodes :

$$(A) \quad R_{bcp} = (D_{H20}/D_p)^{-2/3} * R_{bc} \quad (\text{inspirée de SURFATM pour } NH_3)$$

$$(B) \quad R_{bcp} = z/D_p \quad (\text{inspirée de PEARL})$$

D_p représente la diffusivité du pesticide dans l'air (m^2/s) et z l'épaisseur de la couche limite (m).

- **Résistance cuticulaire** : Pour une approche simplifiée, les échanges cuticulaires pour l'eau sont supposés être négligeables comparés aux échanges par la voie stomatique. Pour les autres composés, la résistance est paramétrisée sans prendre en compte les réactions chimiques avec la surface. Lorsque la concentration de surface est supposée nulle, la résistance dépend du microclimat. Suivant Sutton et al. (1993), la résistance cuticulaire varie avec l'humidité relative de l'air (HR). La paramétrisation de Milford et al (2001) est utilisée :

$$(4) \quad R_{wf} = R_{wf_Min} \exp\left(\frac{1-HR}{7}\right) \quad \text{Avec } R_{wf_Min} = 30 \text{ s.m}^{-1}$$

On définit également des résistances au niveau du sol. Pour en avoir les détails se référer à l'article décrivant le modèle SURFATM (E. Personne et al, 2009).

2.1 Adaptation de SURFATM aux pesticides

Nous présentons à présent l'adaptation de SURFATM pour décrire la volatilisation des pesticides. Les pesticides, contrairement à l' NH_3 qui est naturellement présent dans la plante sont des xénobiotiques. Ainsi sa concentration intérieure dans la plante peut être considérée comme nulle en conditions initiales. De plus, dans le schéma d'échange de polluants de Nemitz (1998), on supprime dans un premier temps l'échange avec le sol et la voie stomatique en donnant des valeurs infinies à ses résistances (Figure 1).

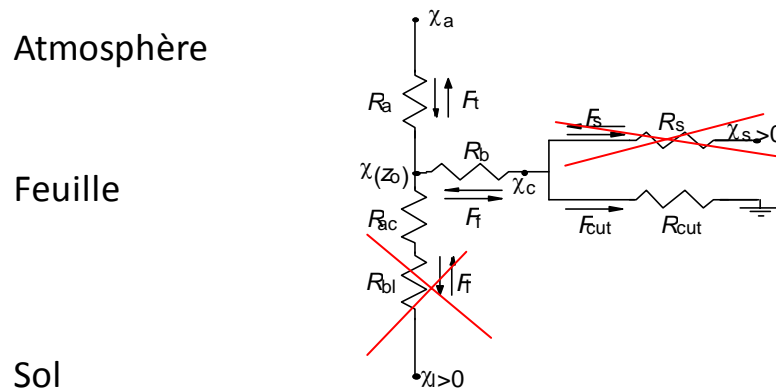


Figure 1 : Modèle d'échange selon (Nemitz, 1998) adapté aux pesticides. Les symboles R , F et X désignent respectivement, les résistances, les flux de volatilisation et les concentrations.

Détails des échanges cuticulaires

La Figure 2 représente une feuille sur laquelle s'est déposée la solution contenant le pesticide après la pulvérisation. On fait l'hypothèse selon laquelle l'eau s'évapore rapidement et on se retrouve avec le pesticide pur à la surface de la feuille. Ce schéma a pour but de décrire les échanges entre la plante et l'atmosphère.

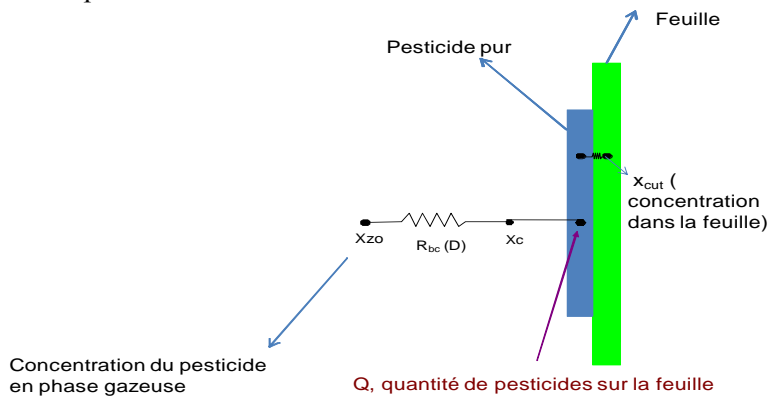


Figure 2 : Schéma d'échange des pesticides depuis la surface de la feuille. X_c et R_{bc} (D) désignent respectivement, la concentration du pesticide dans le couvert et la résistance de la couche limite du couvert dépendant de la diffusivité du pesticide dans l'air.

2.2 Incorporation du module de volatilisation

Les paramètres et grandeurs caractéristiques du pesticide suivantes ont été intégrés : le volume de la solution apportée (l), sa concentration en pesticides (g/l), la quantité de produit par unité de surface au sol ($\mu\text{g}/\text{m}^2$), la concentration de pesticide en phase gazeuse ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), la pression de vapeur (Pa) ainsi que l'équation décrivant l'évolution de cette grandeur avec la température (Equation 7). La diffusivité du pesticide dans l'air (m^2/s) et la fraction de solution interceptée par le couvert (70%). On fait l'hypothèse selon laquelle, le pesticide est appliqué sous forme de solution aqueuse mais le volume d'eau apporté étant faible (150 l/ha), cela représente un très fin film d'eau que l'on suppose s'évaporer très vite. Ainsi, le pesticide se trouve sous forme pure à la surface des feuilles (Figure 2).

La paramétrisation de la volatilisation s'est basée sur une recherche bibliographique, avec l'essentiel des paramétrisations des modules de volatilisation présentés dans le rapport de Vanclooster et al. (2003).

Le flux de volatilisation potentiel est décrit de manière similaire à la description du modèle PEARL (Leistra et al, 2004b). Cette approche nous a semblé être la meilleure pour décrire le processus de volatilisation à partir du couvert. La volatilisation de pesticides à partir de dépôt sur la surface des feuilles est déterminée par :

$$(5) \quad F_{\text{pot}} = (\chi_g - \chi_{\text{air}}) / (R_a + R_{\text{bcp}})$$

$$(6) \quad \chi_g = P_{\text{sat}}(T) / RT \times M$$

$$(7) \quad P_{\text{sat}}(T) = P_{\text{sat}}(T_{\text{ref}}) \times \exp((\text{enthalpie_vaporisation}) \times (1/(T_{\text{ref}}) - 1/(T_{\text{veg}})) / R)$$

F_{pot} représente le flux de volatilisation potentiel ($\text{ng}/\text{m}^2/\text{s}$), χ_g la concentration de pesticides en phase gazeuse juste au dessus de la couche limite, χ_{air} la concentration dans l'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), R_a la résistance aérodynamique supérieur (s/m) et R_{bcp} la résistance de couche limite du couvert (s/m). P_{sat} , la pression de vapeur saturante (Pa), R la constante des gaz rares (8.32 J/mol/K), M la masse moléculaire (g/mol) et l'enthalpie de vaporisation est fixée à 95000.0 J/mol.

Le flux de volatilisation réel est proportionnel à la quantité de produit restant sur la feuille (Leistra et Wolters, 2004a).

$$(8) \quad \text{Flux}_{\text{réel}} = \text{Flux}_{\text{pot}} * Q(t) / \lambda$$

$Q(t)$ représente la quantité de produit évoluant dans le temps ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) et $\lambda = 1 \text{ kg}/\text{ha}$, la quantité de produit

permettant de saturer la surface.

