



HAL
open science

Qualité de l'air et pesticides : du déterminisme des émissions à leur contribution à l'exposition des populations et des écosystèmes

Carole Bedos

► **To cite this version:**

Carole Bedos. Qualité de l'air et pesticides : du déterminisme des émissions à leur contribution à l'exposition des populations et des écosystèmes. Sciences de l'environnement. Sorbonne Université, 2023. tel-04168792

HAL Id: tel-04168792

<https://hal.inrae.fr/tel-04168792>

Submitted on 22 Jul 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Qualité de l'air et pesticides : du déterminisme des émissions à leur contribution à l'exposition des populations et des écosystèmes

Carole Bedos

UMR INRAE/AgroParisTech Ecosys

Écologie fonctionnelle et écotoxicologie des Agroécosystèmes



Habilitation à Diriger des Recherches

Paris Sorbonne Université

Soutenu le 30 juin 2023

Composition du jury

Cécile CHEVRIER	DR, INSERM, UMR IRSET, Rennes	Rapporteure
Laurence ROUIL	Directrice de la stratégie, de la politique scientifique et de la communication, INERIS, Verneuil-en-Halatte	Rapporteure
Carole SINFORT	PR, Directrice Institut Agro, Montpellier	Rapporteure
Yves BRUNET	DR, INRAE, UMR ISPA, Bordeaux	Examineur
Thierry CAQUET	DR, INRAE, Direction Scientifique Environnement, Paris	Examineur
Jean-Marie MOUCHEL	PR, Sorbonne Université, UMR METIS, Paris	Examineur
Jean-Luc VOLATIER	Adjoint au directeur de l'évaluation des risques, ANSES, Maisons-Alfort	Invité

« Pour approfondir la médecine, il faut considérer d'abord les saisons, connaître la qualité des eaux, des vents, étudier les divers états du sol et le genre de vie des habitants »

Hippocrate (500 av J.-C.), traité « Airs, eaux, lieux »

« Chacun a le droit de vivre dans un environnement équilibré et respectueux de la santé »

(Article 1er de la Charte de l'Environnement, 2004)

Résumé

Les activités de recherche présentées dans ce document s'inscrivent dans la problématique générale de la contamination de l'atmosphère par les pesticides utilisés en agriculture, les produits phytopharmaceutiques (PPP), dont les usages peinent à diminuer. Or, leur utilisation génère une contamination de l'ensemble des compartiments environnementaux dont l'atmosphère via des transferts pendant l'application par dérive des gouttelettes de pulvérisation et en post-application par volatilisation depuis la surface traitée. Ces deux voies de transfert peuvent être du même ordre de grandeur selon les composés et leur durée de volatilisation. L'objectif général des travaux porte sur la compréhension du déterminisme de la volatilisation des pesticides depuis la surface traitée (via une approche complémentaire : expérimentation de laboratoire et de terrain / modélisation), l'évaluation de sa contribution à l'exposition des populations et des écosystèmes via l'atmosphère et l'identification de mesures de gestion appropriées pour protéger les populations et les écosystèmes.

Les jeux de données acquis en conditions réelles pour des applications sur sol nu et sur couvert végétal en grandes cultures ou récemment en vigne illustrent des gammes de flux de volatilisation et des dynamiques différentes selon les composés et les conditions. Un suivi sur des durées suffisamment longues est nécessaire pour expliquer la contamination de l'atmosphère. Ont également été développés des dispositifs de laboratoire originaux pour générer des paramétrisations empiriques concernant les interactions composés / feuilles et valider la paramétrisation du dépôt gazeux sur les eaux de surface. Le modèle de volatilisation Volt'Air-Veg proposé permet de reproduire les observations. Toutefois, certaines études complémentaires restent à mener pour mieux comprendre les interactions des composés avec la surface (feuilles ou résidus de cultures), ainsi que sur un sol nu en conditions d'assèchement. Un verrou majeur subsiste quant à l'effet de la formulation sur les interactions des composés avec les feuilles. Ainsi, au vu de la complexité du déterminisme du processus de volatilisation et des incertitudes actuelles, les leviers pour limiter la volatilisation restent difficiles à identifier de manière générique.

L'étude de l'exposition des écosystèmes ou des populations mobilise le modèle Volt'Air-Veg pour prédire les émissions par volatilisation et une gamme d'outils de dispersion atmosphérique pour prédire les champs de concentrations atmosphériques et les dépôts secs, outils mis en œuvre grâce à plusieurs collaborations. À l'échelle locale, des abaques de dépôts secs sur des surfaces aquatiques ont été générées, dont les atouts par rapport au modèle empirique actuellement proposé en réglementation sont discutés. À l'échelle territoriale, l'outil MIPP, sur lequel des modules de Volt'Air-Veg ont été portés, prend en compte les transferts latéraux au sein d'un territoire via les transferts hydrologiques et atmosphériques. Cet outil est adapté à l'analyse de la contribution des différentes voies de transfert à l'exposition des écosystèmes et des riverains au sein d'un bassin versant et à l'identification des mesures de gestion au sein du territoire. Aux échelles régionales et nationale - échelles auxquelles l'exposition de la population générale peut être évaluée - les prédictions du modèle de chimie-transport CHIMERE adapté aux pesticides avec une description de l'émission par volatilisation depuis le couvert végétal inspirée de celle de Volt'Air-Veg, ont montré un bon accord avec les mesures réalisées par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air. Des tests sur une plus large gamme de situations seraient à présent nécessaires.

Les perspectives de ce travail vont porter à court terme sur la mobilisation des différents outils développés pour analyser les contributions relatives de la dérive de pulvérisation et de la volatilisation à la contamination de l'atmosphère, l'exposition des riverains et des écosystèmes, et ce, afin d'identifier les mesures de gestion appropriées. Il s'agira ensuite de participer à une meilleure caractérisation de l'exposition des populations et des écosystèmes par la voie atmosphérique, afin d'en évaluer la contribution par rapport aux autres voies d'exposition. Pour ce faire, une approche intégrative est nécessaire pour parcourir la chaîne Pratiques – Contamination – Exposition – Impacts, les outils développés constituant des briques élémentaires de la relation Pratiques agricoles – Contamination du milieu. Cela doit s'accompagner d'une évaluation approfondie des domaines de validité des outils développés. Cet axe de recherche s'intègre dans le cadre du concept de santé globale et reposera sur un réseau de collaborations élargi afin d'aborder l'intégralité de la chaîne depuis les pratiques aux Impacts (expologues, épidémiologistes, toxicologues, ...).

Mots clefs :

Produits phytopharmaceutiques, atmosphère, volatilisation, mesure, modélisation, exposition

Abstract

The research activities presented in this document are part of the general topic of the contamination of the atmospheric compartment by pesticides used in agriculture, the use of which is difficult to reduce. Their use results in a contamination of all environmental compartments, including the atmosphere, by transfers during application by droplet spray drift and in post-application by volatilization from the treated surface. These two transfer routes can be of the same order of magnitude depending on the compounds and their volatilization duration. The main objective of this work is to understand the determinism of pesticide volatilization from the treated surface (via a complementary approach: laboratory and field experiments/modelling), to assess its contribution to the exposure of populations and ecosystems via the atmosphere and to identify appropriate management measures to protect populations and ecosystems.

Datasets collected under real conditions for applications on bare soil and on plant cover in arable crops and recently in vineyards illustrate ranges of volatilization fluxes and different dynamics depending on the compounds and conditions. To explain atmospheric contamination, a need for monitoring over sufficiently long periods has been identified. Original laboratory devices were also developed to generate empirical parameterisations of compound/leaf interactions or to validate the parameterisation of gas deposition on a water surface. The proposed Volt'Air-Veg volatilization model reproduces the observations. However, further studies are still needed to better understand the interactions of the compounds with the surface (leaves or crop residues), as well as on bare soil under drying conditions. The effect of the formulation on the interactions of the compounds with the leaves is still a major issue. Thus, in view of the complexity of the determinism of the volatilisation process and the current uncertainties, it remains difficult to identify levers to limit volatilization in a generic way.

To study the exposure of ecosystems or populations, the Volt'Air-Veg model is used to predict emissions by volatilization together with a range of atmospheric dispersion tools to predict atmospheric concentration fields and dry deposition, thanks to several collaborations. At the local scale, dry deposition charts on aquatic surfaces were generated, and their advantages compared to the empirical model currently proposed in the regulation procedure are discussed. At the territorial scale, the MIPP tool, on which Volt'Air-Veg modules have been implemented, takes into account lateral transfers within a territory via both hydrological and atmospheric transfers. This will enable to analyze the contribution of the various transfer routes to the exposure of ecosystems and residents within a catchment area and to identify management measures at the landscape scale. The prediction of the CHIMERE chemistry-transport model adapted to pesticides, whose description of the emission by volatilization from the plant cover was inspired by the approach implemented in Volt'Air-Veg, showed a good agreement with the measurements carried out by the AASQA. Tests on a wider range of situations would now be necessary.

The perspectives of this work will focus in the short term on mobilisation of the various tools developed to analyse the relative contributions of spray drift and volatilisation to atmospheric contamination and the exposure of local residents and ecosystems, in order to identify appropriate management measures. Then, the objective is to participate in a better characterisation of the exposure of populations and ecosystems via the atmospheric route, in order to evaluate its contribution in relation to the other exposure routes. To do this, an integrative approach is required to cover the chain of Practices - Contamination - Exposure - Impacts, given that the tools developed constitute the elementary building blocks of the relationship between Agricultural practices and Environmental Contamination. This must be accompanied by an in-depth evaluation of the domain of validity of the tools developed. This line of research is part of the global health concept and will be based on an extended network of collaborations in order to address the whole chain from practices to impacts (expologists, epidemiologists, toxicologists, etc.).

Key words

Pesticides, atmosphere, volatilisation, measurements, modelling, exposition

Table des matières

Résumé	5
Abstract	6
Liste des figures et Tableaux	9
Glossaire	11
Remerciements	13
1. Introduction	15
1.1. Contexte.....	15
1.1.1. Une contamination de l’atmosphère source d’exposition des populations et des écosystèmes...	16
1.1.2. Mécanismes en jeu : focus sur les émissions vers l’atmosphère et les outils disponibles	23
1.2. Objectifs de mes recherches	26
1.3. Plan du rapport	27
2. Bilan des activités : Matériels et Méthodes	29
2.1. Modélisation.....	29
2.1.1. Modèles d’émission par volatilisation à l’échelle parcellaire	29
2.1.2. Modèles de dispersion atmosphérique de la fraction de composé volatilisée	33
2.2. Expérimentation : divers outils à diverses échelles	39
2.2.1. Un préalable : la quantification des concentrations en pesticides dans l’air (et dans l’eau).....	39
2.2.2. Acquisition de jeux de données de flux de volatilisation	41
3. Bilan des activités : Principaux résultats	47
3.1. Étude des processus d’émission, de dépôt gazeux.....	47
3.1.1. La volatilisation des pesticides à l’échelle parcellaire	47
3.1.2. Discussion relative au potentiel de volatilisation des pesticides	58
3.1.3. Dépôt gazeux sur des surfaces aquatiques	63
3.2. Intégration à des échelles supra-parcellaires	67
3.2.1. Échelle locale : Émission monosource par volatilisation et dépôt gazeux	67
3.2.2. Échelle du paysage et échelle régionale, multi-sources.....	70
3.2.3. Discussion relative aux échelles supra-parcellaires.....	73
3.3. Collaborations, expertise, enseignement	76
3.3.1. Collaborations.....	76
3.3.2. Activités d’expertise et d’animation scientifique	77
3.3.3. Contribution à l’enseignement.....	80
4. Projet et perspectives : vers l’évaluation de l’exposition environnementale via l’atmosphère	81
4.1. Comment améliorer la prise en compte des expositions aux PPP par voie atmosphérique et leurs impacts ?	83
4.1.1. Spatialisation des flux et des concentrations atmosphériques des PPP : cartographie des expositions.....	84
4.1.2. Prise en compte de la caractérisation de l’exposition externe dans des études épidémiologiques	86
4.1.3. Des défis à relever	88

4.2. Quels besoins en termes d’approfondissement des connaissances sur la contamination du milieu ?	89
4.2.1. Élargir les conditions d’évaluation des outils développés pour élargir leur domaine d’application	89
4.2.2. Lever des verrous, relever des challenges, identifier des leviers de gestion	91
4.3. En conclusion...	93
5. Références	95
Annexe 1 : Listes des principaux projets, étudiants encadrés	105
Annexes 2 : Liste des outils disponibles pour prédire les émissions de phytopharmaceutiques vers l’atmosphère	107
Annexe 3 : Curriculum Vitae	109
Annexe 4: Sélection de cinq articles	111

Liste des figures et Tableaux

Figure 1: Processus impliqués dans le devenir d'un pesticide dans l'environnement conditionnant sa disponibilité et par conséquent son efficacité phytosanitaire et la manifestation de son caractère polluant (Barriuso et al., 1996).....	15
Figure 2 : Cumul hebdomadaire moyen des concentrations mesurées par les AASQA entre 2012-2015 – sites de fond (ng/m ³) toutes substances confondues (Marlière, 2018).....	17
Figure 3 : Impacts de l'ammoniac et des produits phytopharmaceutiques d'origine agricole sur les écosystèmes naturels (Castell et al., 2019).....	22
Figure 4: Voies de transferts vers l'atmosphère et devenir dans l'atmosphère	23
Figure 5 : Facteurs influençant (haut) la dérive et (bas) la volatilisation d'après (Bedos et al., 2002b).....	24
Figure 6: Évolution annuelle depuis 1970 du nombre de jeux de données dans la littérature portant sur la mesure de la volatilisation au champ et de la dérive (haut) et nombre de jeux de données portant sur la volatilisation au champ par composé (bas).....	25
Figure 7 : Structuration des activités de recherche et plan du rapport.....	27
Figure 8 : Schéma illustrant la répartition des résidus de pesticides sur la feuille et les processus associés...	32
Figure 9 : Schéma de l'organisation des simulations avec CHIMERE Pesticides (Couvidat et al., 2022).....	37
Figure 10 : Schéma du dispositif de laboratoire développé pour étudier la volatilisation et les processus de pénétration, adsorption sur des feuilles (Lichiheb et al., 2015).....	42
Figure 11 : Schéma de fonctionnement (O. Fanucci) et photo du système de laboratoire développé pour mesurer la volatilisation ET le dépôt gazeux sur l'eau de sept substances actives.....	44
Figure 12 : (a) profils de concentrations (ng m ⁻³) en trifluraline aux dessus d'une parcelle traitée (sol nu) pour plusieurs périodes de prélèvement (b) flux de volatilisation (ng m ⁻² s ⁻¹) mesuré au champ de la trifluraline (sol nu) ; (c) et (d) flux de volatilisation (ng m ⁻² s ⁻¹) mesurés au champ de chlorothalonil et fenpropidine (blé) ; (e) flux de volatilisation de S-métolachlore (ng m ⁻² s ⁻¹) mesurés au champ (sol nu) et en tunnels de ventilation (sol nu et résidus de cultures).....	48
Figure 13 : Flux de volatilisation de la trifluraline (a) cumulés, observés dans 3 tunnels dans les mêmes conditions d'humidité (Bedos et al., 2002c) et (b) en fonction du temps, observés dans 3 tunnels différenciés par le contenu en eau du sol initial, comparaison avec la moyenne des flux observés lors de l'expérimentation en conditions semblables pour les 3 tunnels (Cellier et al., 2004).....	51
Figure 14 : Modélisation du flux de volatilisation depuis un sol nu avec prise en compte de l'adsorption en conditions sèches (simulations Ads_pest et Ads_pest_opti avec pour Ads_pest_opti, une calibration sur SSA _{max} et K _H) ou sans (control). Les triangles représentent les flux mesurés (Garcia et al., 2014). (haut) Scénario au champ, (bas) scénario en tunnel de ventilation.....	53
Figure 15 : Cinétique de distribution des fongicides (exprimée en % du TAR, radioactivité totale appliquée) entre les différentes fractions pour (a) le chlorothalonil formulé (b) l'époxiconazole formulé et (c) l'époxiconazole pur. Les barres d'erreur représentent les écart types basés sur trois réplicats (i.e. trois réacteurs).	54
Figure 16 : Flux simulés avec le modèle SurfAtm-Pesticides pour le chlorothalonil dont le flux de volatilisation a été mesuré en France en 2006 après une application sur blé (a) et pour le parathion dont le flux de volatilisation a été mesuré aux Pays-Bas en 1993 après une application sur pomme de terre (b).	56
Figure 17 : Mesure de l'interception du chlorothalonil et de la fenpropidine appliqués sur du blé (Bedos et al., 2010).	57
Figure 18 : (gauche) Dépôt sur l'eau exprimé en pourcentage de la dose apportée mesurée en fonction de la fraction volatilisée exprimée en pourcentage de la dose apportée mesurée ;(droite) Rapport Émission/dépôt en fonction de la constante de Henry K _H (EPA, à 25°C) avec une proposition de régression linéaire.....	64
Figure 19 : Dépôt gazeux de pesticides en fonction de leur indicateur de volatilisation effective E _{eff} dans le cas (a) d'un étang avec trois largeurs de champ traitée (100, 300 et 500m) et (b) d'un cours d'eau avec trois tailles de zone tampon (5, 20 et 50m) dans le cas d'un champ traitée de 100m et aucun dépôt dans la zone tampon (R _{surf} = ∞). Lignes horizontales : dérive sédimentaire, exprimées en dérive cumulée jusqu'à 50 m dans la partie (a), et à chaque distance dans la partie (b).	67
Figure 20 : courbes de dépôt gazeux sur des eaux de surfaces d'après (FOCUS, 2008)	69
Figure 21 : Concentrations simulées dans l'air, le sol et les flux de percolation à 1 m à t = 21 h sur une surface composée de 15 parcelles grâce à l'outil MIPP (Voltz et al., 2019), pour une application à 12h.....	70