En plus de la volatilisation, nous avons également intégré les processus compétitifs comme la pénétration et la dégradation qui dépendent de la quantité de pesticides via des coefficients de partage. La quantité de produit sur la feuille évolue dans le temps selon l'équation suivante :

$$(9) \quad Q(t) = Q(t^{-1}) - \text{Flux}_{\text{réel}} - (\kappa_{\text{pen}} + \kappa_{\text{deg}}) * Q(t^{-1})$$

Les coefficients de pénétration κ_{pen} (0.14/j) et de dégradation κ_{deg} (0.23/j) du Chlorothalonil sont fixés par Van den Berg et al (2008).

2.3 Présentation du jeu de données

Dans le cadre de la campagne Degap (Bedos et al.,2007), une expérimentation de mesure des flux de volatilisation des pesticides depuis la plante a été menée, sur une parcelle de 20 ha sur le site de Grignon recouvert par du blé. Le choix s'est porté sur deux molécules, la Fenpropidine et le Chlorothalonil (voir tableau 1), pour leur intérêt en terme de comportement (volatilité, usage, période d'utilisation) et des capacités d'analyse existantes ou à développer. Il s'agit de deux fongicides du blé, relativement anciennes mais toujours utilisées en raison de la baisse d'efficacité de certains produits censés les remplacer. L'application des fongicides s'est faite par pulvérisation de bouillies avec pour objectif d'atteindre la dose préconisée en mélange, à savoir, 450 g/ha de Fenpropidine et 880 g/ha de Chlorothalonil. La pulvérisation a été réalisée à une pression de 1.8 à 2 bars, une vitesse de 7 à 7.5 km/h pour un volume appliqué de 150l/ha. La hauteur de la rampe était fixée à environ 1m au dessus du couvert végétal dont la hauteur moyenne était de 48 cm. La concentration en Fenpropidine et en Chlorothalonil dans la solution appliquée était respectivement de 2.97 g/l et 5.7 g/l. Ces concentrations nous indiquent une dose appliquée au champ de 446 g/ha pour la Fenpropidine et de 856 g/ha pour le Chlorothalonil.

L'application a eu lieu le jour julien 124 de 9h19 à 10h23 TU. Durant l'application le vent était en moyenne de 3.47 m/s de direction sud-ouest (254°). L'expérimentation a débuté le 4 mai 2006 (jour julien 124) et s'est achevée le 9 mai 2006 (jour julien 129), avec un suivi fin de la volatilisation les jours 124 et 125, un suivi plus espacé du 125 au soir au 129 au matin et un dernier suivi plus fin le jour 129. Pour estimer la dose appliquée au niveau du couvert végétal, un ensemble de filtres ont été placés dans des boîtes de pétri positionnées dans trois zones définies au préalable et réparties sur la parcelle. Des échantillons de feuilles ont par ailleurs été prélevés dans ces zones afin de déterminer la dose appliquée ainsi que l'évolution des résidus sur les feuilles.

Le flux de volatilisation des deux composés a été estimé par la méthode classique des gradients. La concentration dans l'air des deux composés a été suivie à quatre hauteurs au dessus du couvert, ainsi que la vitesse du vent et la température de l'air. Parallèlement à ses grandeurs, des mesures de températures du sol à différentes profondeurs (surface, 5, 10, 20 et 50 cm) ont été effectuées ainsi que la mesure de la température des feuilles, et l'évolution de la hauteur du couvert. Les résultats obtenus au cours de cette campagne seront utilisés comme données d'entrée du module de volatilisation des pesticides à partir du couvert inclus dans le modèle SURFATM. Nous nous consacrerons dans un premier temps au Chlorothalonil.

Grandeur	Unité	Fempropidine	Chlorothalonil
Masse molaire	g/mol	273.5	265.9
Solubilité dans l'eau	mg/l	530	0.67
Pression de vapeur	Pa	$2.1 \cdot 10^{-2}$ (25°C)	7.710^{-5} (25°C)
K _h Constante de Henry	Pa m ³ / mol	$8.7 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$
	Sans dimension	$3.51 \cdot 10^{-5}$	$1.37 \cdot 10^{-5}$
Kow (octanol /eau)	-	$3.89 \cdot 10^{+2}$	$8.2 \cdot 10^{+1}$
Koc (eau/sol)	m ³ /kg	$2.22 \cdot 10^0$	$1.38 \cdot 10^0$
Coefficient de diffusion dans L'air	m ² /s	$4.96 \cdot 10^{-6}$	$4.96 \cdot 10^{-6}$
Concentration dans la solution apportée	g/l	2.97	5.70
Demi-vie dans l'air		1.1 h	875j

Tableau 1 : Grandeurs physico-chimiques caractéristiques des composés (Jury et al., 1983 ; Gouzy et al., 2005)

3 Données et paramètres d'entrée du modèle

Le modèle SURFATM nécessite des données d'entrée sur les conditions météorologiques, pédologiques ainsi que sur les caractéristiques de la plante. Le jeu de données qui sera utilisé pour la simulation est issu de Degap, campagne qui a été présentée précédemment ainsi qu'une source supplémentaire de données micro-météorologiques issue du projet européen NitroEurope. Certaines données (le flux de chaleur sensible notamment) ont été estimées par deux méthodes différentes : la méthode des gradients et celle des corrélations turbulentes.

Les variables d'entrée du modèle sont présentées dans le Tableau 2.

Grandeurs	Unités	Grandeurs	unités
Temps	h	Vitesse du vent (v)	m/s
Rayonnement global (Rg)	W/m ²	Concentration du composé dans l'air (X _{air})	µg/m ³
Rayonnement net (Rn)	W/m ²	Rugosité du couvert (Z _o)	m
Flux de conduction du sol (G _{sol})	W/m ²	Indice foliaire (L.A.I)	m ² /m ²
Température du sol profond (T _{sol Pd})	[°C]	Hauteur de déplacement (d)	m
Température de l'air (T _a)	[°C]	Hauteur du couvert (h)	m
Pression de vapeur (P _{vap})	Pa	Hauteur de référence (Z _{réf})	m
Humidité relative (Hr)	%	Pluie	m m

Tableau 2 : variables d'entrée utiles à la simulation

En ce qui concerne les paramètres du modèle, certaines grandeurs ont été modifiées afin de tenir compte des conditions lors de l'expérimentation. Les paramètres d'entrée sont consignés dans le Tableau 3.

Grandeurs	valeurs	Grandeurs	valeurs
Pas de temps (h)	0.5	Humidité pondérale sol.cc (kg/kg)	0.25
Résistance stomatique (S/m)	40.0	Humidité pondérale pfp (kg/kg)	0.19
Résistance cuticulaire (S/m)	40.0	Gammaleaf	0.0
Hauteur de référence (m)	1	GammasolMax	0.0
Rugosité du sol (m)	0.0050	CoeffGammasol	40.0
Rugosité de la plante (m)	0.1254	Conduct.therm.wet (W/m/K)	2.4
Dimension des feuilles (m)	0.1	Conduct.therm.dry (W/m/K)	1.9
Profondeur du sol (m)	0.5	Prof.sol.T (m)	1
Masse volumique du sol (kg/m)	1300	Porosité	0.476
Coeff. d'atténuation du rayonnement	0.72	Tortuosité	2.0
Coeff. d'atténuation du vent	0.42	1:recalcul de Pprime/ 0:pas de recalcul	1.0
Humidité pondérale initiale (kg/kg)	0.21	0: Hyp de neutralité/1:calcul stabilité atmosphère	1.0
Humidité pondérale sol sec (kg/kg)	0.1		

Tableau 3 : liste des paramètres d'entrée de SURATM. En gras les paramètres modifiés

4 RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Tests sur le jeu de données

Les sorties du modèle portent sur les conditions micrométéorologiques (R_n , H , LE , G , le vent, les températures des feuilles et du sol etc.), les résistances, les pressions de vapeur, les concentrations ainsi que toutes les composantes liées au flux de volatilisation (quantité de produit, flux ponctuel et flux cumulé). Nous nous consacrons dans un premier temps aux données micrométéorologiques, températures des feuilles et du sol notamment ainsi que le bilan d'énergie. Ensuite, nous nous consacrerons au flux de volatilisation des pesticides, principalement celui du Chlorothalonil. Enfin, quelques tests de sensibilité seront présentés.

Représentation des températures des feuilles, de l'air et du sol

Au cours de la campagne de mesures, des mesures des données micrométéorologiques, notamment les températures du sol, des feuilles et de l'air ont été réalisées. Leur confrontations aux sorties du modèle permet d'évaluer si le modèle reproduit correctement les conditions micrométéorologiques avant d'envisager de le tester sur des processus plus complexes.

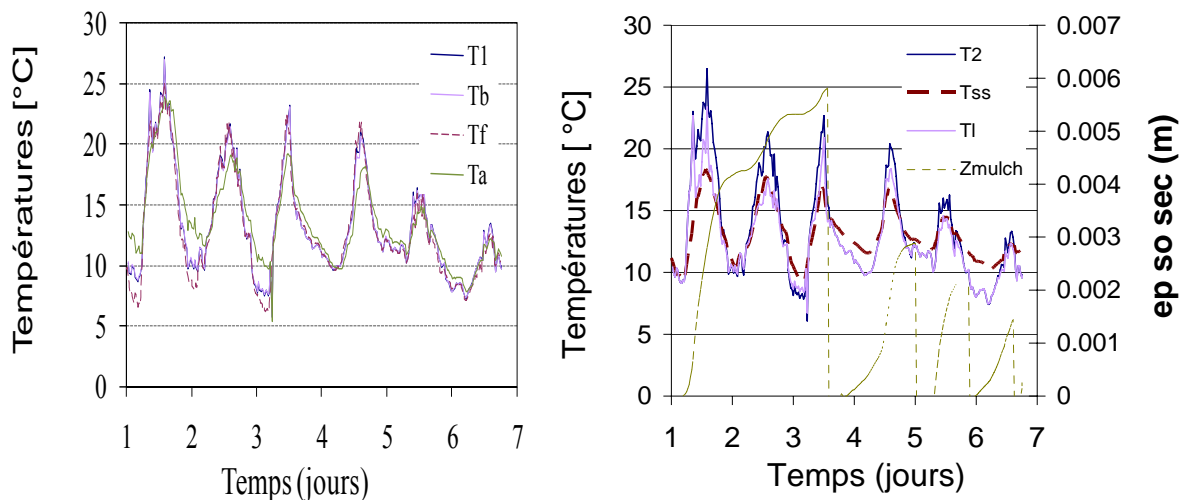


Figure 3 : Comparaison des températures des feuilles et du sol, mesurées et simulées, en fonction du temps. Avec T_f la température des feuille mesurée, T_a la température de l'air, T_l et T_b les températures simulées des feuilles et du couvert. T_{ss} , la température de la surface du sol mesurée, T_2 et T_l les températures de surface du sol et de l'interface sol sec/ humide et Z_{mulch} l'épaisseur de sol sec.

Cette figure montre un bon accord entre la température des feuilles mesurée et les températures simulées des feuilles et du couvert. Une légère différence entre la température des feuilles et la température de l'air peut être notée. Il en est de même pour les températures du sol sec simulé et mesuré avec une surestimation en permanence du modèle (discutée ci-après).

Comparaison des résultats du modèle avec les mesures pour les différentes composantes du bilan d'énergie

La mesure des paramètres du bilan d'énergie permet après confrontation aux simulations de caler les résistances du modèle. Une bonne estimation du bilan d'énergie permet un bon calage des résistances.

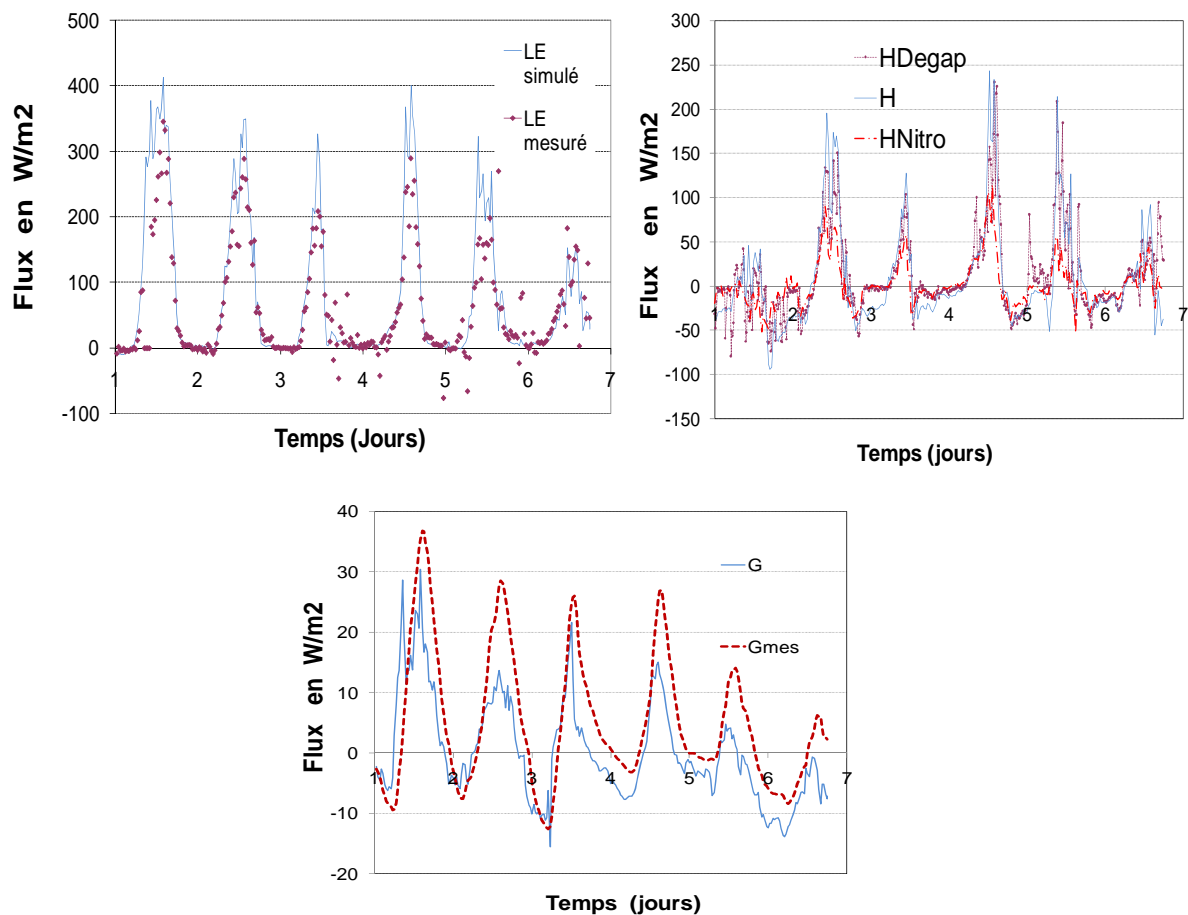


Figure 4: Comparaison des flux de chaleur latente, sensible et du flux de conduction dans le sol, mesurés et simulés, en fonction du temps.