Figure 22 : (gauche) Flux cumulé de volatilisation simulé par CHIMERE et Volt’Air-Veg avec une comparaison aux mesures de Bedos et al. (2017) et (droite) Température de surface du sol pour CHIMERE (provenant des données ECMWF) et Volt’Air-Veg avec une comparaison aux mesures de Bedos et al. (2017).....	71
Figure 23 : Volatilisation journalières calculées sur PACA (en kg/jour) avec CHIMERE-Pesticides (sans la contribution de la dérive) et avec Volt’Air-Veg ; (gauche) S-métolachlore et (droite) folpel	72
Figure 24 : Cartes des quantités volatilisées (en g/ha) par hectare de cultures utilisant des pesticides pour le S-métolachlore entre le 15 avril et le 1er juillet 2014. (gauche) CHIMERE Pesticides (droite) Volt’Air-Veg.....	72
Figure 25 : Concentrations moyennes simulées sur PACA par CHIMERE (en ng/m ³) de S-métolachlore (à gauche) et de folpel (à droite) pendant les périodes d’application. La croix, les losanges, les triangles et les cercles représentent la localisation des sites de stations de Cavaillon, Avignon, Port-de-Bouc et Toulon (d’après (Couvidat et al., 2022)).	73
Figure 26 : Schéma reliant les pratiques aux effets de santé en lien avec le système alimentaire (École chercheur exposome chimique INRAE 2022)	82

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Principales caractéristiques des modèles.....	35
Tableau 2 : Synthèse des données de flux cumulés obtenus lors des expérimentations au champ (les propriétés physico-chimiques sont extraites de la BD PPDB, entre parenthèse : valeurs choisies selon mesure ou BD Sph’Air) * interdites en France à présent § (Alletto et al., 2013) §§(Aslam et al., 2013).....	49
Tableau 3 : Leviers d’action pour limiter les pertes vers l’atmosphère en post-application (d’après (Guiral et al., 2016)).....	63
Tableau A 1 : Liste des principaux projets	105
Tableau A 2 : Liste des encadrements doctorants et post-doctorants	106
Tableau A 3 : liste des outils disponibles pour prédire les émissions de phytopharmaceutiques vers l’atmosphère (Guiral et al., 2016)	107

Glossaire

AASQA	Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l’Air
ACTA	Association de Coordination Technique Agricole
ADEME	Agence de l’Environnement et de la Maîtrise de l’Energie
ANAAE	ANalysis and Experimentation on Ecosystems
ANSES	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l’alimentation, de l’environnement et du travail
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level – Niveau acceptable d’exposition des opérateurs
APCA	Assemblée Permanente des Chambres d’Agriculture
BNVD	Banque Nationale des Ventes des produits phytosanitaires par les Distributeurs agréés
CEMAGREF	Centre d’Etude du Machinisme Agricole et du Génie Rural des Eaux et Forêts
CMR	Cancérogène Mutagène Reprotoxique
CNEP	Campagne Nationale Exploratoire des Pesticides
CORPEN	Comité d’Orientation pour des Pratiques agricoles respectueuses de l’ENvironnement
COV	Composés Organiques Volatils
DJA	Dose Journalière Acceptable
DROM	Départements et Régions d’Outre-mer
DT/CPG/SM	Désorption thermique / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse
EEA	European Environment Agency
EFSA	European Food Safety Authority - Autorité européenne de sécurité des aliments
EHESP	Ecole des Hautes Études en Santé Publique
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EPA	Environmental Protection Agency
FOCUS Air	Forum for the Coordination of pesticide fate models and their Use Air
GT	Groupe de Travail
INERIS	Institut national de l’environnement industriel et des risques
INRAE	Institut national de recherche pour l’agriculture, l’alimentation et l’environnement
INSERM	Institut national de la santé et de la recherche médicale
LCSQA	Laboratoire Centrale de Surveillance de la Qualité de l’air
LD	Limite de Détection
LQ	Limite de Quantification
NOAEL/C	No Observed Adverse Effect Level/Concentration - Dose/concentration maximale n’entraînant pas d’effet néfaste observé
MP SYALSA	Métaprogramme SYstèmes ALimentaires et Santé humAine
ONG	Organisation Non Gouvernementale
ORP	Observatoire des Résidus de Pesticides
PBPK	Physiologically-Based Pharmacokinetic - modèles pharmacocinétiques à base Physiologique
PE	Perturbateur Endocrinien

PNSE	Plan National Santé Environnement
PNREST	Programme National de Recherche en Environnement-Santé-Travail
POP	Polluant Organique Persistant
PPP	Produit PhytoPharmaceutique
PPV	PhytoPharmacoVigilance
PREPA	Plan National de Réduction des Émissions de Polluants Atmosphériques
PRSQA	Programmes Régionaux de Surveillance de la Qualité de l'Air
PTRMS	Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry / Spectrométrie de masse à transfert de protons
SAU	Surface Agricole Utile
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
SpF	Santé publique France
SSA	Surface Spécifique Active
VTR	Valeur Toxicologique de Référence

Grandeurs	Unités	Description
P_{vap}	Pa	Pression de vapeur à saturation
S_w	mg l ⁻¹	Solubilité dans l'eau
K_H	Pa m ³ mol ⁻¹	Constante de Henry
K_{oc}	m ³ kg ⁻¹	Coefficient de partage normalisé avec le carbone organique du sol
K_{ads}	m ³ kg ⁻¹	Coefficient de partition entre la forme aqueuse et adsorbée sur le sol
Log (K_{ow})	-	Coefficient de partage eau/octanol
Dt_{50sol}	j ⁻¹	Durée de demi-vie dans le sol
LAI	m ² /m ²	Leaf Area Index

Remerciements

Selon la phrase consacrée, le travail présenté dans ce rapport n'aurait pas été possible sans ... en tout premier lieu S. Générumont : un de mes tout premiers contacts à INRAE. Co-encadrements de thèse et partage d'expérience ont jalonné ces années, un seul souhait : continuer cette si riche collaboration !!

Bien sûr P. Cellier et E. Barriuso, mes tuteurs depuis le départ, dont les conseils ont été si pertinents ! Sans oublier B. Itier, il m'a proposé un post-doc après ma thèse dirigée par R. Rosset et K. Suhre à l'UPS (de Toulouse, et non de Saclay !) grâce au financement de « la Société de secours des amis des sciences » ! Je me plais à le rappeler ! Arrivée en bioclimatologie, je fus encadrée par un groupe de « séniors » (G. Gosse, R. Calvet, B. Gabrielle en plus de P. Cellier et E. Barriuso) en charge de « m'acclimater » à la thématique, moi qui venais du monde de la pollution atmosphérique aux aérosols ! Leur aide fut primordiale !

Puis mes collègues avec qui, au fil des années, j'ai développé des collaborations de plus en plus riches : B. Loubet, E. Personne, S. Saint-Jean (arrivé le même jour), P. Benoit, co-animateur de groupes de réflexion internes, tous compagnons de projets J'ai tant appris et continue d'apprendre à leur côté ! Sans oublier A. Tuzet, A. Jullien, J. Faburé, L. Mamy, M. Deschamps, V. Pot, S. Nellieu, C. Bertrand, R. Massad, R. Ciuraru, C. Robert et tous les collègues d'Ecosys mais aussi C. Loyce, S. Médiène pour nos discussions !

Que dire de l'équipe ingénieurs /techniciens : merci merci merci ! Toutes les données acquises reposent sur leurs compétences, n'étant pas expérimentatrice de formation (mais l'est-on jamais ?) ! B. Durand, experte es-mât micrométéo (et poids étalons !), d'une patience à toute épreuve ; C. Décuq pour ses explications rigoureuses des analyses chimiques et sa perspicacité sur le terrain, à présent secondée par B. Esnault (et un temps R. Benabdhalia) ; F. Lafouge et le challenge du PTRMS ; mais aussi M^{me} Lannier et M.F. Rousseau ainsi que V. Bergheaud pour les analyses en ¹⁴C ; O. Fanucci et D. Flura, sans qui les systèmes de laboratoire et tunnels ne seraient pas, appuyés par S. Masson ; G. Grandeau et J.C. Gueudet qui ont eu la rude charge des traitements phyto ! et les nouveaux : J. Depuydt et bien sûr P. Buysse, que l'on aurait bien gardée à nos côtés Implication sans faille, conscience professionnelle, bienveillance et empathie ! Des « expés » « pesticides » en général courtes (« manip de poupées » d'aucuns auraient dit ...) mais intenses, c'est toujours un peu l'aventure !!!! Coté modélisation, merci à O. Maury, N. Gagnaire, C. Chambon !

Merci L. Garcia, N. Lichiheb, M. Djouhri, R. Teyssere, doctorants qui ont fait avancer l'état des lieux des connaissances relaté dans ce document !! et leur co-encadrants avec qui j'ai partagé des discussions passionnantes : outre mes collègues déjà cités, J.M. Gilliot, D. Makowski, M. Voltz, F. Delva !

Bien sûr aussi les partenaires de projets pour des collaborations si enrichissantes : F. Couvidat, E. Quivet, B. Ruelle, JP Douzals, S. Grimbuhler, M. Voltz, C. Dagès pour le partage de compétence, l'exigence et la rigueur, avec un statut particulier pour le projet Mipp, source de brainstormings des plus stimulants. F. Lafolie, D. Crevoisier, J.C. Fabre mais également C. Bockstaeller, C. Richard, V. Gros, L. Alletto. R. Vuolo et ... E. van den Berg, le spécialiste « volatilisation des pesticides », mesure et modèle !
Ainsi que les post-doctorants (C. Guiral) et stagiaires !!

Merci également aux membres et pilotes ANSES des divers GT « Pesticides & Air » et le GT PPV, les discussions y sont passionnantes ! Auxquels j'ajouterai le CS Primequal/Aqacia, le comité de pilotage du MP Syalsa, les GT pour les EsCo, qui élargissent les perspectives !

Je n'oublie par les membres du jury qui ont accepté, malgré des agendas fort chargés, de relire ce document et de partager une discussion sur cette thématique qui m'occupe depuis quelques temps : C. Chevrier, L. Rouil, C. Sinfort, Y. Brunet, T. Caquet, J.M. Mouchel, J.L. Volatier et la commission des HDR de Sorbonne Université, fort à l'écoute !

Ma famille, mes parents qui m'ont toujours fait confiance dans mes choix, m'ont inculquée le sens du devoir et la bienveillance, je leur dois tant ! Ma sœur, mes frères et leurs familles respectives, toujours là au besoin !

Petite mention spéciale pour G. Chabert et les relecteurs!

Et bien sûr, un grand merci à ma petite famille à moi, pour son soutien au quotidien, source de tant d'énergie, de réconfort ... époux et enfants si précieux !

1. Introduction

1.1. Contexte

Mon activité de recherche s'inscrit dans la problématique générale de la contamination du compartiment atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques¹ (PPP) utilisés en agriculture avec un focus sur l'étude du déterminisme de leurs émissions vers l'atmosphère par volatilisation et les conséquences en termes d'expositions des populations et des écosystèmes.

En effet, l'usage de PPP peine à diminuer ((ANSES, 2021) ; (Lesueur and Gauche, 2019); (Leenhardt et al., 2022)) malgré les tentatives, dont les réflexions remontent en France aux débuts de années 2000 (Aubertot et al., 2005), poursuivies, suite au Grenelle de l'Environnement en 2007, dans le cadre des plans Ecophyto I, II et II+, qui s'inscrivent dans le contexte européen de la directive SUD (2009/128/CE), directive évoluant en 2023 sous la forme du règlement SUR². La dernière note d'évaluation d'Ecophyto en 2021 relève toutefois une poursuite de la diminution des substances les plus préoccupantes (CMR 1) (Note Ecophyto, 2021³). Or, l'utilisation de ces produits génère, via un ensemble de processus (Figure 1) une contamination de l'ensemble des compartiments environnementaux (Aubertot et al., 2005; Charbonnier et al., 2015; Leenhardt et al., 2022) dont l'atmosphère.

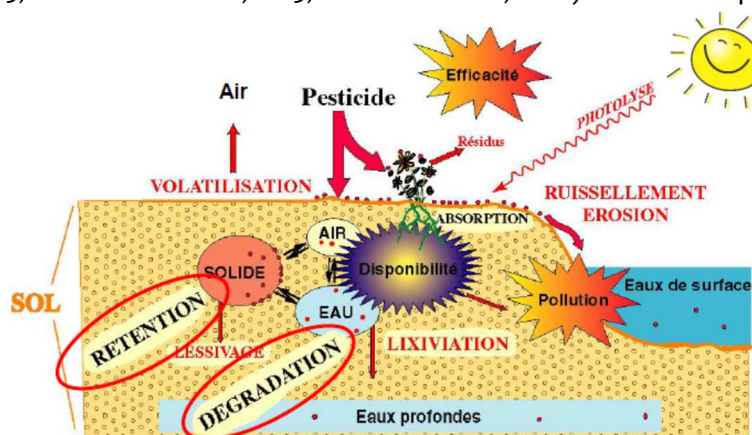


Figure 1: Processus impliqués dans le devenir d'un pesticide dans l'environnement conditionnant sa disponibilité et par conséquent son efficacité phytosanitaire et la manifestation de son caractère polluant (Barriuso et al., 1996).

À noter que sont en général considérées en priorité dans les travaux sur le devenir des PPP dans l'environnement et leurs impacts, les substances actives contenues dans les PPP, voire leurs

¹ Le terme « **produit phytopharmaceutique** » est défini dans le règlement (CE) n° 1107/2009. Il s'agit de produits, sous la forme dans laquelle ils sont livrés à l'utilisateur et destinés à protéger les végétaux et les produits de cultures. Ils sont destinés à i) protéger les végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action, ii) exercer une action sur les processus vitaux des végétaux (dans la mesure où il ne s'agit pas de substances nutritives), iii) assurer la conservation des produits végétaux, iv) détruire les végétaux indésirables, v) détruire des parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable de végétaux. Chaque produit se compose d'une ou plusieurs substances actives responsables des propriétés du produit phytopharmaceutique et de substances appelées co-formulants. Ces dernières permettent de donner à la préparation une forme appropriée à son application. Les produits phytopharmaceutiques sont autorisés pour des usages. Selon le code rural et de la pêche maritime, un usage correspond à « l'association d'un végétal, produit végétal ou famille de végétaux avec un ravageur, groupe de ravageurs, maladie ou groupe de maladies contre lequel le produit est dirigé ou avec une fonction ou un mode d'application de ces produits » (article D. 253-8). Rapport activité Anses (2021). Quant au terme « pesticides », même s'il n'existe pas de définition unique, il regroupe les PPP, les biocides, les produits anti-parasitaires humains et vétérinaires (Anses, 2017).

² Proposition de Règlement du Parlement Européen et du Conseil concernant une utilisation des produits phytopharmaceutiques compatible avec le développement durable et modifiant le règlement (UE) 2021/2115

³ <https://www.ecologie.gouv.fr/plan-ecophyto-ii-retour-sur-actions-menees-en-2020>

principaux produits de transformation et très peu les co-formulants en tant que tels. Le terme de PPP pourra être employé dans ce document en référence à la matière active du PPP pour simplifier.

1.1.1. Une contamination de l'atmosphère source d'exposition des populations et des écosystèmes

Une contamination avérée

Les pesticides peuvent être présents dans l'atmosphère sous forme gazeuse, particulière (*i.e.* associés aux aérosols atmosphériques), dans l'eau de pluie ou le brouillard. La contamination de l'atmosphère par les pesticides est connue en France depuis la fin des années 1990 grâce à de premières mesures dans l'air par des équipes de recherche (Bedos et al., 2002a) mais également grâce à des campagnes menées par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) depuis le début des années 2000 dans plusieurs régions françaises. Ces données sont compilées dans la Base de données PhytAtmo⁴, et certaines ont fait l'objet de publications (par exemple, Désert et al. (2018) en région Provence-Alpes-Côte d'Azur – PACA et Corse ; Ravier et al. (2019), en région PACA avec un focus sur le glyphosate, l'AMPA, le glufosinate d'aluminium en phase particulaire ou Villiot et al. (2018) en région Grand Est). Les campagnes réalisées par les AASQA se focalisent sur la quantification des pesticides dans l'air sous forme gazeuse et particulaire (avec en général un pool des deux matrices lors de l'analyse) et ce, pour caractériser la contamination de fond, *i.e.* non en proximité immédiate de parcelles traitées. Les préleveurs sont disposés dans des lieux sélectionnés pour couvrir la gamme des différents types d'« ambiances » possibles en termes d'influence de pratiques agricoles, se traduisant par des profils associés à des contextes grandes cultures, viticulture, arboriculture, maraichage et élevage, et distinguant les sites urbains/périurbains des sites ruraux.

Pour les campagnes AASQA, la liste des composés à rechercher en priorité est établie grâce à un outil développé au début des années 2000 par un groupe de travail pluridisciplinaire, l'outil Sph'air, sur la base d'une approche multicritères (Gouzy and Farret, 2005). Sont considérés dans Sph'air des critères de potentiel d'émission vers l'atmosphère (pendant et après l'application), de persistance atmosphérique et de quantités utilisées sur la région d'étude. Peut être pris en compte également un critère de toxicité pour l'application de la hiérarchisation dans un cadre d'évaluation des risques sanitaires. Ainsi, des listes dites socles pouvaient être établies selon la région considérée. Une harmonisation de cette liste à l'échelle nationale a été réalisée et mise en œuvre pour la Campagne Nationale Exploratoire des Pesticides (CNEP) menées en 2018/2019, campagne co-portée par l'INERIS, l'ANSES et les AASQA et dont le contexte de mise en œuvre est présenté un peu plus tard. Après une amélioration de l'outil Sph'air pour y intégrer les nouvelles connaissances acquises depuis 2005 et des adaptations pour les DOM, la nouvelle liste alors obtenue comprend, pour la métropole, 76 substances à rechercher dont 20 fongicides, 9 insecticides, 25 herbicides, 6 biocides, 15 persistants (composés avec une $DT_{50sol} > 120$ j, dont 7 Polluants Organiques Persistants - POP⁵) et un régulateur de croissance (Hulin et al. 2021). À noter que cette liste comporte des composés identifiés en prenant en compte le critère de toxicité (pour l'évaluation des risques sanitaires) et sans prendre en compte ce critère de toxicité (pour l'évaluation de la contamination de l'atmosphère en tant que telle). En revanche, aucun critère écotoxicologique n'est pour l'instant pris en compte. Au niveau international, des démarches similaires de classement ont été utilisées pour identifier les pesticides à mesurer dans l'air à partir de critères sur l'utilisation locale des composés, leur toxicité ou leur présence potentielle dans l'air (Hulin et al., 2021). Des campagnes

⁴ <https://atmo-france.org/mise-a-disposition-de-15-annees-de-mesures-de-pesticides/>

⁵ Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des molécules définies par : un impact nuisible prouvé sur la santé humaine et l'environnement ; une persistance dans l'environnement (résistant aux dégradations biologiques naturelles), une bioaccumulation et un possible transport longue distance (convention de Stockholm)

ont été ainsi menées aux États-Unis (Californie) (Segawa et al., 2014) et en Belgique (Giusti et al., 2018).

Les concentrations observées en France sont comprises entre quelques pg/m^3 à plusieurs ng/m^3 (voire $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans quelques rares cas, majoritairement pour le folpel et quelques cas pour le chlorothalonil, dans un nombre limité de sites, que l'on peut attribuer *a priori* à un effet de la distance aux parcelles traitées les plus proches). Cette gamme de concentrations est également avancée par (Coscollà et Yusà, 2016) lors de leur synthèse des données disponibles internationalement (France, Canada, Espagne, USA pour les pesticides en cours d'utilisation, et Mexico, Chine, Hong Kong, Turquie pour les POP) concernant environ 150 composés de diverses familles chimiques.

Durant les campagnes des AASQA, l'ensemble des familles herbicides/fongicides/insecticides est retrouvé dans l'air avec une contribution de chaque famille dépendant localement des pratiques alentours. Ainsi, une concordance globale de la contamination de l'atmosphère avec les périodes de traitements est observée avec des périodes plus contaminées en octobre-décembre et avril-juin en grandes cultures (avec toutefois une présence toute l'année), juin-septembre en viticulture, de mai à août pour l'arboriculture (Figure 2). Notons toutefois une contamination observée tout au long de l'année, ainsi que relevé par exemple par (AASQA AirParif, 2020).

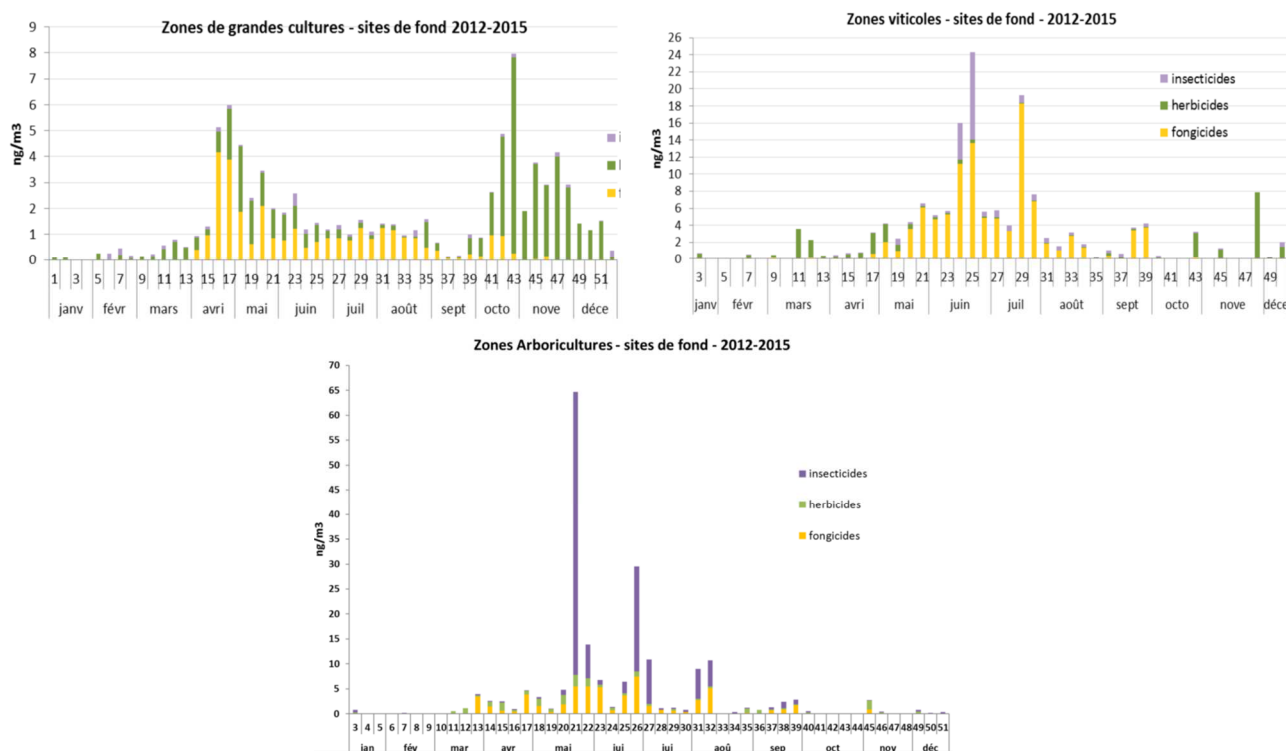


Figure 2 : Cumul hebdomadaire moyen des concentrations mesurées par les AASQA entre 2012-2015 – sites de fond (ng/m^3) toutes substances confondues (Marlière, 2018)

Coscollà et Yusà (2016) indiquent également que la concentration globale à l'échelle régionale est attendue plus élevée au cours de la période d'application d'un pesticide donné sur de grandes surfaces, générant une saisonnalité dans l'évolution des concentrations, même si, pour certains pesticides en cours d'utilisation, il n'est pas toujours évident de savoir si leur concentration et leur fréquence de détection dans l'air est associée avec une utilisation locale, et/ou au transport à longue distance à partir d'autres sources non locales. En effet, certains pesticides peuvent faire l'objet d'un transport atmosphérique générant une contamination locale mais également de zones naturelles plus ou moins éloignées des zones agricoles, comme en témoignent par exemple les récents résultats de Machate et al. (2022) ou (Mayer and et al., 2022). Si ce transport moyenne et

longue distances était bien connu pour les POP, dont les pesticides organochlorés (e.g. Schuster et al., 2021), l'originalité des travaux ici cités porte sur le fait qu'ils considèrent les PPP en cours d'utilisation, présents soit dans des lacs de montagne (Machate et al., 2022) soit dans l'atmosphère en montagne (Mayer and et al., 2022), pour lesquels la voie de transport atmosphérique ne fait aucun doute.

Il est important de noter que la présence du composé dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou particulaire peut modifier non seulement son potentiel de dégradation (Mattei et al., 2019 ; Socorro et al., 2016) mais également son impact sanitaire et écotoxicologique. Pourtant, l'évaluation de la partition gaz/particules (G/P) dans l'atmosphère est rare (Coscollà et Yusà, 2016) et seuls quelques travaux ont porté sur l'étude de la distribution granulométrique des aérosols avec des pesticides (Coscollà et al., 2013 ; Coscollà and Yusà, 2016 ; Degrendele et al., 2016).

Doit être rajoutée à la contamination de l'atmosphère par les pesticides présents sous forme gazeuse et particulaire la contamination de l'eau de pluie, qui, après dépôt (dépôt humide), peut contaminer des zones à différentes distances (Mamy et al., 2022). Cependant, il n'y a pas de surveillance continue en France de la contamination de l'eau de pluie par les pesticides, les données disponibles proviennent d'études ponctuelles émanant essentiellement d'équipes de recherche et sont peu nombreuses. La synthèse bibliographique sur les données disponibles en France au début des années 2000 (Bedos et al., 2002a) indiquait des concentrations dans les eaux de pluie de quelques dizaines à centaines de ng/L mais pouvant atteindre dans leurs valeurs maximales quelques µg/L (cas de l'atrazine, isoproturon, mecoprop ou le parathion méthyl). Cette contamination peut suivre différentes dynamiques annuelles selon la classification proposée par Dubus et al. (2000) : détection épisodique ou selon les saisons en fonction de leurs périodes d'application et détection en continu comme pour le lindane (dont une diminution claire de la concentration dans les dépôts humides entre 1992-1993 et 1999-2000 a été relevée par Teil et al., (2004) en lien avec l'interdiction du lindane en tant que PPP). Récemment, douze pesticides (six fongicides, cinq herbicides et un insecticide) ont pu être quantifiés sur un site de la zone atelier de la Plaine Val de Sèvres dans l'eau de pluie à des concentrations allant de 0,5 ng/L à 170 ng/L, avec une modulation saisonnière (Décuq et al., 2022). Cela représente en termes de dépôts cumulés sur les 9 mois de suivis un dépôt de 100 mg/ha pour le S-métolachlore et la pendiméthaline par exemple. En Suède, Kreuger et al. (2017) ont calculé, à partir d'un suivi à long terme des concentrations de pesticides dans les eaux de pluie, des dépôts humides allant de 9 à 800 mg/ha/an, ce qui représente jusqu'à 0,1% de la dose appliquée pour certains composés. Potter et Coffin (2017) ont conclu, après 3 ans de surveillance des précipitations dans un petit bassin versant aux Etats-Unis, que la contamination des dépôts humides devrait être incluse dans l'évaluation des risques liés aux pesticides.

Inquiétudes quant aux impacts des PPP sur la santé des populations

L'exposition aux pesticides des professionnels, des riverains de zones agricoles et de la population générale suscitent de nombreuses inquiétudes, ainsi que rappelé par la récente expertise collective INSERM (2021). Cette expertise a établi des présomptions de liens entre exposition aux pesticides (toute voies confondues) et survenue de diverses pathologies (cancers, troubles cognitifs, maladie d'Alzheimer, Parkinson, perturbations endocriniennes, ...) non seulement pour les professionnels mais également pour la population générale, avec une mise en perspective avec les résultats d'études toxicologiques pour évaluer la plausibilité biologique des liens observés. Parmi les pathologies nouvellement intégrées dans cette expertise par rapport à la précédente en date de 2013, on y trouve les pathologies respiratoires pour les professionnels mais également pour la population générale, notamment en termes d'asthme et de bronchopneumopathie chronique obstructive. Les études sur les mécanismes physiopathologiques analysés sur des modèles animaux ou des lignées cellulaires montrent, selon les composés, une production de stress oxydant, une

mitotoxicité et une immunomodulation. Mais les travaux restent peu nombreux sur les liens entre exposition environnementale aux pesticides et troubles respiratoires.

Dans ce contexte, la contamination du compartiment atmosphérique, de mieux en mieux renseignée, s'est traduite par des questionnements sur ses conséquences en termes d'exposition de la population générale, même s'il n'existe pas de valeurs seuils réglementaire pour ce milieu, d'exposition des écosystèmes et sur l'identification de leviers pour la limiter. Dès 2005, l'expertise collective INRA/CEMAGREF (Aubertot et al. 2005), analysant les moyens de « Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux », intègre dans son analyse le compartiment atmosphérique en l'identifiant comme milieu de dispersion des composés. Dès le milieu des années 2000, le CORPEN (Comité d'Orientation pour des Pratiques Agricoles Respectueuses de l'Environnement) consacre un de ses rapports aux *Produits phytosanitaires dans l'air : origine, surveillance et recommandations pratiques en agriculture* (Corpen, 2007). Il s'agit d'une synthèse des connaissances sur le sujet, avec des fiches de recommandations proposées par filière, essentiellement consacrées aux moyens de limiter la dérive de pulvérisation. En 2010, l'Observatoire des Résidus des Pesticides (ORP) émet, sur la base des données de contamination de l'atmosphère, des recommandations pour une surveillance nationale de la contamination de l'air par les pesticides mais propose également un ensemble de recommandations pour mieux évaluer l'exposition de la population générale aux pesticides (ORP, 2010). Depuis lors, il est clairement fait mention de la question de la surveillance de cette contamination dans divers documents de politiques publiques (rapport de la (Cours des Comptes, 2015), rapport du sénateur Potier (Potier, 2015)). Actant le besoin d'élaborer une stratégie harmonisée de surveillance de la contamination de l'atmosphère par les pesticides au niveau national, les ministères en charge de l'agriculture, de l'écologie, de la santé et du travail ont saisi l'ANSES en 2014, ce qui s'est traduit par l'identification des composés à suivre en priorité (Hulin et al., 2021) et par la réalisation de la Campagne Nationale Exploratoire des Pesticides dans l'air ambiant (CNEP) citée ci-dessus (co-portée par l'INERIS, l'ANSES et les AASQA) et le récent engagement d'une surveillance pérenne des pesticides dans l'atmosphère (cf. Communiqué de presse du 19/07/21 ; arrêté du 08/12/22 du Plan national de Réduction des Émissions de Polluants Atmosphériques⁶; (Cours des Comptes, 2020)).

Une première interprétation des impacts sanitaires pour la population générale des composés quantifiés pendant la CNEP a conduit à l'élaboration d'une liste de substances d'intérêt sur la base de critères de dangers chroniques et de leurs fréquences de quantification dans l'atmosphère (ANSES, 2020). Cette liste est constituée de 32 composés⁷, et est accompagnée de listes complémentaires identifiant des composés pour lesquels un manque de données portant sur les effets chroniques ne permettait pas de les classer ou des composés présentant un effet irritant pour les voies respiratoires. Encore récemment, le 4^{ème} Plan national santé environnement : « Un environnement, une santé » (2021-2025) (PNSE4, 2020) recommande « de poursuivre l'amélioration de la connaissance des expositions des populations aux pesticides, de leurs effets sur la santé et de développer des actions visant à les réduire, ... », et la Cour des Comptes (2020) relève le manque de connaissance sur l'exposition aux pesticides par voie aérienne.

⁶ <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000046745030>

⁷ avec une cotation de danger « cancérogène chez l'Homme » et/ou « reprotoxique chez l'Homme » et/ou « PE » : Deltaméthrine, Diuron, Epoxiconazole, Etofenprox, Fénarimol, Iprodione, Lindane, Linuron, Métribuzine, Myclobutanil, Pentachlorophénol, Perméthrine, Phosmet ; avec une cotation de danger « cancérogène probable ou possible » et/ou « reprotoxique probable ou possible » et/ou un « PE possible » avec une FQ > 1 % : 2,4-D, Boscalid, Chlorothalonil, Chlorpropham, Chlorpyrifoséthyl, Cyprodinil, Fenpropidine, Fluazinam, Folpel, Glyphosate, Métazachlore, Oxadiazon, Pendiméthaline, Propyzamide, Pyriméthanol, S-métolachlore, Spiroxamine, Tébuconazole, Triallate

La question se pose de la potentielle surexposition aux PPP des riverains de zones agricoles en lien avec des niveaux de concentrations attendues plus élevées que dans des zones plus éloignées. Au niveau européen, des projets ont été menés récemment afin d'évaluer l'exposition potentielle des riverains aux produits appliqués localement. Le projet OBO⁸ mené aux Pays-Bas en proximité de champ de bulbes a permis de quantifier des niveaux de concentrations dans l'air extérieur mais également en air intérieur dans des foyers proches des zones de traitement. Ce projet conclut que la volatilisation est une voie d'exposition des riverains à considérer en plus de la dérive de pulvérisation (Figueiredo et al., 2022 ; Vermeulen et al., 2019). Ruthy et al. (2019) relèvent, dans le cadre du projet PROPULPP⁹ mené en Belgique, une diminution des dépôts de PPP avec la distance en aval des parcelles traitées, avec une diminution moins marquée des concentrations atmosphériques par rapport à celle des dépôts au sol. Par ailleurs, l'évaluation des risques menées avec les mesures réalisées dans le cadre du projet permet de conclure que les risques ne peuvent pas être exclus pour une ou deux substances à 10 m de la parcelle traitée. Par ailleurs, le projet européen BROWSE (Butler Ellis et al., 2017) a permis d'améliorer les modèles d'évaluation de l'exposition aux pesticides pour les opérateurs, les travailleurs, les résidents et les riverains.

L'INSERM (2021) signale une influence de la proximité aux zones agricoles sur la contamination par les pesticides du lieu de vie, toutefois cette influence semble variable selon les substances, leur mode d'application et les matrices environnementales ou biologiques considérées pour estimer l'exposition. Les auteurs relèvent par ailleurs « des limites importantes en lien avec l'évaluation de l'exposition : évolution des activités agricoles difficile à prendre en compte, historique résidentiel rarement disponible, précision du géocodage peu discuté, non prise en compte des usages de pesticides agricoles..., et l'absence de données individuelles. L'affinement de ces approches devrait permettre de progresser dans l'évaluation des expositions aux pesticides des personnes au sein même de leur domicile et l'estimation des risques pour la santé ». La campagne PestiRiv SpF/ANSES menée en 2018/2019 à la demande de la Direction Générale de la Santé, dont les résultats seront disponibles en 2024, devrait apporter un éclairage sur cette potentielle surexposition. En effet, cette campagne vise à évaluer cette exposition via des mesures dans des foyers de riverains et des foyers témoins, de contamination de l'air ambiant et intérieur, des poussières intérieures, des aliments autoproduits ou d'imprégnation des personnes (urines, cheveux) et ce, dans six régions viticoles françaises.

En parallèle de ces actions, un arrêté en date du 27 décembre 2019 relatif aux « mesures de protection des personnes lors de l'utilisation de produits phytopharmaceutiques à proximité des zones d'habitation » instaure des distances de sécurité en fonction des mentions de danger des produits, des cultures et du matériel utilisé. Des demandes de modifications de ce décret ont été faites par le Conseil d'État en juillet 2021 (Décision n°437815) puis en décembre 2022 (Décision n° 462352), traduisant ainsi un niveau de préoccupation fort de la part des pouvoirs publics mais également de la société en général comme en témoignent les multiples recours auprès de l'État français déposés par les ONG pour élargir les zones de protection et, au contraire, par certaines organisations agricoles qui perçoivent ces zones comme des zones « perdues » ayant pour conséquence une perte des surfaces agricoles susceptible d'induire une baisse des rendements. Sur ce point, Guilpart et al. (2022) évaluent respectivement à 0.2, 5, 16 et 29 % de la superficie agricole nationale totale située à moins de 10, 50, 100 et 150 m des bâtiments résidentiels avec toutefois une disparité selon le type de cultures. Ainsi, jusqu'à environ 45% de la superficie des vignobles et 53 % de la superficie nationale des vergers, deux cultures à forte intensité d'utilisation des pesticides, sont situées à moins de 150 m de bâtiments résidentiels, contre 22% pour le blé. Les surfaces concernées pour une distance de 10 m sont de quelques pour cent. Les ONG se lancent également dans des études sur le terrain pour évaluer l'exposition de riverains, comme par exemple

⁸ <https://www.rivm.nl/en/news/better-insight-into-local-residents-exposure-to-pesticides>

⁹ <https://www.issep.be/propulppp/>

Génération Futures (Génération Futures, 2022). Signe d'une prise de conscience de cette problématique, des événements sont régulièrement organisés par différentes instances pour rassembler les différents acteurs : on peut citer par exemple, les sessions « Agriculture et Qualité de l'air » organisées par l'Assemblée Permanente des Chambres d'Agriculture (APCA 2014), la journée « Pesticides Environnement Santé : quelles solutions » organisée par l'AASQA Nouvelle-Aquitaine (2016), la journée « d'échanges sur l'exposition aux pesticides des riverains des zones agricoles » organisée par l'ANSES (2016), la journée « Exposition des populations aux produits phytosanitaires et risques sanitaires » organisée par l'Académie de l'agriculture et l'EHESP (2017), ou le colloque « Estimer les expositions aux pesticides : données et approches géographiques » organisé par SpF (2022).