Dans l'ensemble, le flux de chaleur latente est assez bien simulé. On note néanmoins une légère surestimation du modèle, sauf le dernier jour où les valeurs de la mesure sont élevées. En comparant les flux de chaleur sensible mesuré et simulé, on note un assez bon accord modèle/ mesure pour H_{Degap} . Et un écart plus prononcé avec H_{Nitro} . Soulignons qu'il y a eu deux méthodes de mesure du flux de chaleur sensible. Concernant le flux de conduction dans le sol, on observe une sous-estimation du modèle et un léger décalage entre les deux courbes.

Discussion sur le bilan d'énergie

De l'analyse du flux de chaleur latente (Figure 4), il ressort que le modèle simule assez bien l'évaporation des surfaces avec dans l'ensemble une légère surestimation du modèle. Les valeurs élevées du dernier jour peuvent s'expliquer par des précipitations survenues entre le 5^{ème} et le 6^{ème} jour conduisant à un engorgement des surfaces par les eaux de pluie d'où les valeurs très élevées de l'évaporation durant la journée. Le flux de chaleur latente représente l'évaporation de l'eau du sol et de la plante. Cette évaporation qui suit un cycle diurne est importante durant la journée car les plantes transpirent pour lutter contre l'irradiation et la nuit comme la température est plus basse elle est plus faible. De plus on peut également remarquer que les simulations ne sont pas bien reproduites de nuit où les valeurs de l'évaporation sont

négligeables par rapport à la mesure. C'est un problème qui est commun à plusieurs modèles qui ont du mal avec les simulations nocturnes.

Concernant les flux de chaleur sensible (figure 4), le 1^{er} jour notamment, on observe des fluctuations un peu désordonnées avec des valeurs très faibles n'atteignant même pas 50 W/m². Cette faible valeur du flux de chaleur sensible est consécutive à un événement de précipitation antérieur qui a conduit à des valeurs très élevées de l'évaporation (voir figure 4). Entre le 2^{ième} et le 6^{ième} jour le flux varie selon un cycle journalier avec des valeurs maximales en milieu de journée puis redescend, atteignant des valeurs négatives la nuit. Le jour les surfaces se réchauffent on a une propagation de la chaleur cela explique la présence de pics sauf le 1^{er} jour où on a une allure un peu tassée. La nuit le flux de chaleur est négatif car les surfaces retiennent la chaleur pour lutter contre le refroidissement. L'analyse de l'écart entre les mesures est en cours. Rappelons qu'il y a eu deux méthodes de mesure du flux de chaleur sensible. L'une par la méthode des gradients de température (H_{Degap}) et l'autre à l'aide des corrélations turbulentes (H_{Nitro}).

Au regard des résultats obtenus par le modèle sur le flux de conduction dans le sol, la sous-estimation observée peut s'expliquer par une mauvaise évaluation des conductivités thermiques du sol sec et humide où de la température du sol. Le décalage observé et la surestimation de la mesure peuvent être consécutifs aussi à une absence de correction de la mesure.

D'une manière générale, les résultats obtenus sur le bilan d'énergie sont assez satisfaisants. En utilisant l'équation de conservation de l'énergie $R_n - G = H + LE$, on remarque que le bilan d'énergie mesuré n'est pas parfaitement clos. L'explication avancée est l'incertitude possible sur la mesure. Cela semble sans conséquence grave pour les températures des surfaces car les résultats obtenus sont satisfaisants dans l'ensemble, surtout concernant la température des feuilles qui est bien reproduite, sauf la nuit durant les trois premiers jours avec une différence de 1 à 2 °C avec les températures simulées des feuilles et du couvert. La température du couvert calculée par le modèle est proche de celle des feuilles mesurée. Il faut noter que la température des feuilles est différente de celle de l'air de 1 à 2 °C le jour pouvant, atteindre 4°C la nuit les trois premiers jours (voir figure 3).

En ce qui concerne les températures du sol sec simulé et mesuré, on note un écart de plus de 5°C le premier jour. Le modèle surestime en permanence avec une différence très nette, de 3 à 5°C au cours de la journée sauf les deux derniers jours où l'écart est plus réduit (1°C). Les températures la nuit présentent presque les mêmes écarts 1 à 2°C. Cette grandeur qui est directement liée à la conductivité thermique du sol peut avoir un effet sur l'estimation du flux de conduction de chaleur dans le sol. D'où la différence observée entre les flux simulés et mesurés. Il faut noter que T_1 est assez proche de T_{ss} par rapport à T_2 cela peut vouloir dire que la mesure ne s'est pas effectuée complètement à la surface du sol. La représentation du mulch, qui est l'épaisseur de sol sec, le montre bien : Selon le positionnement de l'appareil de mesure (à même le sol ou légèrement enfoncé), une différence de profondeur de l'ordre du millimètre peut entraîner un écart de température de 1 à 2 degrés. Une correction de la mesure pourrait réduire l'écart observé entre modèle et mesure si nous supposons que l'appareil est légèrement enfoncé dans le sol, on gagnerait quelques degrés et on se rapprocherait plus de la simulation.

La représentation des températures des feuilles et du sol montre bien une différence entre la température des surfaces et celle de l'air. Il est important de souligner ce fait car la température est la variable de couplage des modèles de bilan d'énergie et de transfert de polluant. Une bonne estimation de cette grandeur permettra donc d'avoir une approche plus réaliste des processus d'échanges d'eau, de chaleur et de polluant qui sont dépendants de la température des surfaces, confirmant par la même un bon calage des résistances au transfert.

Résultats de la simulation sur le flux de volatilisation du Chlorothalonil

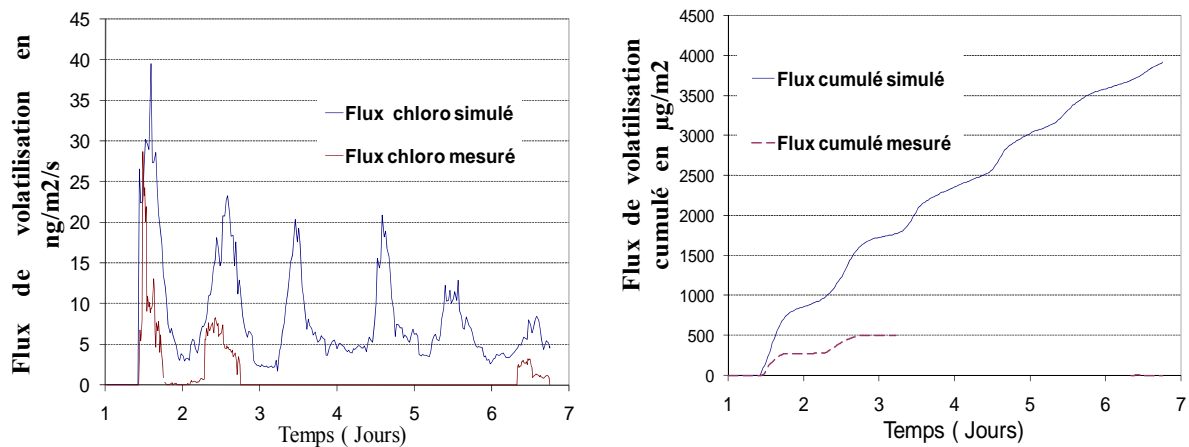


Figure 5 : Comparaison des flux de volatilisation et des flux cumulés, mesurés et simulés, du Chlorothalonil.