Inquiétudes quant aux impacts des PPP sur la santé des écosystèmes

À l'impact sanitaire, s'ajoute l'impact sur les écosystèmes et la biodiversité dont l'érosion est en partie attribuée aux PPP. Aubertot et al (2005) mentionnaient « Risques en santé humaine et environnement... la convergence des problématiques ». Les impacts sur les écosystèmes relèvent d'effets directs (notamment sublétaux) mais également indirects, effets largement repris récemment lors de l'expertise scientifique collective INRAE/Ifremer « *Impacts des produits phytopharmaceutiques sur la biodiversité et les services écosystémiques* » (Leenhardt et al., 2022; Mamy et al., 2022). Ces effets indirects comprennent la réduction des ressources alimentaires, la perte d'habitats, des variations de l'intensité de prédation ou des rapports de compétition pour l'alimentation. Ils ne sont pas restreints au seul mode d'action des composés et s'expriment sur les organismes mais aussi au niveau populationnel (Pesce et al., 2023). Il est clair que la dissipation des pesticides hors des parcelles traitées pendant l'application des produits et après l'application engendre, via une contamination de l'ensemble des compartiments environnementaux y compris marins (Leenhardt et al., 2022), une exposition des écosystèmes que l'on qualifie de « non-cibles » dans le sens où le traitement ne les cible pas intentionnellement. Les voies de transferts atmosphériques constituent alors un vecteur de dispersion à différentes échelles. À titre d'illustration, Castell et al. (2019) relèvent par exemple des effets d'herbicides sur la diversité floristique en bordure de champ traités via la dérive des gouttelettes de pulvérisation au cours de l'application et du fait de la volatilisation des produits appliqués sur les cultures, puis de leur dépôt à proximité. Par exemple, une étude a montré une diminution de 85 % de l'intensité de floraison chez une espèce ubiquiste des paysages agricoles, *Ranunculus acris* (Schmitz et al., 2013), une autre étude montre, en bordure de parcelles, une richesse spécifique et une surface végétale faibles (environ 11 espèces, et 21 % de couverture) en comparaison avec celles observées dans des zones en jachère, malgré un nombre d'espèces végétales plus important qu'en zones cultivées (CEH, 2009). La contamination de l'atmosphère ou de lacs en montagne citée plus haut témoigne d'un transport à de moyennes à grandes distances.

Autre sujet de préoccupation (Castell et al., 2019) : la contamination des masses d'eau par les PPP, générant des effets délétères sur le développement et la reproduction d'espèces aquatiques, comme les perturbations endocriniennes et l'apparition d'intersexualité chez les poissons et amphibiens en lien avec la présence d'atrazine (Hayes et al., 2011) ou la mortalité de la quasi-totalité de têtards de trois espèces d'amphibiens exposés en microcosme aquatique à une application aux doses recommandées d'un produit formulé à base de glyphosate (Relyea, 2005). Même si plusieurs voies de transfert peuvent conduire à la contamination de ces masses d'eau, la contribution des voies de transfert atmosphérique (que cela soit par dépôt de gouttelettes de pulvérisation, dépôts secs ou humides) ne fait aucun doute, et ce, dès le moment de l'application ainsi que relevé par (Mamy et al., 2022).

Par ailleurs, les productions agricoles peuvent également faire l'objet d'une contamination par des produits non utilisés sur celles-ci, comme illustré dans le cas du prosulfocarbe retrouvé dans des

pommes et du cresson pour laquelle la voie atmosphérique est identifiée comme source de contamination (ANSES, 2017 ; Devault et al., 2019). Une contamination de cultures en agriculture biologique est également constatée, dont l'origine peut être liée à des transferts depuis le sol ou par l'eau d'irrigation par exemple mais également à des transferts atmosphériques (dépôts sec et humide, dérive de pulvérisation) (Schleiffer and Speiser, 2022).

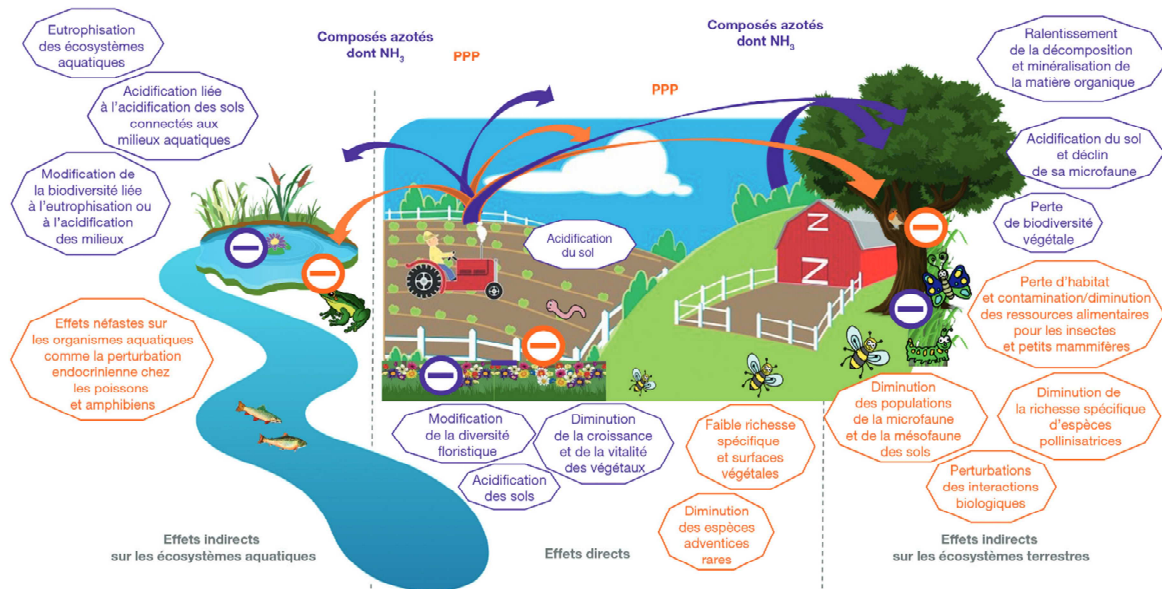
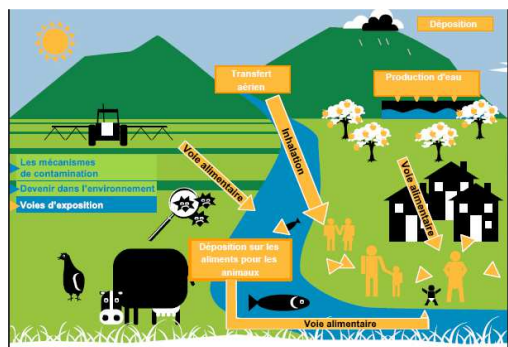


Figure 3 : Impacts de l'ammoniac et des produits phytopharmaceutiques d'origine agricole sur les écosystèmes naturels (Castell et al., 2019).



Ainsi, étudier la contribution des voies d'exposition via l'atmosphère à l'exposition des populations et des écosystèmes naturels et/ou les agroécosystèmes est primordial pour une meilleure caractérisation de l'exposome¹⁰ (illustration ci-contre, ORP) et l'identification des mesures de gestion nécessaires, lesquelles requièrent une compréhension la plus précise possible des mécanismes impliqués dans cette contamination. Nous reprendrons plus amplement ces objectifs dans les perspectives, ainsi que le contexte de santé globale dans lequel ils s'inscrivent.

¹⁰ L'exposome correspond à l'ensemble des expositions subies par un individu ou une population durant sa vie entière. Ce concept embrasse une vision réellement multi-dimensionnelle de la relation entre environnement et santé. D'abord il met en valeur le rôle de l'environnement comme complément du génome et comme déterminant du bien-être et de la santé de l'homme et notamment les expositions de nature chimique, physique ou biologique. Mais il va bien au-delà puisqu'il englobe aussi le contexte psychologique et socioéconomique. Ainsi, l'environnement est vu à la fois sous son angle physique et psycho-social. De plus, ce concept introduit une autre dimension, celle du temps, puisqu'il insiste sur l'importance d'évaluer les expositions tout au long de la vie, dès la conception (Barouki, 2020).

1.1.2. Mécanismes en jeu : focus sur les émissions vers l'atmosphère et les outils disponibles

La contamination de l'atmosphère par les pesticides telle que décrite précédemment résulte d'un ensemble de processus sources (émission), puits (transformation au sein du compartiment atmosphérique, dépôts) et transport. Les émissions de pesticides vers l'atmosphère, peuvent avoir lieu pendant l'application par dérive aérienne des gouttelettes de pulvérisation (plus de 90% des applications ayant lieu par pulvérisation, Aubertot et al. (2005)) ou en post application par volatilisation depuis la surface traitée que cela soit la plante ou le sol et enfin par érosion éolienne (van den Berg et al., 1999) (Figure 4). Une fois émis vers l'atmosphère, les produits vont subir des réactions chimiques, être transportés et se déposer soit par dérive sédimentaire lorsque l'on parle des gouttelettes de pulvérisation soit par dépôt gazeux ou humides et ainsi contribuer à une éventuelle contamination d'écosystèmes non cibles.

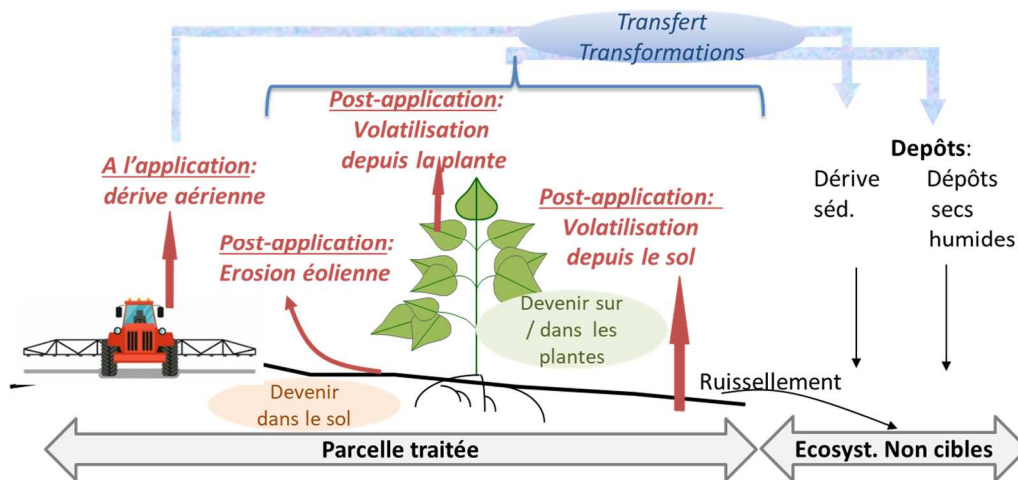


Figure 4: Voies de transferts vers l'atmosphère et devenir dans l'atmosphère

Concernant plus spécifiquement les émissions, au cœur des travaux ensuite présentés, il est communément admis que la dérive peut représenter entre 15 et 40% des quantités appliquées (Mamy et al., 2022) et la volatilisation représente de 0,1% de la dose appliquée jusqu'à quelques dizaines de % dans certaines conditions (Guiral et al., 2016). Le flux de volatilisation présente un cycle diurne avec en général un flux de volatilisation atténué la nuit. Il faut noter dès à présent que la temporalité des processus de dérive de pulvérisation et de volatilisation est très différente : l'émission vers l'atmosphère par dérive de pulvérisation a lieu pendant l'application alors que l'émission par volatilisation peut durer plusieurs jours à semaines après l'application. Par ailleurs, l'état des composés diffère : le composé sera sous forme de gouttelettes voire de gaz lors de l'application puis essentiellement de gaz voire sous forme particulaire après l'application.

Les facteurs gouvernant les émissions de PPP vers l'air sont clairement identifiés. Les facteurs influençant la dérive de pulvérisation se déclinent en 4 catégories (Figure 5): (1) les caractéristiques de la bouillie dépendant de la formulation, de la présence d'adjuvants ; (2) la technique de pulvérisation utilisée incluant le type de pulvérisateur, la vitesse d'avancement, les buses utilisées, la pression, l'orientation de buses, la vitesse d'éjection des gouttes à la sortie des buses, la granulométrie des gouttes ; (3) la culture traitée et son stade de développement, qui va conditionner le degré d'interception de la bouillie pulvérisée selon son stade végétatif et donc sa hauteur, sa densité/porosité, sa structure et le matériel utilisé ; et (4) les conditions météorologiques comme l'intensité du vent, l'humidité de l'air, la stabilité atmosphérique ou la température de l'air.

Concernant les facteurs qui influencent la volatilisation, celle-ci dépend (1) des caractéristiques de la substance active comme la pression de vapeur saturante¹¹, la solubilité dans l'eau et le coefficient d'absorption mais également la formulation ; (2) des pratiques agricoles comme la dose d'application, la date d'application qui conditionne les conditions pédoclimatiques, le travail du sol comme l'incorporation dans le sol des produits appliqués, le choix de la formulation comme évoqué juste avant ou l'irrigation ; (3) des propriétés et conditions de la surface comme la teneur en eau du sol, la teneur en matière organique du sol, sa texture, la température de surface, la présence de mulch en surface du sol ou le type de feuille et enfin (4) des conditions météorologiques (température de l'air, pluie, intensité du vent, rayonnement solaire).

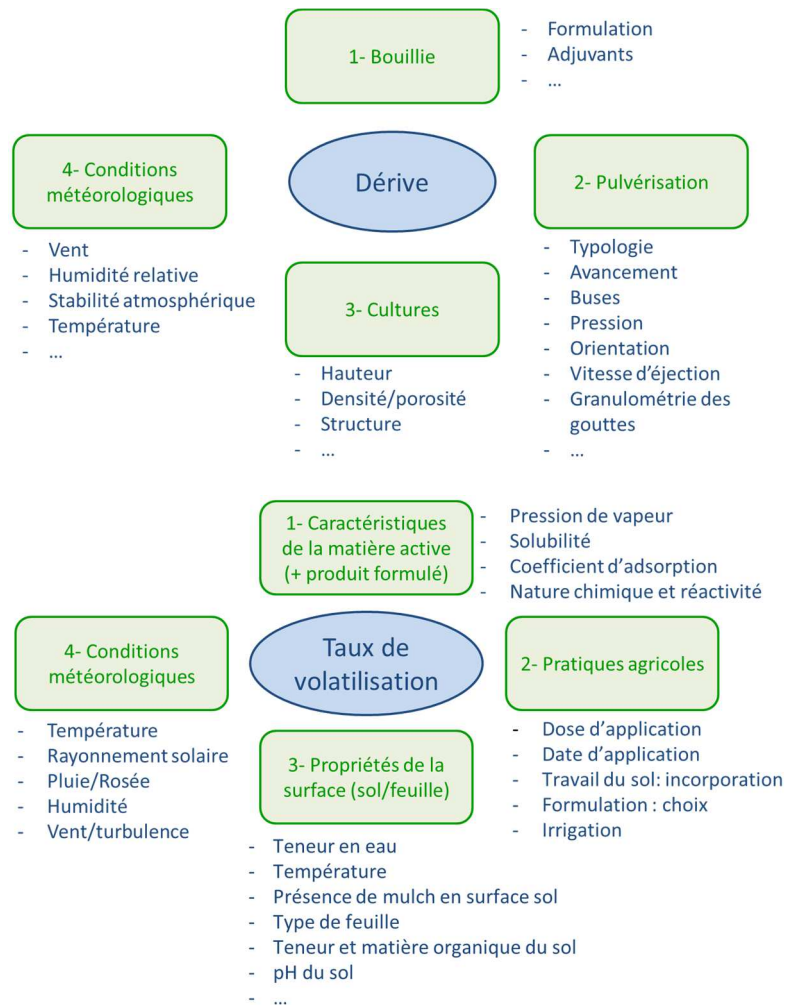


Figure 5 : Facteurs influençant (haut) la dérive et (bas) la volatilisation d'après (Bedos et al., 2002b)

Les facteurs qui influencent la dérive de pulvérisation ne sont donc pas forcément les mêmes que ceux qui influencent la volatilisation, ainsi les leviers d'action pour limiter ces voies de transfert vont donc être différents. Identifier les leviers adéquats pour limiter les émissions requiert donc d'être en capacité d'identifier la principale voie d'émission responsable d'une contamination observée localement.

¹¹ D'une manière générale, les caractéristiques des substances actives présentent une grande variabilité. La gamme de valeurs de la pression de vapeur saturante des pesticides couvre par exemple des valeurs allant de 10^{-10} Pa à 1 Pa, classant ainsi les pesticides dans la famille des composés organiques semi-volatils, les composés organiques volatils présentant une pression de vapeur saturante supérieure à 130 Pa. Au sein d'une même famille chimique, la gamme peut être également très large (Calvet et al., 2005).

Ainsi, quand j'ai débuté mon activité de recherche sur ce sujet, à la fin des années 1990, la littérature fournissait déjà des informations sur les voies d'émission de PPP vers l'atmosphère et les clefs d'analyse de leur déterminisme. Si l'émission par dérive des gouttelettes faisait déjà l'objet de travaux au CEMAGREF, très peu de travaux portaient sur les émissions par volatilisation en France.

Par ailleurs, l'analyse bibliographique menée alors (et actualisée par Guiral et al., (2016), en Annexe) sur les différentes approches disponibles dans la littérature pour prédire les émissions par volatilisation montrait l'existence de relations empiriques et d'un modèle mécaniste dédié à la prédiction spécifiquement du flux de volatilisation (le modèle canadien PEM, Pesticide Emission Model, Scholtz et al., 2002a, 2002b). Cependant, les codes sources de ce modèle n'étaient pas disponibles, limitant ainsi son utilisation en recherche. Par ailleurs, les modèles FOCUS (FORum for the Coordination of pesticide fate models and their USE) utilisés en Europe à l'échelle parcellaire pour l'évaluation du risque lors de l'homologation des substances actives tels que PEARL (Leistra et al., 2001), PRZM (Carsel et al., 1999) ou MACRO (Larsbo and Jarvis, 2003), comprennent une description de la volatilisation. La prédiction de la volatilisation n'étant toutefois pas leur objectif premier, leur approche pour décrire la volatilisation est en général relativement simple (cf Tableau A3). Des améliorations ont toutefois été apportées dans des versions recherche de ces modèles (Ferrari et al., 2003; van den Berg et al., 2003; Wolters et al., 2003) ainsi que discuté dans le cadre du projet APECOP par (Vanclooster et al., 2003). Comme pour PEM, les codes sources de ces modèles ne sont pas disponibles pour la communauté. Nous verrons toutefois par la suite que grâce à une collaboration avec un des développeurs du modèle PEARL, nous avons pu adapter leur approche de description de la volatilisation depuis un couvert végétal pour certains de nos développements.

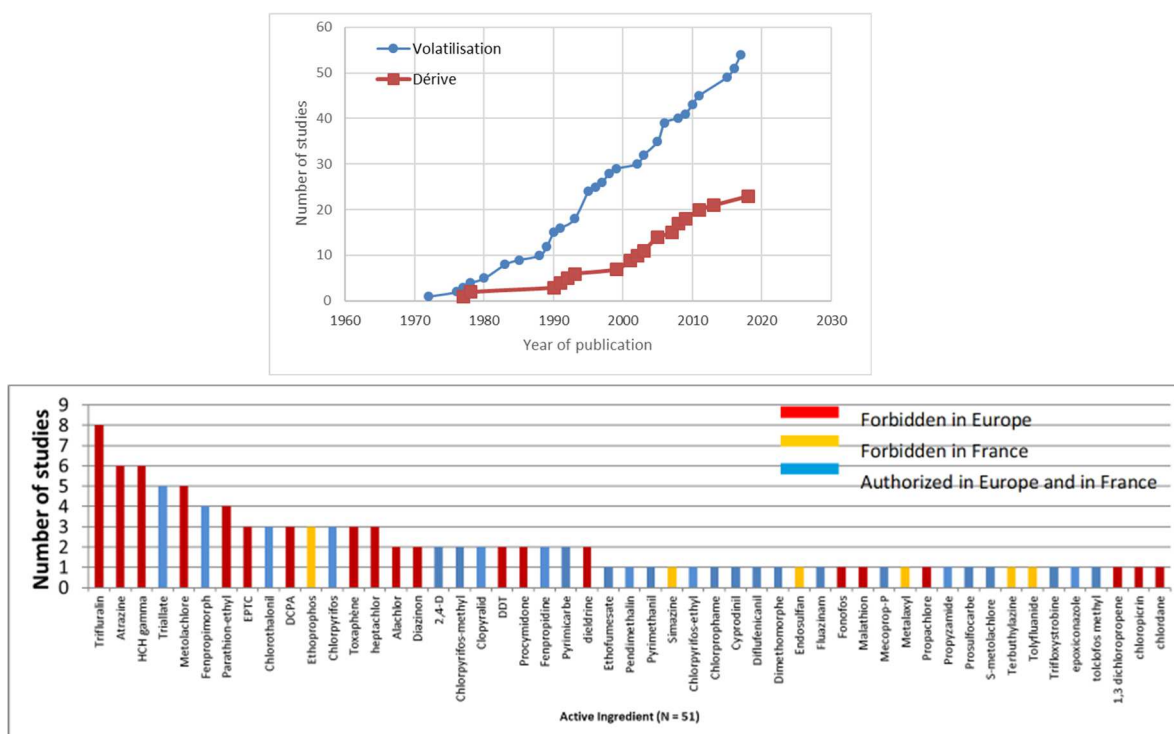


Figure 6: Évolution annuelle depuis 1970 du nombre de jeux de données dans la littérature portant sur la mesure de la volatilisation au champ et de la dérive (haut) et nombre de jeux de données portant sur la volatilisation au champ par composé (bas).

L'analyse des jeux de données existant portant sur la quantification de flux de volatilisation en conditions réelles (Guiral et al. (2016), (Bedos et al., 2019)), montre que si un certain nombre de jeux de données ont été acquis dans la communauté, ils couvrent partiellement les différents contextes

de pratiques. En effet, il est important de noter que notre niveau de connaissance de ce processus émane d'un nombre de jeux de données relativement restreint : ont ainsi été répertoriés entre les années 1970 et 2017, 48 jeux de données acquis au champ concernant la volatilisation depuis le sol et 20 concernant la volatilisation depuis le couvert végétal. Les études se sont particulièrement développées depuis les années 90 avec toute une gamme de méthodes d'estimation de flux, l'approche aérodynamique étant la plus courante. Concernant les substances actives étudiées, les substances actives présentant le plus d'études (>2) sont pour la plupart interdites en Europe à présent, les études pouvant être assez anciennes. Parmi les substances actuellement utilisées, celles présentant le plus grand nombre d'études sont le triallate et le fenpropimorphe. Beaucoup de substances actives n'ont fait l'objet que d'une seule étude (Figure 6). L'essentiel des jeux de données a été obtenu en grandes cultures, peu en arboriculture et viticulture.

Cette brève présentation de l'état des lieux des connaissances des processus d'émission de pesticides vers l'atmosphère, de leur déterminisme et de la disponibilité d'outils de prédiction associés et de jeux de données nous ont engagé à développer des travaux sur la volatilisation des matières actives contenues dans les PPP dans le contexte pédoclimatique français et les pratiques agricoles associées.

1.2. Objectifs de mes recherches

L'objectif général de mes travaux porte **sur la compréhension du déterminisme de la volatilisation des pesticides depuis la surface traitée et l'évaluation de sa contribution à l'exposition des populations et des écosystèmes aux pesticides via l'atmosphère**. Cet objectif se décline en objectifs opérationnels : (1) développer les approches *ad hoc* en termes d'acquisition de jeux de données aux échelles pertinentes, (2) développer des outils de prédiction des émissions/transferts aériens/dépôts et (3) identifier des leviers permettant de limiter les émissions ou l'exposition des populations et des écosystèmes aux pesticides.

La démarche a été structurée en deux volets : (1) l'analyse de la volatilisation des pesticides depuis la surface traitée, puis (2) l'étude de la dispersion atmosphérique de la fraction de pesticides volatilisée et son dépôt gazeux, et ce de l'échelle locale à des échelles paysagères et/ou régionales. Ce second volet permet d'aborder à présent l'étude de l'exposition des populations par prédiction des concentrations atmosphériques et l'étude de l'exposition des écosystèmes non cibles par prédiction des dépôts (Figure 7).

Ainsi a été définie une démarche alliant modélisation mécaniste et déterministe afin de s'assurer d'une certaine généralité de l'approche, et l'acquisition de jeux de données permettant d'évaluer les prédictions de modèles ou de fournir les paramétrisations empiriques requises. La méthodologie expérimentale et la modélisation mises en œuvre pour étudier la volatilisation ont été adaptées au cas des pesticides à partir de méthodologies déjà en place au sein de l'unité pour d'autres gaz polluants, l'ammoniac en particulier, via :

- L'acquisition de données de flux d'émission (1) au champ, selon des méthodologies classiquement utilisées pour la mesure d'émission de polluants liée à des sources surfaciques -selon la méthode aérodynamique et par modélisation inverse de modèle de dispersion atmosphérique, (2) en conditions semi-contrôlées en tunnels de ventilation disposés au champ et (3) en conditions contrôlées au laboratoire avec des systèmes développés spécifiquement. Pour ce faire, une adaptation des méthodes de mesure des concentrations en pesticides dans l'air a été réalisée,
- La modélisation mécaniste de la volatilisation depuis la surface traitée, sur la base du modèle Volt'Air développé initialement pour prédire la volatilisation de NH₃ depuis un sol nu (Génermont et Cellier, 1997) et le modèle SurfAtm développé initialement pour prédire les échanges de NH₃ ou O₃ au sein d'un couvert végétal (Personne et al., 2009), en adaptant

la description des processus spécifiques aux pesticides. La contribution de la volatilisation à la contamination de l'atmosphère aux échelles locales, paysagère ou régionale/nationale et à leur dépôt sec a été étudiée via le couplage des modèles de volatilisation avec des modèles de dispersion atmosphérique aux échelles pertinentes.

Les systèmes agricoles analysés vont de la parcelle en sol nu avec ou sans résidus de cultures, aux pratiques phytosanitaires en contexte de grandes cultures et de viticulture, avec un focus sur certains types de produits en fonction des systèmes, les herbicides pour les traitements sur sol nu ou avec résidus de cultures, et les fongicides pour les traitements sur couverts végétaux.

1.3. Plan du rapport

Une première partie du rapport (Section 2) présente les approches choisies en modélisation pour prédire les émissions par volatilisation à l'échelle parcellaire et la dispersion atmosphérique de la fraction volatilisée à différentes échelles ainsi que leur dépôt sec sur des eaux de surface.

La Section 3 détaille les principaux résultats obtenus sur les échanges surface/atmosphère en termes de volatilisation et dépôts gazeux sur des surfaces aquatiques puis aux échelles supra-parcellaires, locale, paysagère, régionale et nationale. Un point est ensuite fait sur les collaborations ayant permis les divers développements présentés, ainsi que les activités d'expertise et d'enseignement.

La Section 4 présente les perspectives de ce travail qui visent à évaluer l'exposition environnementale des populations et des écosystèmes non cibles aux PPP via l'atmosphère. Sont identifiés en premier lieu les défis à relever et les pistes proposées pour traiter de la chaîne complète « Pratiques-contamination des milieux-exposition-impacts », puis les besoins en termes d'approfondissement des connaissances sur la contamination de l'atmosphère et les sources de cette contamination. La Figure 7 synthétise les activités de recherche structurées en deux axes (étude des processus et démarches d'intégration) et les perspectives proposées. Le plan du rapport s'organise à partir de ce schéma, comme illustré dans la Figure 7.

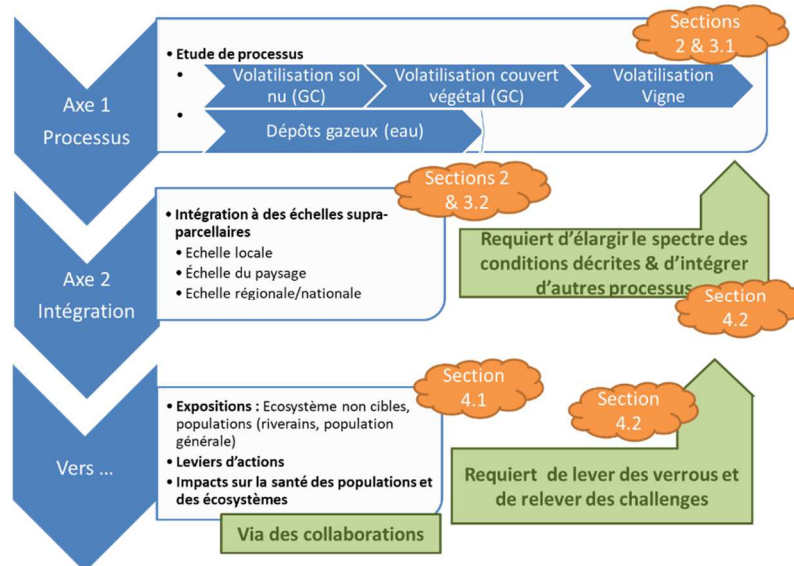


Figure 7 : Structuration des activités de recherche et plan du rapport

2. Bilan des activités : Matériels et Méthodes

Ainsi que précisé ci-dessus, la démarche adoptée repose à la fois sur un volet de modélisation mécaniste (voir Tableau 1 pour une synthèse des outils mobilisés et adaptés selon les objectifs) et sur un volet expérimental d'acquisition de jeux de données mobilisant différentes approches selon les objectifs. Les résultats sont présentés en Section 3.

2.1. Modélisation

Le développement d'outils de modélisation est primordial pour pouvoir prédire des situations de contamination ou de flux d'échange de surface dans des conditions non explorées expérimentalement. Par ailleurs, dès lors que l'approche repose sur une description des processus impliqués et de leur couplage, les outils de modélisation permettent d'analyser le déterminisme des processus voire les potentielles rétroactions. Enfin, une fois stabilisés, ces outils constituent des outils d'évaluation des mesures de gestion identifiées, d'optimisation de celles-ci et d'appui à la définition spatio-temporelle des protocoles d'échantillonnage utilisés pour suivre la contamination de l'environnement. Nous distinguons ci-après les modèles à l'échelle parcellaire portant sur la prédiction des flux de volatilisation des modèles mobilisés pour étudier la dispersion atmosphérique de cette fraction volatilisée.

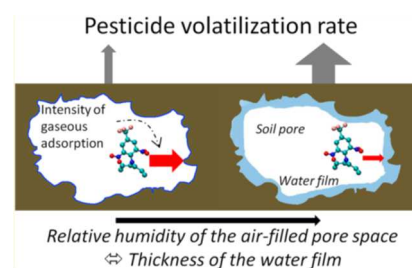
2.1.1. Modèles d'émission par volatilisation à l'échelle parcellaire

Deux modèles développés au sein du laboratoire, les modèles Volt'air, et SurfAtm ont été adaptés aux pesticides, et ce en collaboration avec les développeurs des modèles, respectivement S. Générmont, P. Cellier et E. Personne, ainsi qu'avec les collègues de l'équipe Sol étudiant le devenir des pesticides dans le sol (E. Barriuso, P. Benoît, V. Pot et L. Mamy) et ponctuellement les ingénieurs (N. Gagnaire, O. Maury), K. Goss (Leipzig) pour la description de l'adsorption des pesticides en conditions sèches du sol et E. van den Berg (Wageningen) co-développeur du modèle PEARL, pour la description du devenir des pesticides sur les feuilles.

En ce qui concerne les applications sur un sol nu, nous avons donc adapté et proposé une version pesticides du modèle Volt'Air développé pour étudier de manière mécaniste la volatilisation de l'ammoniac depuis un sol nu (Générmont and Cellier, 1997). En quelques mots, ce modèle 1D décrit, à l'échelle parcellaire et sur des pas de temps horaire à infra-horaire, deux compartiments distincts : le sol (discrétisé en plusieurs couches sur 1 m de profondeur typiquement) et l'atmosphère. Il décrit de manière modulaire les transferts dans le sol de l'eau selon la loi de Darcy, les transferts de chaleur selon la loi de Fourier et les transferts de solutés selon la loi de Fick, le bilan d'énergie à la surface permettant de calculer la température de surface du sol. Il comprend une paramétrisation de la volatilisation selon un schéma d'advection proposé par (Itier and Perrier, 1976), et des équilibres physico-chimiques des composés dans les différentes couches de sol. Un des atouts de ce modèle est de reposer sur des données d'entrées facilement accessibles (données météorologiques classiques, caractéristiques du sol, propriétés des composés). Il décrit les techniques culturales d'apport d'engrais et/ou de pesticides, de travail du sol et d'irrigations. Sont alors calculés les flux de volatilisation du composé étudié (NH₃ et/ou pesticides), les conditions d'humidité et de températures du sol ainsi que les termes du bilan d'énergie.

Pour adapter Volt'Air-NH₃ à la description de la volatilisation des pesticides, les processus spécifiques aux pesticides ont été implémentés : (1) une dégradation dans le sol via une cinétique de 1^{er} ordre reposant sur les temps de demi-vie fournis dans la littérature – DT50 et (2) les équilibres physico-chimiques dans le sol entre les phases aqueuse, gazeuse et adsorbée sur la matière organique du sol selon le schéma du modèle Behaviour Assessment Model (BAM) (Jury et al., 1983), (Bedos et al., 2009).

Nous avons ensuite recherché à tester la pertinence d'une hypothèse avancée dans la littérature (Goss et al. 2004) à savoir, qu'en conditions sèches – conditions pouvant survenir couramment en surface de sol qui est le lieu de la volatilisation – une adsorption sur la matrice du sol des composés organiques présents en phase gazeuse peut avoir lieu (schéma ci-contre). Cette adsorption peut ainsi limiter la disponibilité du composé aux transferts, notamment vers l'atmosphère, pendant toute la période pendant laquelle les conditions sèches subsistent. Ainsi, la volatilisation ne serait plus uniquement corrélée à la température mais également aux conditions d'humidité du sol. Deux options ont été explorées (1) celle proposée par (Ferrari et al., 2005; van den Berg et al., 2003) selon une description empirique de ce processus dans les modèles PEARL et PELMO, et (2) une approche mécaniste (Garcia et al., 2014) selon les travaux de K. Goss (Goss, 2009, 2004; Goss et al., 2004) que nous détaillons ci-après.



Pour cette approche mécaniste, les équilibres physico-chimiques initialement basés sur la description utilisée dans le modèle BAM par (Jury et al., 1983) ont alors été modifiés pour intégrer ce nouveau processus via un coefficient d'adsorption supplémentaire K_{ads} ($m^3 kg^{-1}$) ajouté au coefficient de partition K_d ($m^3 kg^{-1}$) usuellement pris en compte. Pour rappel, K_d représente le coefficient de partition entre la forme aqueuse et adsorbée. Il est calculé à partir du produit de la fraction en carbone organique du sol f_{oc} (-) et du coefficient de partage normalisé K_{oc} ($m^3 kg^{-1}$). Le calcul des concentrations en phase gazeuse C_G ($mol m^{-3}$) dans l'air des pores du sol est alors modifié selon l'équation suivante :

$$C_G = \frac{C_T}{\rho_b \left(\frac{K_d}{K_H} \right) + \theta / K_H + a} \Rightarrow C_G = \frac{C_T}{\rho_b \left(\frac{K_d}{K_H} + K_{ads} \right) + \theta / K_H + a}$$

avec C_T la concentration toutes phases confondues ($mol m^{-3}$), a ($m^3 m^{-3}$) la fraction d'espace poral occupée par l'air, K_H (-) la constante de Henry¹².

K_{ads} est donné par la relation suivante :

$$K_{ads} = SSA K_{s,a}$$

avec SSA ($m^2 kg^{-1}$) la Surface Spécifique Active et $K_{s,a}$ ($m^3 m^{-2}$) la constante d'adsorption surfacique qui doivent tous deux être estimés.