La Figure 5 présente les résultats obtenus avec le scénario de référence (résistances de couche limite définies à partir des équations 3 et B). Concernant le flux de volatilisation, on note dans l'ensemble une surestimation du modèle, avec un écart plus important les deux premiers jours par rapport au dernier jour. Le flux de volatilisation mesuré présente un pic juste après l'application puis le flux suit un cycle journalier, avec des valeurs maximales en milieu de journée, et diminue un peu avec le temps. Du 3^e au 5^e jour, il n'y a pas de mesure. Le dernier jour, on mesure encore un faible flux décrit aussi par le modèle. Il faut noter également une dynamique assez proche entre les deux courbes mais avec un léger décalage des pics de volatilisation. A titre indicatif, la valeur du flux cumulé au dernier jour de la première phase de mesure (jour 2.74) était de 499,78 contre 1500 µg/m² pour le modèle. Soit un écart d'un facteur 3, ce qui est non négligeable. Les résultats obtenus nécessitent d'être affinés pour avoir une meilleure représentativité des processus réels.

Résultats obtenus concernant l'évolution du résidu de Chlorothalonil sur les feuilles

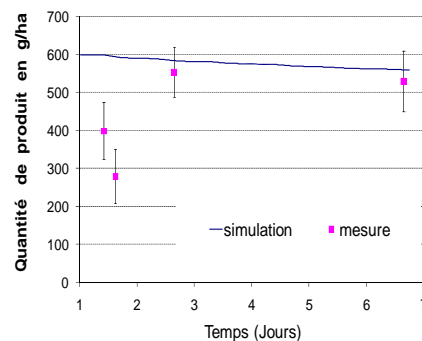


Figure 6 : Evolution du résidu de Chlorothalonil sur les feuilles

Concernant l'évolution de la quantité de Chlorothalonil simulée (scénario de référence), on observe une légère diminution au cours du temps de l'ordre de 10% à la fin de l'expérience, avec une valeur de la quantité de produit résiduelle sur les feuilles estimée autour de 560 g/ha. Cette valeur est assez proche de la valeur mesurée dont la moyenne se situe autour de 530g/ha.

4.2 Tests de sensibilité

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous allons effectuer des tests de sensibilité. Nous testerons successivement le bilan d'énergie sur les résistances de couche limite et dans un deuxième temps, l'influence de ces résistances sur le flux de volatilisation ainsi que l'épaisseur de couche limite, la pression de vapeur saturante et la température.

Influence de l'expression de la résistance de couche limite sur le bilan d'énergie

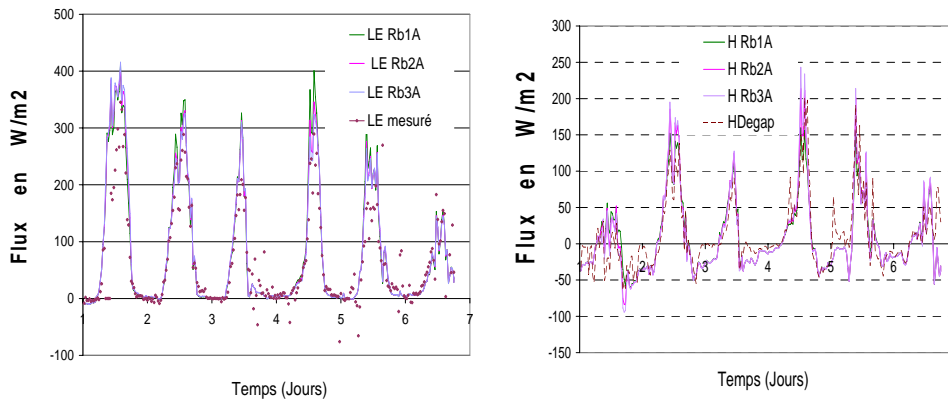


Figure 7: Evolution des flux de chaleur latente et sensible en fonction de l'expression de la résistance de couche limite. Les notations 1, 2 et 3 font référence aux équations 1, 2 et 3 du paragraphe présentant les résistances de couche limite.

En analysant la Figure 7, une légère modification des flux de chaleur latente et sensible peut être notée en fonction de l'expression de la résistance. Globalement ces expressions donnent des résultats assez proches avec une légère surestimation du flux de chaleur latente dans le cas Rb1A, alors que Rb2A et Rb3A sont pratiquement confondus. Par contre en ce qui concerne le flux de chaleur sensible, c'est avec l'expression Rb3A que l'on obtient un plus grand écart. Ceci dit, nous pouvons conclure que l'expression de la résistance de couche limite influence peu les flux de chaleur latente et sensible.

Influence de l'expression de la résistance de couche limite sur la température des feuilles

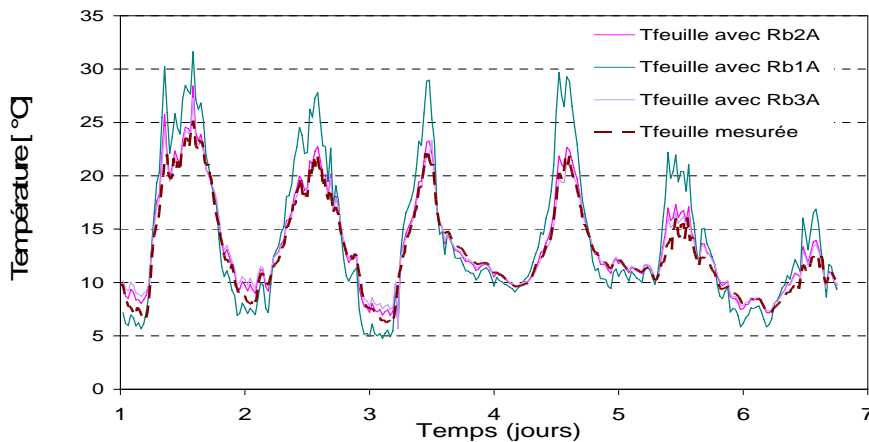


Figure 8 : Evolution de la température des feuilles en fonction de l'expression de la résistance de couche limite. Les symboles Rb1A, Rb2A et Rb3A représentent les expressions des résistances de la couche limite définies dans les équations 1, 2,3 et A.

L'analyse de la Figure 8 montre que l'expression de la résistance de couche limite influence la température des feuilles, avec une surestimation assez importante dans le cas Rb1A alors que Rb2A et Rb3A sont très proches entre elles et avec la mesure.

Influence de l'expression de la résistance de la couche limite sur le flux de volatilisation du Chlorothalonil

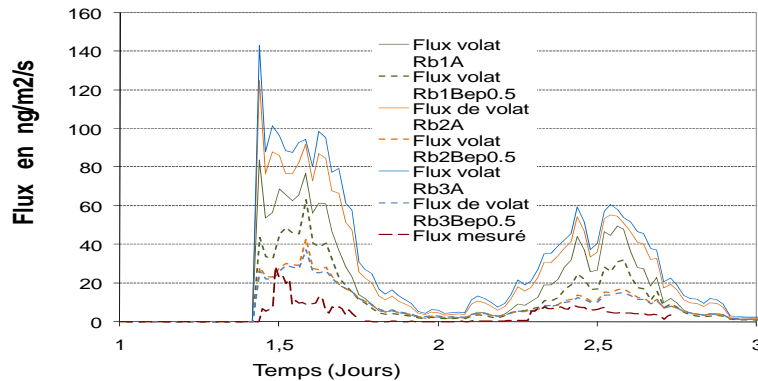


Figure 9 : Evolution du flux de volatilisation du Chlorothalonil en fonction de l'expression de la résistance de la couche limite.