$K_{s,a}$ dépend de la température et de l'humidité relative de l'air des pores du sol selon la relation suivante (δRH représentant la variation du coefficient d'adsorption pour une variation d'une unité de RH) :

$$K_{s,a} = K_{s,a}^{T,100\%RH} 10^{(100-RH)\delta RH}$$

$K_{s,a}^{T,100\%RH}$ ($m^3 m^{-2}$) est la valeur de $K_{s,a}$ à une température donnée et une humidité relative de 100% donnée par la relation suivante :

$$\log K_{s,a}^{T,100\%RH} = -\frac{\Delta H_{s/a} + RT_m}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) + \log K_{s,a}^{ref}$$

¹² Lorsqu'une solution aqueuse d'un composé organique en contact avec l'air, un partage des molécules se produit pour établir l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases (Calvet et al., 2005). La constante de Henry représente le rapport entre les concentrations du composé en phase aqueuse et gazeuse à l'équilibre. Elle peut être estimée à saturation par le rapport de la pression de vapeur saturante du composé à sa solubilité dans l'eau.

avec T_m la température moyenne entre T et la température de référence T_{ref} . $\Delta H_{s/a}$ et $K_{s,a}^{ref}$, respectivement l'enthalpie d'adsorption et le coefficient de partition de référence à la température de référence T_{ref} , sont des caractéristiques non disponibles dans les bases de données courantes. Elles nous ont été fournies par K. Goss, via un calcul à l'aide du logiciel COSMOtherm (outil de chimie quantique et thermodynamique). Un calcul de l'humidité relative de l'air des pores du sol a été implémenté dans Volt'Air-Pesticides en fonction du potentiel hydrique selon l'équation de Kelvin (Garcia et al., 2014).

Ces relations requièrent également la prédiction d'une part, de la SSA, et d'autre part, des conditions d'humidité de sol dans des zones d'humidité basses, souvent non couvertes par les fonctions de pédotransferts usuelles.

Concernant la SSA, nous nous sommes basés sur les relations suivantes :

$$SSA(RH) = SSA_{max} \left(1 - \frac{\theta}{\theta_{sat}}\right) \quad \text{avec} \quad SSA_{max}^{geom} = 6 \frac{1 - \theta_{sat}}{\rho_b d_{50}}$$

avec d_{50} le diamètre médian des particules du sol (m) et θ_{sat} ($m^3 m^{-3}$) l'humidité volumique à saturation. Pour SSA_{max} , nous avons testé les approches N2BET et géométrique.

Quant aux fonctions de pédotransfert, (Schneider and Goss, 2012) ont proposé une extrapolation des courbes de van Guchten selon la relation suivante que nous avons reprise :

$$\log_{10}(-h) = Slope \frac{\theta}{\rho_b} + \log_{10}(-h)_{\theta=0} \quad \text{avec} \quad slope = \frac{1}{-0.109CF - 0.003}$$

avec $\log_{10}(-h)_{\theta=0} = 6.8$ estimé par Schneider and Goss, h (cm), ρ_b ($kg m^{-3}$), θ ($m^3 m^{-3}$), et CF (sans dimension), le potentiel hydrique, la densité du sol, le contenu en eau du sol et le contenu en argile respectivement.

La prédiction de la volatilisation depuis un couvert végétal repose sur une adaptation du modèle d'échange SurfAtm (Personne et al., 2009). Ce modèle consiste à un couplage du bilan d'énergie et d'échange de polluants qui distingue les processus d'échange entre le sol et la plante. Le modèle décrit des échanges en termes d'adsorption cuticulaire et de transport bidirectionnel entre les stomates des feuilles et le sol. La particularité de ce modèle est de bien caractériser les compartiments sol, plante et atmosphère en décrivant les processus qui se produisent dans chacun d'eux et à leur interface. Le modèle SurfAtm se base sur le concept de la résistance au transfert : les résistances aérodynamiques, en distinguant la résistance aérodynamique au-dessus du couvert de la résistance aérodynamique à l'intérieur du couvert, les résistances de couche limite du couvert et la résistance de couche limite du sol, les résistances aux interfaces : résistance cuticulaire et résistances stomatiques. Pour les composés autres que l'eau, la résistance est paramétrisée sans prendre en compte les réactions chimiques avec la surface. Concernant le compartiment sol, une distinction de deux couches est faite, l'une en surface, sèche, dont l'épaisseur peut évoluer au cours du temps et la seconde en dessous, humide.

Une adaptation de SurfAtm à la description de la volatilisation des pesticides a été réalisée via l'implémentation des processus spécifiques aux pesticides en se basant sur une approche de compartimentation des résidus de pesticides sur la feuille (

Figure 8). Cette répartition sur la feuille résulte des processus d'adsorption et de pénétration des pesticides dans la feuille. Nous nous sommes inspirés de l'approche développée dans PEARL (Leistra and Wolters, 2004; Lichiheb et al., 2014). Dans l'approche de compartimentation, la quantité totale de résidus de pesticides sur les feuilles Q_{tot} ($\mu g m^2$) se répartit en une fraction (1) en surface des feuilles,

Q_{surf} , elle-même divisée en une fraction $Q_{surf,sus}$, fraction non adsorbée, et $Q_{surf,ads}$ fraction adsorbée sur la feuille et (2) Q_{leaf} , la quantité ayant pénétré dans les feuilles.

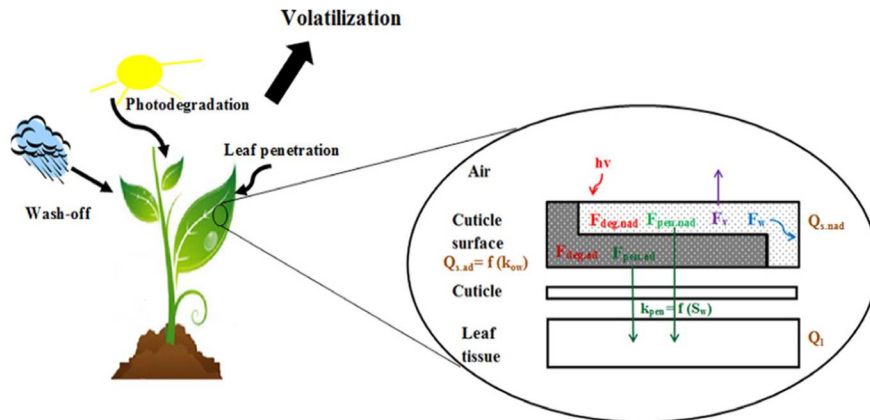


Figure 8 : Schéma illustrant la répartition des résidus de pesticides sur la feuille et les processus associés.

Le flux de volatilisation F_v ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) est calculé selon la relation suivante, en faisant l'hypothèse que seule la fraction de résidus $Q_{surf,sus}$ participe à la volatilisation :

$$F_v = -\frac{1}{R_{bc}}(x_c - x_{ieff}) \quad \text{avec} \quad x_{ieff} = \frac{P_{vap}(T)M}{RT} \frac{Q_{surf,sus}(t)}{\lambda}$$

Avec, R_{bc} (s m^{-1}), la résistance de la couche limite du couvert, x_c , la concentration gazeuse du pesticide dans le couvert, x_{ieff} , la concentration gazeuse du pesticide en équilibre avec la fraction de résidus disponible sur la feuille, λ la quantité de pesticide de référence sur la plante (selon (Leistra and Wolters, 2004) pour le modèle PEARL). $Q_{surf,sus}$ est intimement liée à la quantité totale de pesticides qui évolue dans le temps (avec Δt le pas de temps du modèle) selon les relations suivantes :

$$Q_{tot} = Q_{surf,sus} + Q_{surf,ads} + Q_{leaf}$$

$$Q_{surf,sus}(t) = Q_{surf,sus}(t^{-1}) - (F_v + F_{pen,sus} + F_{deg,sus} + F_{woff})\Delta t$$

$$Q_{surf,ads}(t) = Q_{surf,ads}(t^{-1}) - (F_{pen,ads} + F_{deg,ads})\Delta t$$

$$Q_{leaf}(t) = Q_{leaf}(t^{-1}) + (F_{pen,sus} + F_{pen,ads})\Delta t$$

avec $F_{p,i}$ les flux de pénétration et dégradation pour $p=pen$ et $p=deg$ respectivement, depuis la fraction adsorbée ou en surface pour $i=ads$ ou $i=sus$ respectivement et F_{woff} le flux de lessivage par la pluie. La dégradation et le lessivage par la pluie sont décrits selon une cinétique d'ordre 1. Les paramétrisations empiriques pour l'adsorption et la pénétration des composés (Lichiheb et al., 2016) issues des expérimentations de laboratoire (Lichiheb et al., 2015) seront détaillées en Section 3.

Couplage des modèles Volt'Air-Pesticides et SurfAtm-Pesticides. Les modèles Volt'Air-Pesticides et SurfAtm-Pesticides sont complémentaires, le premier permettant de prédire les flux de volatilisation en conditions de sol nu et le second les flux de volatilisation en présence de couvert végétal, avec cependant une description des transferts au sein du sol simplifiée par rapport à Volt'Air-Pesticides. Un couplage des deux modèles a été réalisé dans l'équipe, donnant lieu au modèle Volt'Air-Veg, ce qui permet d'aborder à présent des situations de sol nu et avec couvert végétal. Après une première version pour les pratiques en grandes cultures, une version est en cours de développement pour les pratiques phytosanitaires en viticulture. En effet, au vu de l'usage

important de pesticides en milieu viticole, il s'est avéré important d'étudier la volatilisation des produits appliqués dans ce contexte, pour lequel peu de travaux existe. Ainsi, nous nous attachons, dans le cadre des projets RIPP-Viti (APR Ecophyto, coordonné par M. Voltz, INRAE UMR Lisah) et REPPAIR (CASDAR, coordonné par L. Prevost Chambre Agriculture Grand Est) à développer une version vigne de Volt'Air-Veg. Un travail important sur le bilan d'énergie est mené en collaboration avec E. Personne pour décrire les conditions de cultures en rang avec un potentiel enherbement partiel des inter-rangs. Pour ce faire, nous nous basons sur le schéma d'évapotranspiration de (Montes et al., 2014). Une fois stabilisé, ce modèle permettra un élargissement de la gamme de pratiques culturales pouvant être décrites par le modèle (parcelle en sol nu ou en grandes cultures ou en vigne), indispensable pour aborder les plus grandes échelles pour lesquelles différents systèmes de cultures peuvent coexister au sein d'un territoire.

2.1.2. Modèles de dispersion atmosphérique de la fraction de composé volatilisé

Une fois émis dans l'atmosphère par volatilisation, les pesticides peuvent être dispersés à différentes distances selon leur état (gaz, gouttes, particules), les conditions météorologiques locales (vitesse du vent, turbulence), la configuration spatiale des éléments du paysage, le potentiel de dégradation des composés (par exemple par photochimie) et leur partage gaz/aérosols, générant des niveaux de concentrations variables et globalement décroissant avec la distance à la parcelle traitée. Étudier l'exposition des populations ou des écosystèmes non cibles aux pesticides présents dans l'atmosphère ou se déposant sur les surfaces en aval des parcelles traitées nécessite de considérer d'une part les échanges surface/atmosphère des pesticides mais aussi le champ de concentrations dans un domaine spatial intégrant l'ensemble des éléments du paysage. Les échelles pertinentes d'intérêt pour nos objectifs couvrent les échelles locales (*i.e.* <1km des sources), du paysage et l'échelle régionale/nationale. Il n'existe pas de verrous conceptuels à utiliser des modèles de dispersion atmosphérique existants pour décrire la dispersion des pesticides, moyennant la prise en compte de leur caractéristique en ce qui concerne les échanges de surface et leur persistance/partition gaz-aérosol dans l'atmosphère.

Trois approches ont été sélectionnées selon l'échelle :

- l'échelle locale en mobilisant le modèle Volt'Air-Pesticides auquel a été couplé le modèle de dispersion atmosphérique FIDES ;
- l'échelle du paysage en s'appuyant sur la plateforme de modélisation OpenFluid ;
- l'échelle régionale ou nationale à partir du modèle de chimie - transport CHIMERE.

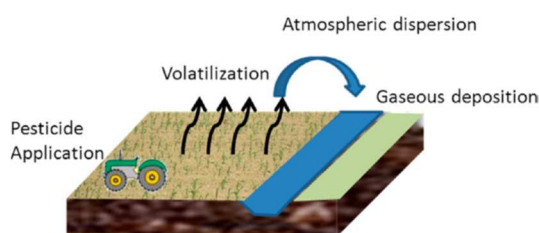
Les travaux sur ce volet ont été menés en collaboration avec les développeurs des modèles à différentes échelles (B. Loubet pour l'échelle locale, les collègues de l'INRAE UMR Lisah pour l'échelle territoriale et l'INERIS équipe Moca pour l'échelle régionale/nationale), ma contribution portant surtout sur le volet échanges de surface, avec un appui ponctuel d'ingénieurs (N. Gagnaire, C. Chambon). Ne sera donc donné par la suite qu'une description succincte des modèles de dispersion en focalisant la présentation sur les aspects échanges de surface.

À l'échelle locale

Divers modèles ont été développés par la communauté des atmosphériciens pour décrire la dispersion des gaz ou des aérosols. Parmi ceux appliqués aux pesticides, nous trouvons OPS (basé sur une approche gaussienne, (Van Jaarsveld, 2004)) qui a été mobilisé dans le cadre du projet BROWSE (Butler Ellis et al., 2017; van den Berg et al., 2016) ou OBO (Vermeulen et al., 2019) ou le modèle PESTDEP (Asman et al., 2003). Nous avons mobilisé dans nos travaux le modèle FIDES (Flux Interpretation by Dispersion and Exchange over Short range) (Loubet et al. 2001), développé dans l'équipe. Basé sur une solution des équations de la convection-diffusion dans l'atmosphère, ce modèle permet de calculer la concentration dans l'atmosphère en aval d'une source ligne connue

pour des couverts donnés homogènes dans le domaine simulé ainsi que le dépôt gazeux sur des surfaces. Conçu pour l'étude de dépôt sec d'ammoniac à proximité des sources et validé par comparaison avec des modèles lagrangiens, nous l'avons ici mobilisé pour calculer la dispersion atmosphérique des pesticides dans l'air et leur dépôt gazeux.

A ces échelles spatio-temporelles (de l'ordre de quelques minutes), la dégradation atmosphérique des composés ainsi que leur partition entre les phases gaz et particulaire sont généralement négligés, la dispersion à ces échelles étant principalement gouvernée par le taux d'émission, la hauteur de la couche limite (et donc les conditions de turbulence) et l'intensité du vent (Jaarsveld and Pul, 1999). En revanche, les échanges de surface dépendent des interactions des composés avec la surface et donc de leurs propriétés physicochimiques.



Afin d'évaluer la contribution du dépôt gazeux de la fraction de composés volatilisés depuis la surface traitée à la contamination des eaux de surface à l'échelle locale (schéma ci-contre), question soulevée notamment par le groupe FOCUS Air (FOCUS, 2008), nous avons adapté la description du dépôt sec jusqu'alors pris en compte dans FIDES. FIDES repose,

pour le calcul du dépôt gazeux, sur un schéma résistif classique mais il ne comprenait pas à l'origine une description des dépôts sur des surfaces aquatiques. Ainsi, pour décrire le dépôt sec des pesticides sur des surfaces aquatiques, nous nous sommes basés sur l'approche de (Liss and Slater, 1974) avec cinq étapes distinctes : (1) le transfert turbulent du composé gazeux depuis l'atmosphère vers la couche laminaire qui constitue la composante aérodynamique du transfert, (2) la diffusion du composé à travers la couche laminaire gazeuse au contact de la surface, (3) l'équilibre thermodynamique du composé avec la surface aquatique, (4) la diffusion dans la couche laminaire dans l'eau, et (5) le transfert turbulent dans l'eau. Le flux de dépôt F peut s'exprimer par la relation suivante :

$$F = \frac{C_g - C_s}{R_a + R_{bw} + R_{surf}}$$

où C_g ($\mu\text{g m}^{-3}$) et C_s ($\mu\text{g m}^{-3}$) représentent respectivement les concentrations à la hauteur z [m] et à la surface, R_a [s m^{-1}] est la résistance aérodynamique qui exprime la diffusion turbulente entre la hauteur z et la longueur de rugosité aérodynamique z_0 [m], R_{bw} [s m^{-1}] est la résistance de couche limite décrivant la diffusion dans la couche laminaire au contact de la surface, R_{surf} [s m^{-1}] est la résistance de surface prenant en compte les processus d'équilibre thermodynamique et de diffusion dans la couche laminaire dans l'eau.

FIDES a été modifié afin d'introduire le dépôt de pesticides sur l'eau par le biais d'une résistance d'échange, R_{surf} , fonction de la constante de Henry (K_H) du pesticide et des conditions de turbulence ((Loubet et al., 2006); (Sameut Bouhaik, 2010); (Bedos, C. et al., 2012)). Le schéma de résistance adopté est basé sur les paramétrisations de (Asman et al., 2003) pour PESTDEP.

$$R_{bw} = \frac{1}{0.066 S_{ca}^{-0.61} u_*} \text{ et } R_{surf} = \frac{K_H(T_{water})}{1.25 \cdot 10^{-6} u(10) \left(\frac{600}{S_{cw}}\right)^{1/2}}$$

avec S_{ca} et S_{cw} les nombres de Schmidt dans l'air et l'eau respectivement (sans dimension), u^* la vitesse de friction (m s^{-1}), K_H la constante de Henry sans dimension à la température de l'eau T_{water} et $u(10)$ la vitesse à 10 m au-dessus de la surface (m s^{-1}).