Nous considérons ici l'effet des paramétrisations A et B présentées dans le paragraphe décrivant les résistances de couche limite. Une grande influence de la résistance sur le flux de volatilisation des pesticides est observée, avec une plus grande surestimation dans le cas A. Dans le cas B, les expressions Rb2Bep0.5 et Rb3Bep0.5 sont les plus proches de la mesure. Signalons que la résistance Rb3Bep 0.5 est prise comme référence pour l'ensemble des simulations.

Influence de l'épaisseur de la couche limite sur le flux de volatilisation du Chlorothalonil (dans l'option 3B).

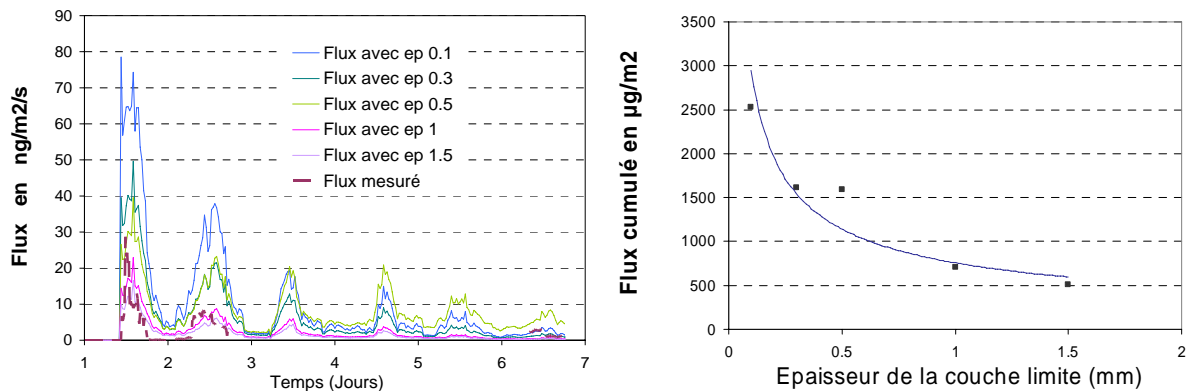


Figure 10: Evolution des flux de volatilisation et flux cumulés du chlorothalonil en fonction de l'épaisseur de la couche limite. « Flux avec ep.01 » désigne un flux obtenu avec une épaisseur de couche limite de 0.1 mm. Même logique pour les autres expressions.

La figure 10 montre que, ainsi qu'attendu, le flux de volatilisation est inversement proportionnel à l'épaisseur de couche limite. Dans cette simulation, le flux mesuré se rapproche le premier jour de la situation où l'épaisseur de cette couche est égal à 0.5mm, ensuite elle est plus proche des situations où elle est comprise entre 1 et 1.5mm. L'épaisseur de référence 0.5mm, a été identifiée par Leistra et al (2004b). Dans cette expérience nous avons considéré que l'épaisseur de la couche limite est constante, les résultats obtenus montrent bien que cette approche est limitée. La prise en compte de l'évolution de l'épaisseur de cette couche avec les conditions météorologiques peut être une hypothèse pour améliorer les résultats obtenus.

Influence de la pression de vapeur saturante sur le flux de volatilisation du Chlorothalonil (scénario de référence)

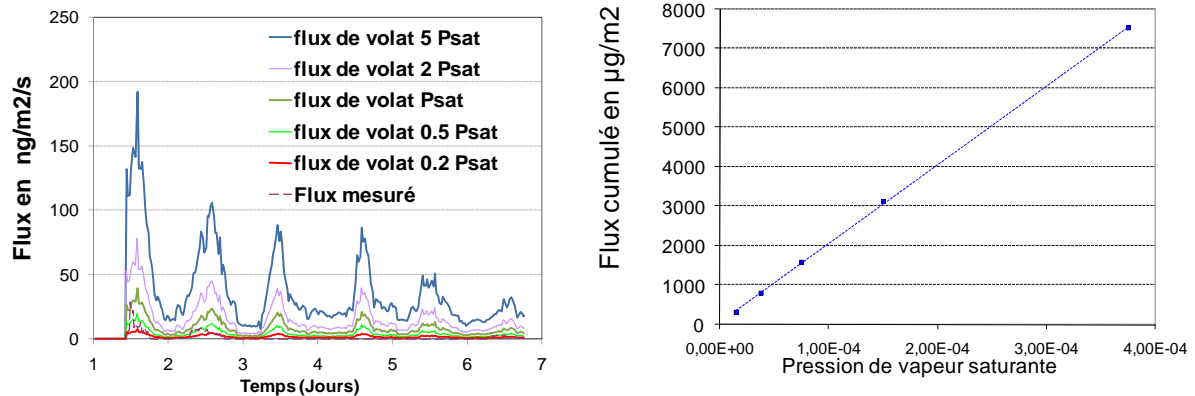


Figure 11 : Evolution du flux de volatilisation et du flux cumulé du Chlorothalonil en fonction de la pression de vapeur saturante

Dans ce graphe, la pression de vapeur est multiplié par différents facteurs (5, 2, 1, 0.5, 0.2) L'augmentation de la pression de vapeur se traduit naturellement par une augmentation du flux de volatilisation. Le premier jour la mesure se rapproche plus de Psat (la référence), durant le reste de l'expérience, la mesure est plus proche des cas où on a 0.2 Psat et 0.5Psat. La pression de vapeur étant dépendante de la température, sa variation est donc prise en compte par le modèle (Equation 7). Donc l'écart entre le modèle et la mesure n'est pas le seul fait de cette pression de vapeur mais peut s'expliquer par l'intervention d'autres facteurs.

Influence de la température et des processus concurrentiels sur le flux de volatilisation du Chlorothalonil (scénario de référence)

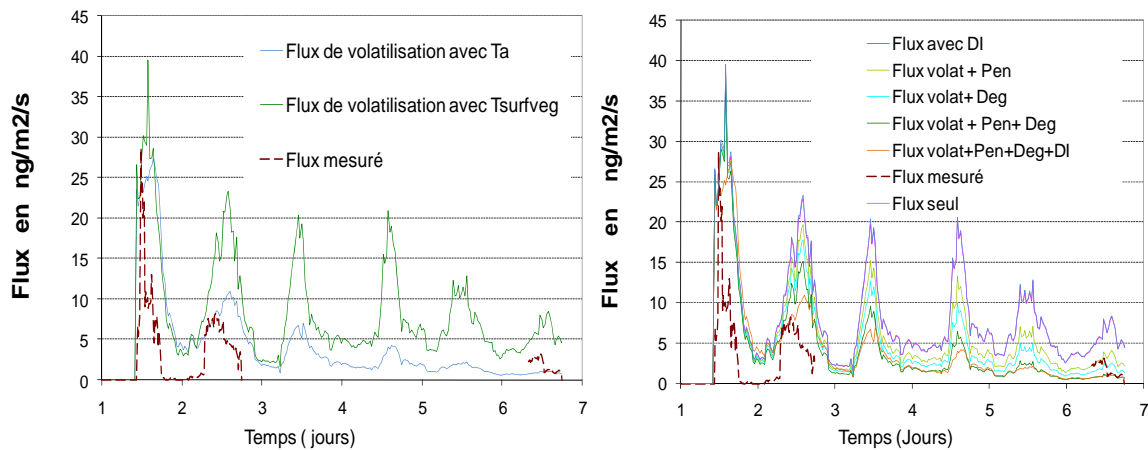


Figure 12 : Evolution du flux de volatilisation du Chlorothalonil en fonction de la température et des processus concurrentiels, pénétration (Pen), dégradation (Deg) et disparition immédiate (DI).