Ensuite, un couplage du modèle d'émission Volt'Air-Pesticides et de dispersion atmosphérique FIDES a été réalisé pour prédire le dépôt gazeux sur des surfaces aquatiques de pesticides volatilisés depuis la surface traitée. Des abaques de dépôt en conditions homogènes et après une

application sur sol nu ont été générées (Bedos et al., 2013). Afin de représenter une diversité de pratiques, de conditions pédoclimatiques et de configurations source-puits, ces scénarios ont été construits avec la combinaison des facteurs suivants: i) en termes de pratiques, choix de 3 périodes d'application dans l'année (mars, juin, septembre), une dose appliquée de 1 kg/ha quelque soit le pesticide, choix de 26 substances de propriétés physico-chimiques contrastées (gamme de pression de vapeur saturante de 1^E-09 à 1^E-02 Pa et de solubilité de 1^E-01 et 1^E06 mg/L) sélectionnées dans la base de données Sph'Air (L'Hermitte et al., 2008; L'Hermitte and Gouzy, 2009); ii) en termes de conditions pédoclimatiques, choix de 3 conditions climatiques (continental, océanique et méditerranéen) de la base de données climatique Climatik¹³ (Agroclim, INRAE) sur une période de 9 ans (2001-2009), et 3 sols associés aux conditions climatiques pris dans la base Infosol (INRAE) (Alsace, Bretagne, PACA) et iii) en terme de configuration spatiale source-puits : trois dimensions de parcelle émettrice (100, 300 et 500m) et deux types de configuration aval : un lac de 50m ou une rivière de 1m de large située à 5, 20 ou 50m de la parcelle traitée. La combinaison de ces configurations a généré la réalisation de 243 simulations du modèle Volt'Air-Pesticides et 567 simulations du modèle FIDES. Chaque simulation porte sur 60 jours avec une application de pesticides le 30^e jour de simulation. Les résultats sont présentés en section 3.2.1.

Tableau 1 : Principales caractéristiques des modèles

Modèles	Sorties	Échelles	Contexte	Développements pesticides & air	Références
Volt'Air-Pesticides	Flux de volatilisation (ng/m ² /s) bilan d'énergie surface	Parcelle	Sol nu	Equilibres physico-chimiques Dégradation dans le sol	D'après Générumont & Cellier (1997) Bedos et al. (2009) Garcia et al. (2014)
SurfAtm-pesticides	Flux de volatilisation (ng/m ² /s) bilan d'énergie surface	Parcelle	Couvert végétal grandes cultures	Distribution sur les feuilles	D'après Personne et al. (2009) Lichiheb et al. (2014) Lichiheb et al. (2016)
Volt'Air-Veg	Flux de volatilisation (ng/m ² /s) bilan d'énergie surface	Parcelle	Couvert végétal grandes cultures & viticulture	Couplage Volt'Air-Pesticides et SurfAtm-Pesticides	En cours
FIDES	Concentration dans l'air à partir d'une source (gaz) Dépôts secs	Parcelle et aval (<1km)	Surfaces homogènes	Echange air/eau	D'après Loubet et al. (2001) Bedos et al. (2013)
MIPP	Flux verticaux et horizontaux Concentrations dans le sol, eaux et air	Territoire	Territoires viticoles	Volatilisation Dispersion atmosphérique	(Voltz et al., 2019, 2017)
CHIMERE Pesticides	Échanges de surfaces Concentrations dans l'air, le sol	Région National	Région PACA National	Dispersion atmosphérique Volatilisation	D'après (Mailler et al., 2017) (Couvidat et al., 2022)

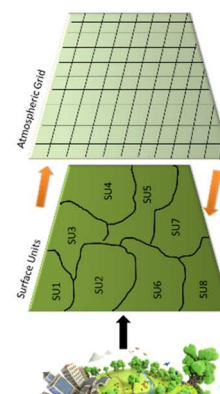
Aux échelles territoriales, régionales et nationales

L'approche décrite ci-dessus est adaptée à l'étude de la contamination du milieu (air, surface) par voie atmosphérique en provenance d'une source unique : une parcelle traitée. Décrire et prédire cette contamination pour une multiplicité de sources et analyser la contribution des voies atmosphériques par rapport aux autres voies de contamination (hydrologiques par exemple, ...) requiert de changer d'échelle et d'intégrer les pratiques sur un territoire, que cela soit un bassin versant ou une région, voire à l'échelle nationale. Ce sont les objectifs généraux des deux volets de développements présentés ci-après.

¹³ <https://agroclim.inrae.fr/climatik/>

Aux échelles territoriales (bassin versant)

Intégrer l'ensemble des processus gouvernant le devenir de pesticides à l'échelle d'un bassin versant est l'objectif premier du projet inter-unités MIPP (2015-2018), auquel j'ai participé à l'animation, auprès des deux coordinateurs du projet (M. Voltz, UMR INRAE Lisah et B. Loubet, UMR INRAE Ecosys). Un des défis forts du projet, outre le couplage de 3 plateformes de modélisation - plateformes INRAE OpenFluid¹⁴, SolVirtuel¹⁵ et Record¹⁶, portant chacune des modules essentiels à coupler - a consisté à coupler des modèles atmosphériques avec des modèles hydrologiques. En effet, les premiers sont basés sur une description du domaine spatial sous la forme de grille alors que les seconds sont basés sur la plateforme OpenFluid (schéma ci-contre), sur une représentation du domaine à l'aide de graphes c'est-à-dire des nœuds (représentant des unités d'espace divers – parcelle, fossés, ...) auxquels des attributs sont associés et éventuellement reliés entre eux si des connexions physiques existent (par ruissellement par exemple).



La solution choisie repose sur une connexion entre la grille atmosphérique du modèle de dispersion atmosphérique et les unités de surface du territoire, connexion mise en œuvre et testée lors de l'insertion d'un module de dérive sédimentaire calé sur l'équation de (Rautmann et al., 2001), (Bankhwal, 2017) stage de M2). Ma contribution a essentiellement porté, outre une participation aux réflexions sur le couplage processus atmosphériques- processus hydrologiques, sur l'extraction de modules de Volt'Air-Veg (équilibres physico-chimiques dans le sol ; volatilisation ; devenir des pesticides sur les feuilles ; bilan d'énergie) pour permettre leur implémentation sur les plateformes SolVirtuel et/ou Openfluid par les équipes de Sol Virtuel et OpenFluid.

Aux échelles régionales et nationales

Les modèles atmosphériques de chimie-transport permettant de prédire la qualité de l'air jusqu'à des échelles nationales voire continentales offre une approche complémentaire de la précédente. Ils ont été développés dans la communauté pour simuler la formation et le transport des principaux polluants (comme l'ozone et les particules) en représentant les processus physico-chimiques impliqués dans leur évolution (tels que la chimie en phase gazeuse des radicaux et des principaux composés majeurs, la formation de particules, la séparation gaz/particules, le dépôt). Ils sont basés sur un couplage de modèles météorologiques (MM5, WRF ou ECMWF) avec un modèle de chimie atmosphérique comme CHIMERE (Mailler et al., 2017). Leur adaptation à la prédiction de la pollution aux pesticides représentait une perspective très intéressante car permettant de répondre à un certain nombre de questions comme l'exposition de la population générale au cocktail de pesticides utilisés sur le territoire d'étude, la définition de protocoles d'échantillonnage sur le territoire par les AASQA (et l'interprétation de leurs observations) mais aussi l'action de fédérer les équipes françaises travaillant dans le domaine des « pesticides et de l'air ». Le Projet COPP'R (APR Ecophyto/Primequal coordonné par E. Quivet, UMR AMU/CNRS LCE) a fourni ainsi l'opportunité d'initier ces travaux et de développer une version « Pesticides » du modèle chimie-transport CHIMERE, grâce à l'implication de l'INERIS (co-développeur du modèle CHIMERE). Pour ce faire, un module d'échange des pesticides sol/végétation/atmosphère a été intégré dans Chimère par l'INERIS. Pour la volatilisation depuis le sol, le schéma existant pour les composés organiques semi-volatils a été repris, en considérant une cinétique de dégradation du 1^{er} ordre dans le sol comme dans Volt'Air-Pesticides. Pour la volatilisation depuis le couvert, le schéma a été développé sur la base des paramétrisations utilisées dans SurfAtm-Pesticides (Lichiheb et al., 2016). Afin de tester le

¹⁴ <https://www.openfluid-project.org/>

¹⁵ <https://www6.inrae.fr/vsoil/>

¹⁶ <https://www6.inrae.fr/record>

modèle pour des applications sur sol nu et sur couvert végétal, nous avons choisi comme composés d'étude un herbicide appliqué sur sol nu (le S-métolachlore) et un fongicide appliqué sur couvert végétal (le folpel), tous deux étant fréquemment observés par les AASQA lors de leurs suivis. A cette échelle, la dégradation atmosphérique des pesticides et leur partition gaz/particules doivent être considérés, des adaptations ont alors été apportées dans CHIMERE. Les simulations au niveau régional et national ont pu être réalisées grâce au développement d'une base de données des ventes de pesticides spatialisée, la BNVD-S (Carles et al., 2015) (Martin et al., 2023). Elle croise achat-localisation des cultures-autorisation des produits/cultures et ce à des mailles spatiales de plus en plus fines (îlots parcellaires). Les développeurs ont fourni des sorties indispensables pour les simulations, à savoir la localisation et la quantité de pesticides utilisés sur le domaine d'étude (région PACA dans le cadre du projet mais aussi à l'échelle nationale pour l'année choisie (2014) et les pesticides choisis (le S-métolachlore et le folpel)). Un croisement de ces informations avec des résultats d'enquêtes menée par l'UMR ITAP (partenaires du projet) sur les pratiques en vigueur en PACA (Couvidat et al., 2021) ont permis de construire les scénarios de simulations pour les deux pesticides. La Figure 9 schématise la démarche mise en œuvre. Volt'Air-Veg a ici été utilisé comme source de paramétrisation de la volatilisation depuis la plante mais aussi en tant qu'outil de référence auquel comparer les émissions par volatilisation prédites par CHIMERE. Des simulations du modèle Volt'Air-Veg ont pu être réalisées pour prédire la volatilisation des deux pesticides sélectionnés sur la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) pour chacune des mailles CHIMERE et ce grâce (1) aux données météo fournies sur une grille de 2 km x 2 km par l'INERIS à partir des données issues du modèle de prévision ECMWF - CEPMMT (européen), (2) aux données relatives aux caractéristiques des sols sur ces mêmes mailles, données issues des travaux réalisés dans le cadre du projet « Réalisation de cadastres dynamiques des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée aux échelles régionale et nationale) (projet ADEME Cadastre NH₃ porté par S. Générumont ; Ramanantenasa et al. 2018) et (3) aux données de la BNVD-S utilisées pour calculer les quantités de composés utilisées et la surface agricole concernée.

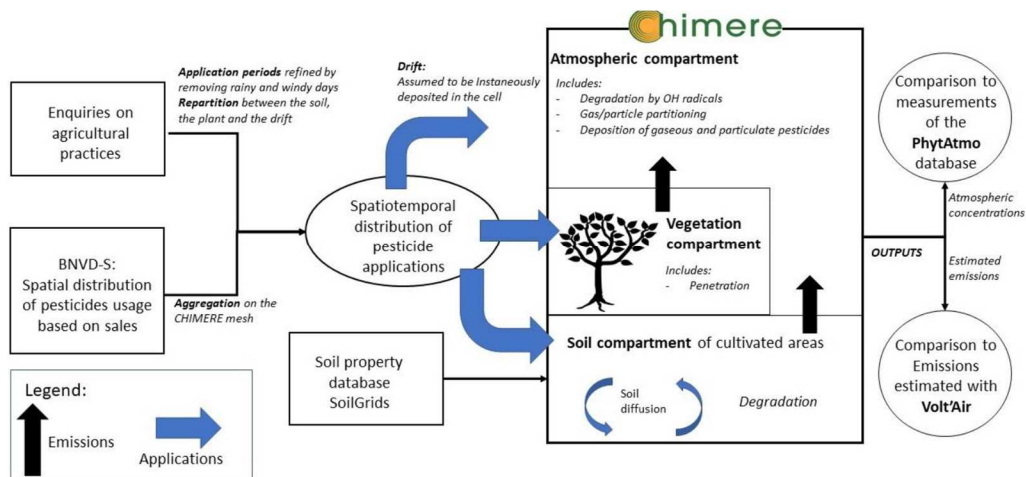


Figure 9 : Schéma de l'organisation des simulations avec CHIMERE Pesticides (Couvidat et al., 2022)

Notes :

Pour rappel, nos objectifs visent à (1) évaluer l'effet de leviers pour limiter les expositions des populations et écosystèmes non cibles, comme la mise en place de barrières physiques limitant la dispersion atmosphérique des composés, et (2) interpréter voire prédire les niveaux de contamination de l'atmosphère par les pesticides, d'exposition d'écosystèmes non cibles ou de la population à différentes échelles. Mener à bien cette évaluation requiert de considérer l'effet des éléments paysagers sur la dispersion des composés, qu'ils soient gazeux ou sous forme de gouttelettes de pulvérisation et de considérer toutes les sources d'émission *i.e.* la volatilisation mais également la dérive des gouttelettes. Dans les travaux présentés ci-dessus, d'une part, seul le

processus de volatilisation a été considéré, et d'autre part, FIDES n'étant valide qu'en conditions de surface homogène, il ne peut pas être utilisé pour décrire l'effet d'une barrière physique sur la dispersion des composés. Toutefois, différents travaux non détaillés dans ce manuscrit, ont été engagés dernièrement pour compléter l'approche, au sein d'Ecosys par mon collègue B. Loubet, en collaboration avec les partenaires des projets et auxquels j'ai participé.

- 1) Les éléments du paysage à considérer comprennent notamment les éléments identifiés comme mesure de gestion. En effet, limiter l'exposition de la population ou des écosystèmes non cibles relèvent non seulement de leviers limitant les émissions mais également de leviers limitant la dispersion des produits émis ou le niveau de concentrations au niveau des zones vulnérables à protéger. Différentes infrastructures ont été proposées : mise en place de bandes enherbées le long des cours d'eau ou des fossés avec présence d'eau permanente (Arrêtés du 12 septembre 2006 puis du 4 mai 2017), définition de zone non traitées pour limiter l'exposition des riverains (décret du 27 décembre 2019) ou mise en place de barrières physiques (naturelles comme les haies ou artificielles verticales tels que les filets brise-vent ou les filets Alt'Dérives, horizontaux et verticaux comme les filets paragrêles couplés à des filets Alt'Carpo). Leur efficacité à limiter la dispersion des composés doit être évaluée expérimentalement mais aussi par modélisation, les modèles permettant en outre d'identifier les conditions optimales pour en accroître l'efficacité. Ces infrastructures doivent donc pouvoir être décrites dans les modèles, la présence de haies ou d'obstacles artificiels modifiant les conditions de turbulence et pouvant intercepter une fraction importante des composés (gouttes, particules, gaz). Le modèle de dispersion atmosphérique FIDES est un modèle qui se base sur une hypothèse d'homogénéité de surface, ne permettant pas de prendre en compte les infrastructures paysagères comme les haies. Ainsi, dans les travaux comportant des conditions hétérogènes, le modèle FIDES a été remplacé par le modèle MODDAS qui est un modèle mécaniste lagrangien stochastique simulant la dispersion et le dépôt des polluants à courte distance (<1km) (Loubet, 2000). MODDAS repose sur un champ de turbulence fournis en amont par des modèles calculant les champs de vent et de turbulence en 2D sur tout le domaine d'étude à partir des données d'entrées sur la météorologie et la topographie (rugosité). Les modèles Thetis (Fouhail et al., 2005) ou le modèle OpenFoam¹⁷ ont alors été mobilisés.
- 2) En ce qui concerne la dérive des gouttelettes de pulvérisation, celle-ci a fait l'objet de nombreux travaux depuis quelques décennies de par le monde. Toutefois, une grande partie de ces travaux se sont focalisés sur le dépôt des gouttelettes (dérive sédimentaire) à courtes distances du champ traité pour estimer la contribution de ce dépôt à la contamination de surfaces aquatiques notamment. L'intérêt pour la fraction de gouttelettes dispersées à plus grandes distances et les concentrations atmosphériques qui en résultent (dérive aérienne) n'est que très récent, et en lien notamment avec l'exposition des riverains. Ainsi, peu de modèles sont aujourd'hui disponibles pour décrire la dérive aérienne (Djoughri, 2022). Ainsi, deux approches ont été proposées dans le cadre de projets en cours portant sur l'étude de l'exposition de riverains aux gouttelettes de pulvérisation : (1) un nouveau modèle, ADDI-SrayDrift, a été proposé dans le cadre des travaux de thèse de M. Djoughri, modèle pouvant être déployé à l'échelle locale mais ayant pour objectif d'être déployé sur la plateforme de modélisation Openfluid à l'échelle du paysage (en cours), et (2) le couplage de MODDAS et OPENFOAM dans le cadre du volet modélisation du projet CAPRIV (APR CASDAR, coordinateur M. Sellam, ACTA). Brièvement, le projet CAPRIV fait suite à une synthèse des connaissances afin de définir les distances de sécurité pour protéger les riverains (Bedos et al., 2020). Il vise à approfondir les besoins de recherche identifiés dans ce document et a pour objectif d'évaluer les mesures et

¹⁷ <https://www.openfoam.com/>

aménagements permettant de réduire les risques d'exposition des résidents et des personnes présentes situés à proximité des parcelles agricoles lors de l'application de PPP. En plus du volet modélisation évoqué plus haut, un volet expérimental porte sur la mesure de l'efficacité de différents matériels de pulvérisation et de barrières physiques à limiter la dérive de pulvérisation (dépôt au sol, concentration dans l'air et exposition cutanée des riverains) pour des pratiques en grandes cultures, viticulture et arboriculture.

2.2. Expérimentation : divers outils à diverses échelles

L'acquisition de jeux de données reste indispensable tant que notre compréhension des phénomènes n'est pas complète. Nous avons vu que différents types de facteurs gouvernent le processus de volatilisation (caractéristiques des produits, conditions météorologiques, pratiques et conditions de surface). Ainsi, dans une démarche d'analyse du déterminisme des processus, il peut être nécessaire de mobiliser des systèmes dans lesquels certains facteurs sont contrôlés (typiquement, la température ou le vent) pour tenter d'identifier l'effet d'autres facteurs. C'est le cas des tunnels de ventilation disposés au champ qui permettent d'acquérir des données en conditions semi-contrôlées (le sol étant un sol en conditions réelles) ou les systèmes de laboratoire en conditions contrôlées. L'acquisition de jeux de données en conditions réelles au champ reste également indispensable afin de fournir des jeux de données de tests pour les modèles développés et permettre des quantifications de l'efficacité de pratiques pour limiter la volatilisation.

Ces campagnes expérimentales sont assurées par mes collègues techniciens et ingénieurs de l'équipe avec qui les protocoles sont définis, en mesures physiques (B. Durand, O. Fanucci, D. Flura, J. Depuydt, P. Buysse) et en analyses chimiques (C. Décuq, B. Esnault, M. Deschamps, F. Lafouge, MF Rousseau, V. Bergheaud) et ponctuellement pour les applications en conditions semi-contrôlées (G. Grandeau, JC Gueudet).