En ordre de grandeur, le flux de volatilisation obtenu en considérant la température de l'air au lieu de la température des feuilles est assez proche de la mesure. Par contre, la dynamique est différente. Cette dynamique est plus cohérente avec celle du flux obtenu à l'aide de la température des feuilles.

En observant la dynamique du flux de volatilisation, on peut voir que le flux mesuré est assez proche du flux prenant en compte la pénétration et la dégradation, le flux de volatilisation mesuré étant la résultante de tous les processus conjugués. Sans ces processus concurrentiels, le modèle surestime largement la mesure. Juste après la pulvérisation, on a un fort taux de volatilisation qui suit un cycle journalier et qui diminue au

cours du temps. A la fin de l'expérience, il reste une certaine quantité de pesticides sur les feuilles qui continue à se volatiliser. Ce qui explique que la volatilisation continue donc tout le pesticide n'a pas été adsorbé ni dégradé.

Test sur la Fenpropidine (scénario de référence)

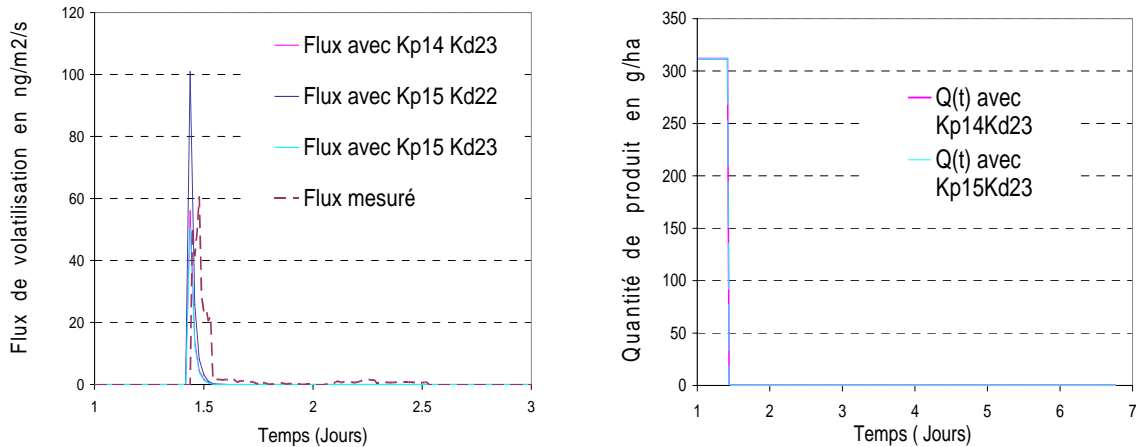


Figure 13: Evolution du flux de volatilisation et des résidus de Fenpropidine sur les feuilles $Q(t)$.

En ce qui concerne le flux de volatilisation de la Fenpropidine (Figure 13), la littérature ne fournit pas de valeurs pour les coefficients de pénétration (κ_{pen}) et de dégradation (κ_{deg}) pour l'équation (9). Nous avons donc réalisé des tests avec différentes valeurs de κ_{pen} et κ_{deg} , afin d'obtenir un flux de volatilisation qui se rapproche sensiblement de la mesure. Afin d'obtenir un ordre de grandeur du flux de volatilisation similaire à celui mesuré, nous avons dû introduire une disparition rapide du produit (pénétration ou dégradation immédiate) que nous supposons avoir lieu dès l'application. Des résultats assez satisfaisants ont été obtenus dans les cas où $\kappa_{pen}=14$, $\kappa_{deg}=23$ et $\kappa_{pen}=15$, $\kappa_{deg}=23$.

Il est cependant difficile de trouver des valeurs de ces coefficients qui permettent à la fois d'obtenir un flux de volatilisation et une évolution des résidus de pesticides sur les feuilles cohérents avec la mesure. Le graphe représentant l'évolution de la quantité de Fenpropidine sur les feuilles, montre une chute rapide de la quantité de produit et son épuisement en moins de 24h. En comparant ces résultats aux résidus de Fenpropidine mesurés sur les feuilles qui se situent autour de 70 g/ha, on constate que les résultats du modèle ne reflètent pas les processus réels. Ainsi, l'étude de l'influence réelle de chaque processus, pénétration et dégradation, mérite d'être approfondie.

5 Conclusion

Après analyse des différents résultats obtenus, nous pouvons conclure que le modèle décrit assez bien le microclimat dans le couvert. Les facteurs tels que, la pression de vapeur, la résistance et l'épaisseur de la couche limite laminaire jouent un rôle important sur le flux de volatilisation et indirectement la température des surfaces de feuilles. La substitution de la température des feuilles par celle de l'air dans les simulations amène une modification de la dynamique et de l'ordre de grandeur du flux de volatilisation. Ce facteur « température de surface » est donc très important pour une bonne description du flux de volatilisation.

Par ailleurs, il faut également noter l'intégration simplifiée des processus compétitifs (dégradation, pénétration du produit) qui interviennent et modifient l'évolution temporelle et l'estimation du flux échangé depuis la surface de plante vers l'atmosphère. Une meilleure description des processus concurrentiels à la volatilisation améliorera l'estimation de ce flux d'échange plante-atmosphère. Cependant, pour ce travail préliminaire, nous n'avons tenu compte que des processus au niveau de la plante sans réellement développer avec finesse les processus compétitifs « dégradation et pénétration ».

En perspectives générales, nous souhaiterions donc améliorer la description des processus compétitifs (pénétration et dégradation) et leur évolution dans le temps, intégrer les échanges avec le sol, approfondir l'analyse des résistances de couche limite car l'option B est limitée dans le temps, pour prendre en compte la variation d'épaisseur de couche limite. L'étude effectuée sur le Chlorothalonil est encourageante mais nécessite d'être approfondie, par contre les tests sur la Fenpropidine sont peu concluants. Néanmoins, l'usage de la modélisation est nécessaire pour améliorer la compréhension du processus de volatilisation à partir de la plante : l'intérêt de ce travail est de connaître les facteurs les plus sensibles pour ensuite établir les facteurs sur lesquels jouer pour réduire la concentration des pesticides dans l'air, par exemple en réduisant la volatilité des composés et en favorisant l'adsorption.

Concrètement, pour la prochaine année, nous souhaiterions travailler sur les points suivants :

- la comparaison entre les modèles PEARL et SURFATM de façon à mieux identifier les facteurs clés de la volatilisation depuis les surfaces de feuilles. Le jeu de données DEGAP et/ou d'autres jeux de données pourront servir de base pour la comparaison ; la comparaison modèle-mesures devrait permettre de faire ressortir les points de divergence et de convergence entre les modèles et ainsi d'identifier les facteurs et processus de modulation des flux et aussi de s'accorder sur les points de recherche à mieux cerner,
- l'intégration des échanges depuis le sol pour bien évaluer l'importance de cette source de volatilisation
- l'analyse de la possibilité d'une intégration sous un angle plus mécaniste des processus concurrentiels « dégradation » et « pénétration du produit » au niveau de la cuticule.

Ces trois points seront les priorités de l'année 2009 de façon à avancer sur le sujet de la volatilisation des pesticides après la phase d'application aux champs de manière **1-** à établir une approche consensuelle et solide sur les mécanismes majeurs à prendre en compte et **2-** à construire un modèle simple et mécaniste, adapté à une intégration dans d'autres modèles de plus grande échelle.

6 Références bibliographiques

- Aubertot, J.N., J.M. Barbier, A. Carpentier, J.J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini, and M. Voltz. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise Scientifique Collective INRA/CEMAGREF (2005).
- Bedos C., Barriuso E., Calvet R., Cellier P., Gabrielle B. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie* 22, 21-33 (2002).
- Bedos C., Cellier P., Gabrielle B. Modélisation de la volatilisation des pesticides. Actes du 35^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides. 2005, Marne la Vallée (77), 6p.
- Bedos C., Loubet B., Sellegri K., Bonicelli B., Briand O., Pichon J.M., Laj P., Ruelle B., Gil Y., Brun J.M., Vallet A., Sinfort C., Durand B., Rousseau-Djabri M.F., Deschamps M., Flura D., Barriuso E., Cellier P. Projet Innovant DEGAP: dépôts par dérive et voie gazeuse des pesticides. Etude des voies de contamination en proximité des zones d'application pendant et après l'application. Rapport du projet innovant du Département Environnement et Agronomie 2007, 25p.
- Choudhury B.J. and J.L. Monteith. A four-layer model for the heat budget of homogeneous land surfaces. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 114, 373-398 (1988).
- Flechar, C.R. Turbulent exchange of ammonia above vegetation, Thèse, University of Nottingham. 2000, Nottingham, 42p.
- Gouzy, A., and R. Farret. Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien: approche par hiérarchisation. Synthèse du comité de pilotage N°INERIS-DRC-MECO-CGR-143/2005-AGo. Ineris.
- Guigon-Moreau E. Transfert des pesticides vers les eaux superficielles et l'atmosphère : caractérisation et modélisation sur le bassin versant de la Vesle. Thèse, Université Pierre et Marie Curie. 2006, Paris, 227 p.
- Guyot, G. Climatologie de l'environnement. De la plante aux écosystèmes, 1997, Paris, 505p.

- Jury W. A., Spencer W. F., Farmer W. J., Behaviour assessment model for trace organics in soil: I. Model description, *J. Environ. Qual.* 12 (1983) 558-564.
- Leistra M. and Wolters A. Computations on the volatilisation of the fungicide Fenpropimorph from plants in a wind tunnel. *Water, Air, and Soil Pollutions* 157: 133-148, 2004.
- Leistra M., Smelt H. J., and Van den Berg F. Measured and computed volatilisation of the fungicide fenpropimorph from a sugar beet crop. *Pest Manag Sci* 1526-498/2004.
- Leistra M., Wolters A. and Van den Berg F., Volatilisation and competing processes computed for a pesticide applied to plants in wind tunnel system. *Pest Management Science* 64: 669-675 (2008).
- Loubet, B. Modélisation du dépôt sec d'ammoniac atmosphérique à proximité des sources, Thèse, Université Paul Sabatier, 2000, Toulouse, 84-86.
- Milford C., Theobald M.R., Nemitz E., Sutton M. Dynamics of ammonia exchange in response to cutting and fertilising in an intensively-managed grassland. In *Air-Surface Exchange of Gases and Particules.* (Fowler D., Pitacairn C.E.R., Erisman J-W Eds). Kluwer Academic Publishers (2001).
- Nemitz, E. et al. Resistance modelling of ammonia exchange over oilseed rape. *Atmospheric Environment* (1998).
- Personne E., Loubet B., Herrmann B., Mattsson M.E., Schjoerring J. K., Nemitz E., Sutton M. A., and Cellier P. SURFATM-NH₃: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. *Biogeosciences Discuss.*, 6, 71-114, 2009. www.biogeosciences-discuss.net/6/71/2009/
- Scholtz M.T., Voldner E., McMillan A.C., Van Heyst B. J. A pesticide emission model (PEM) Part I: model development. *Atmospheric Environment* 36 (2002a) 5005-5013.
- Scholtz M.T., Voldner E., McMillan A.C., Van Heyst B. J. A pesticide emission model (PEM) Part II: model evaluation. *Atmospheric Environment* 36 (2002b) 5015-5024.
- Sutton M.A., Fowler D. A model for inferring bi-directional fluxes of ammonia over plant canopies. In : *Proceedings of the WMO Conference on the measurement and modelling of atmospheric composition changes including Pollution transport.* Sofia, Bulgaria. October '8 1993. WMO/GAW 91. WMO, Geneva pp 179-182.
- Sutton, A.A., Loubet, B., Milford, C., and Cellier, P. 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*, 106(D20): 24,183-24,195 (2001).
- Union des Industries pour la protection des plantes (UIPP). Les phytopharmaceutiques, la santé et l'environnement. Archives du 05 au 11 Juillet 2008
- Vanclouster M. et al. Effective approaches for assessing the predicted environmental concentrations of pesticides : a proposal supporting the harmonised registration of pesticides in Europe APECOP. QLK4-CT-1999-01238 (2003).
- Van Den Berg F., Kubiak R., Benjey W.G., Majewski M.S., Yates S.R., Reeves G.L., Smelt J.H., Van der Linden A.M.A. "Emission of the pesticides into the air." *Water Air and Soil Pollution* 115: 195-218 (1999).
- Van den Berg F., Bedos C., Leistra M. Volatilization of pesticides computed with the PEARL model for different initial distributions within the crop canopy. *Aspects of applied Biology*, 131-138, 2008.
- Willis G.H, McDowell L.L.- Pesticide persistence on foliage. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 100, 23-73 (1987).

Site web

<http://www-egc.grignon.inra.fr> (Présentation de l'unité)

<http://www.ifen.fr> (Air/pollution de l'air/ les pesticides dans l'atmosphère)

Annexes

Symboles	Signification	Unités
α_u	Coefficient d'atténuation de la vitesse du vent	[-]
d	Hauteur de déplacement	[m]
D_{H2O}	Diffusivité du pesticide dans l'eau	[m ² /s]
D_p	Diffusivité du pesticide dans l'air	[m ² /s]
e	Pression de vapeur	[Pa]
e^*	Pression de vapeur saturante	[Pa]
F	Flux de volatilisation	[ng/m ² /s]
h_c	Hauteur du couvert	[m]
LAI	Indice foliaire	[m ² /m ²]
R	Constante de gaz rares	[J/mol/K]
R_a	Résistance aérodynamique	[s/m]
R_{bc}	Résistance de couche limite du couvert	[s/m]
R_{bf}	Résistance de couche limite de la feuille	[s/m]
R_{wf}	Résistance cuticulaire	[s/m]
T	Température	[°C]
u	Vitesse du vent	[m/s]
u_o^*	Vitesse de frottement	[m/s]
ν_a	Viscosité de l'air	[m ² /s]
w	Caractéristique de la largeur des feuilles.	[m]
χ	Concentration	[µg/m ³]
z	Hauteur de référence	[m]
z_o	Rugosité de la surface	[m]