2.2.1. Un préalable : la quantification des concentrations en pesticides dans l'air (et dans l'eau)

La mesure des flux de volatilisation ou de dépôts secs repose sur la mesure de concentrations en pesticides dans l'air qui requièrent des mises au point spécifiques.

2.2.1.1. Une chaîne de prélèvement et d'analyse dédiée

En l'absence d'analyseur permettant une quantification directe des concentrations en pesticides dans l'air, la chaîne de prélèvement et d'analyse classique repose sur trois étapes : (1) prélèvement actif¹⁸ et piégeage des pesticides dans l'air sous forme gazeuse sur des adsorbants adéquats, (2) extraction depuis l'adsorbant et (3) quantification des masses piégées pour *in fine* quantifier les concentrations dans l'air (moyennant la connaissance du volume d'air prélevé). A chaque étape, un panel de solutions est disponible. Divers adsorbants sont disponibles (PUF, XAD-2, Tenax, ...) ainsi que diverses méthodes d'extraction des pesticides piégés sur ces adsorbants, en utilisant des solvants organiques (méthodes par soxlet, agitation ou ASE – Accelerated Solvent Extraction) ou sans en utiliser grâce à une désorption thermique directement couplée à la chaîne analytique (le plus souvent en chromatographie gazeuse). Quant aux détecteurs, on peut en utiliser divers : à capture d'électrons, thermo-ionique, spectromètre de masse, ... Différents critères permettent de faire ces choix, notamment la nature physico-chimique des composés dont on souhaite quantifier les concentrations – un composé thermolabile ne pourra pas être extrait par désorption thermique. Par ailleurs, la limite de quantification de la chaîne analytique choisie conditionne le choix du volume d'air prélevé, donc le choix du débit et de la durée de prélèvement, un compromis étant à

¹⁸ *Des capteurs passifs sont également en cours de développement dans la communauté scientifique, mais ils ne sont pas encore utilisés pour mesurer des flux de volatilisation.*

trouver en prenant également en compte la capacité de piégeage de l'adsorbant pour le composé étudié. Un de nos objectifs portant sur l'observation au champ de la volatilisation et de son évolution diurne, les durées de prélèvement doivent pouvoir être relativement courtes -de quelques heures au plus. Par ailleurs, une des méthodes usuellement utilisée pour quantifier les flux d'émission de composé chimique au champ, et utilisée couramment pour les pesticides, repose sur la mesure du gradient de concentrations dans l'air à différentes hauteurs nécessitant, de ce fait, une précision la plus élevée possible dans la mesure des concentrations.

Après des premiers résultats obtenus par extraction par solvant (par Soxhlet, agitation ou à l'aide d'un système ASE d'extraction à haute température et pression), l'extraction via une désorption thermique des pesticides piégés sur l'adsorbant, méthode déjà utilisée par nos collègues canadiens (Pattey et al., 1995) s'est vite avérée la méthode la plus adaptée à nos objectifs car elle permet d'abaisser significativement les limites de quantification. Elle nous a permis d'accéder au cycle diurne du flux de volatilisation de la trifluraline appliquée sur un sol nu ainsi qu'à la quantification de l'abatement du flux de volatilisation après l'incorporation du composé dans les premiers cm de sol dans les 24h après l'application (Bedos et al., 2006). En effet, avec le système de prélèvement suivi d'une désorption par solvant, même si la trifluraline a été détectée dans la plupart des échantillons après une étape de concentration de la solution d'extraction (par évaporation du solvant d'extraction), les concentrations n'ont pu être quantifiées que pour les échantillons prélevés avant l'incorporation et pour les prélèvements longs après l'incorporation (nuit). Des niveaux similaires de concentrations ont été observés pour les deux méthodes. Cet écart de sensibilité entre des analyses issues d'une extraction par désorption thermique et par solvant avait également été observé par (Cessna et al., 1995).

Par ailleurs, la précision de la quantification des concentrations a été constamment améliorée grâce à des développements spécifiques comme la rampe de dopage des tubes d'adsorbants (développée par mes collègues chimistes (C. Décuq)) qui permet d'augmenter la répétabilité dans la préparation des gammes d'étalonnage. À noter également un passage progressif de la mesure des volumes d'air prélevés initialement réalisée grâce à des compteurs à gaz vers des débitmètres massiques contrôleurs de débit. Ces derniers, tout en améliorant la fiabilité de la mesure du volume d'air, permettent d'assurer un débit constant sur la durée du prélèvement et facilitent ainsi l'analyse chromatographique ultérieure. Les mises au point analytiques se sont également reposées sur un système de laboratoire *ad hoc* dont plusieurs versions ont été développées avant d'arriver au système permettant de mesurer la volatilisation et le dépôt sur l'eau présenté ci-après.

L'extraction par désorption thermique présente également l'avantage de permettre l'analyse en ligne des pesticides présents dans l'eau : une première extraction des pesticides depuis l'eau est réalisée à l'aide de barreaux SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction), puis les pesticides sont désorbés depuis ces barreaux par désorption thermique. Ainsi, une même chaîne analytique peut être mise en œuvre pour quantifier les pesticides présents dans la matrice air mais également dans la matrice aqueuse (eaux de surface, eaux de pluie). Adaptée d'après (Bourdat-Deschamps et al., 2007), cette méthode nous a permis de quantifier les concentrations en pesticides dans l'eau après dépôts gazeux ou dans l'eau de pluie ainsi que présenté en introduction (Décuq et al., 2022). Ainsi, pour analyser la contamination des eaux de pluie dans la cadre des projets Rescape (APR Ecophyto, coordonné par C. Pélosi et C. Fritsch) et Ping (AMI INRAE Smach, coordonné par C. Pélosi, C. Bertrand et C. Fritsch), la mise au point d'une analyse multi-résidus (jusqu'à 30 composés simultanément analysés à la fois dans des échantillons d'eau de pluie et des prélèvements d'air) a reposé sur la définition d'un plan d'expérience spécifique permettant d'identifier les conditions optimales d'extraction et de désorption. Plusieurs pesticides ont été quantifiés à la fois dans l'air et dans les eaux de pluie récoltées lors de prélèvements réalisés sur près d'un an pour les eaux de pluie et sur quelques jours pour les prélèvements d'air sur la zone atelier Plaine-Val de Sèvre. Les niveaux de concentrations observés sont compris entre 0.03 à 23 ng m⁻³ dans l'air et entre 0.5 et

170 ng L⁻¹ dans les eaux de pluies récoltées ainsi qu'indiqué en introduction. Les ordres de grandeurs des concentrations dans l'air sont globalement cohérents avec la littérature ((Villiot et al., 2018), (AASQA Nouvelle Aquitaine, 2018)). Ces premiers résultats d'analyse de l'air prélevés in situ montrent la faisabilité de quantifier les molécules cibles avec le système de prélèvement déployé (faible débit, temps d'échantillonnage relativement courts) ((Decuq et al., 2019); (Décuq et al., 2022)). A noter toutefois que cette chaîne basée sur une désorption thermique n'est adaptée que pour les composés non thermolabiles.

2.2.1.2. Une analyse en direct et à haute fréquence ?

Ainsi qu'indiqué ci-dessus, aucun analyseur ne permettait, jusqu'il y a peu de temps, de mesurer les concentrations en pesticides présents en phase gazeuse dans l'air de manière directe. Cependant, un analyseur est à présent disponible pour mesurer en ligne à une fréquence élevée (~secondes) les concentrations en composés organiques volatils (COV) dans l'air sur le terrain (Karl et al., 2005) : le PTRMS (spectrométrie de masse à transfert de protons). Permettant un suivi fin des concentrations à haute fréquence sur une durée de plusieurs semaines, cet analyseur représente un fort potentiel dans le cas de l'étude de la volatilisation des pesticides en offrant la possibilité d'un suivi plus long que celui offert par la technique DT/CPG/SM (lourde dès lors que l'on multiplie les jours de suivi) et l'éventuelle utilisation de méthodes d'estimation des flux par eddy-covariance. Sa capacité à mesurer des concentrations en pesticides dans l'air a été testée par (Vesin et al., 2013) en air intérieur dans le cas du transfluthrin présent à quelques µg m⁻³. Mais, un enjeu fort porte sur sa capacité à mesurer les concentrations en milieu ambiant, beaucoup plus faibles : de quelques nanogrammes par mètres cubes (voire moins) dans l'air ambiant, à quelques centaines au-dessus des sources.

Des mesures ont été réalisées en 2018 sous l'impulsion de B. Loubet à l'aide d'un PTR-Qi-TOF-MS – gamme particulièrement sensible- acquis au laboratoire dans le cadre de l'infrastructure ANAEE (ANalysis and Experimentation on Ecosystems, Europe), après un traitement fongicide. Les résultats ont été tout à fait encourageants. En effet, la concentration en chlorothalonil a pu être suivie pendant près de trois semaines (résultat en cours de publication). La dynamique est cohérente avec celle observée grâce aux prélèvements pendant trois jours sur adsorbant solide suivi de la désorption thermique couplée au GC-MS. Un des défis porte cependant sur la calibration du PTRMS qui bute sur la génération d'une quantité connue de pesticides en phase gaz. N'ayant pas pu réaliser cette calibration au préalable, nous avons utilisé la quantification en DT-CPG-SM comme référence, illustrant ainsi bien la complémentarité des deux approches en termes d'identification des composés et de quantification. Un projet en cours –Online PTR4Pest (APR ADEME CORTEA coordonné par B. Loubet), porte notamment sur cette étape de calibration, puis sur l'acquisition de jeux de données au champ en contexte de grandes cultures et viticoles. La campagne de mesures menées en 2020 sur la volatilisation du prosulfocarbe et de la pendiméthaline confirme la faisabilité de la mesure de concentrations par le PTR-Qi-TOF-MS en conditions réelles (résultats en cours d'exploitation).

⇒ Ainsi, les travaux expérimentaux présentés ci-après reposent sur une quantification des concentrations en pesticides dans l'air et dans l'eau requérant des mises au point rigoureuses. Cette étape constitue un des piliers des travaux présentés ci-après.

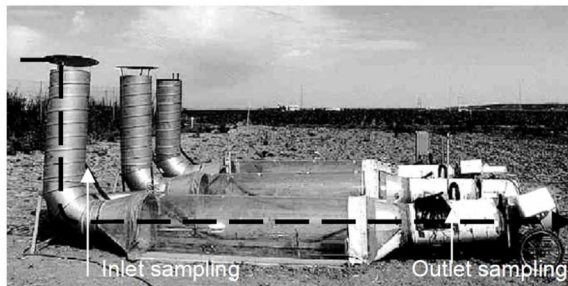
2.2.2. Acquisition de jeux de données de flux de volatilisation

2.2.2.1. Mesures du flux de volatilisation

En conditions au champ, nos travaux ont reposé sur la mise en œuvre de (1) parmi les méthodes micrométéorologiques disponibles (Majewski, 1999), la méthode micro-météorologique des gradients, l'une des plus courantes utilisées pour les pesticides (dans près de 50% des études) et (2) l'inversion d'un modèle de dispersion atmosphérique. Pour rappel, la méthode micro-

météorologique classique des gradients est basée sur une mesure des profils verticaux de concentrations en pesticides dans l'air, de l'intensité du vent et de la température de l'air. Quant à la modélisation inverse, elle repose sur l'inversion d'un modèle de dispersion atmosphérique, dans le cas présent, le modèle FIDES (Loubet et al., 2001) présenté précédemment. En mode inverse, il permet d'estimer une source à partir de la concentration à une hauteur choisie sur la source émettrice et des mesures micro-météorologiques standards, en considérant toutefois un domaine homogène d'une largeur définie dans la direction parallèle au vent et infinie dans la direction perpendiculaire au vent.

En conditions semi-contrôlées, les tunnels de ventilation (photo ci-contre) disposés au champ sont



particulièrement adaptés à la mesure de l'effet d'un facteur sur la volatilisation. Basé sur un bilan de masse, le calcul du flux repose sur la différence de concentrations entre l'entrée et la sortie du tunnel et le débit de l'écoulement de l'air dans le tunnel (Loubet et al., 1999). Le dispositif de mesure de la concentration a été modifié via des adsorbants adaptés à la mesure de concentrations en pesticides (cf. Section

2.2.1).

En conditions contrôlées : deux systèmes de laboratoire ont été développés spécifiquement pour les pesticides.

- Afin d'explorer le comportement de pesticides sur des feuilles, un système de laboratoire constitué de trois réacteurs en parallèle a été développé (Figure 10, Lichiheb et al., 2015) pour (1) étudier la volatilisation en conditions contrôlées (température de 20-25°C, système à l'obscurité pour s'affranchir du processus de photodégradation, débit d'air au-dessus des feuilles contrôlé), et (2) étudier la distribution au cours du temps du composé sur la feuille.

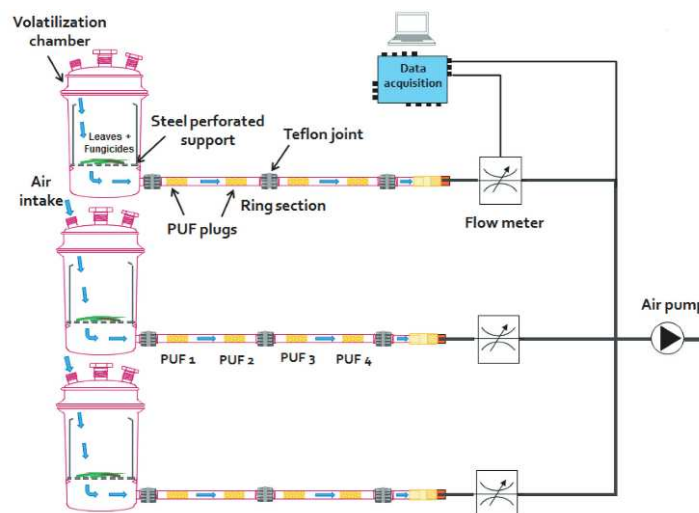


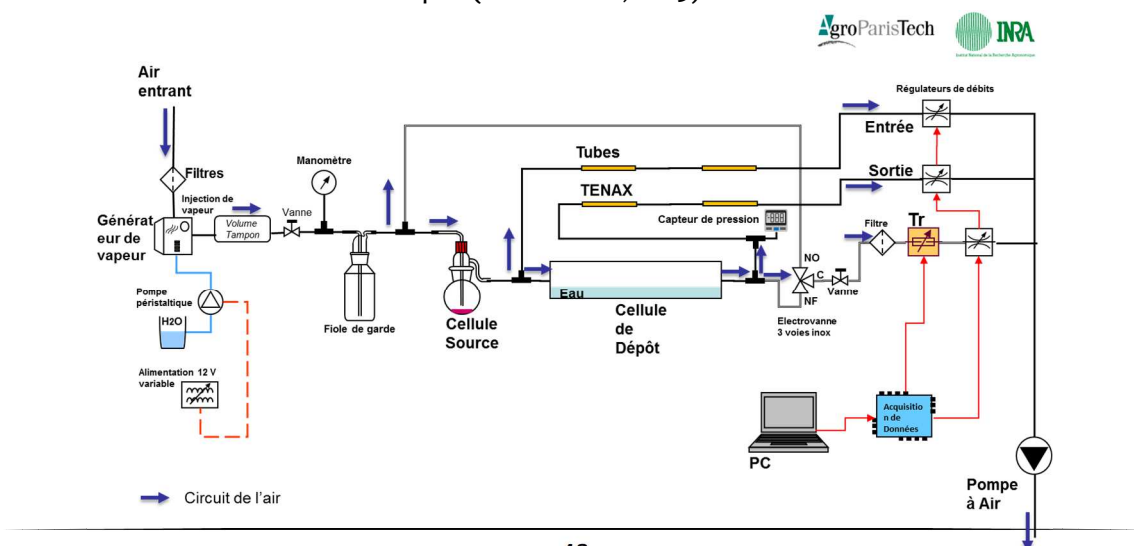
Figure 10 : Schéma du dispositif de laboratoire développé pour étudier la volatilisation et les processus de pénétration, adsorption sur des feuilles (Lichiheb et al., 2015)

Ces expérimentations ont été réalisées en utilisant des molécules radiomarquées au ^{14}C (epoxiconazole, chlorothalonil et fenpropidine, purs et formulés dans respectivement les produits suivants : Opus New, Banko, Gardian) pour atteindre des niveaux de quantification suffisamment bas. Une des originalités de ces travaux porte sur la mise au point du protocole d'extraction des composés depuis les feuilles défini en quatre étapes successives. En effet, Willis and McDowell (1987) ont fait la distinction entre les « résidus

délogeables » et les « résidus totaux ». Les résidus « délogeables » se réfèrent aux composés en surface habituellement pouvant être retirés de la feuille par l'utilisation d'eau et de détergent avec des solvants organiques sur des temps d'extraction courts (15 à 60 s). La seconde se rapporte aux résidus généralement obtenus par une extraction rigoureuse et/ou de longue durée avec des solvants organiques. Une extraction définie en 4 étapes permet ainsi d'accéder à la fraction de pesticide susceptible: i) d'être lavée par la pluie, supposée correspondre à la fraction lavable à l'eau, ii) d'être adsorbée sur la surface de la feuille, supposée correspondre à la fraction extraite à l'éthanol, (iii) d'avoir pénétré dans la cuticule, supposée correspondre à l'extraction à l'hexane et (iv) d'avoir pénétré dans les tissus foliaires, supposée correspondre à la fraction des résidus issue de la combustion de la feuille.

L'apport des produits a été fait à l'aide d'une micropipette sur 3 feuilles de blé prélevées préalablement au champ par chambre de volatilisation (au nombre de trois). Afin de rester dans une plage de temps au sein de laquelle la feuille de blé coupée soit relativement bien conservée, les expérimentations n'ont pas dépassé 24h et se sont échelonnées entre 1, 3, 6 et 24h pour étudier la dynamique des processus sur 24h.

- Afin d'étudier le déterminisme du processus de dépôt, un système de laboratoire original dans le sens où il permet de mesurer à la fois la volatilisation des pesticides ET le dépôt sur une surface d'eau a été développé en concertation avec mes collègues (Figure 10). Il nous a permis de tester la paramétrisation de la résistance au dépôt implémentée dans FIDES. Le principe du système de laboratoire développé est simple : il repose sur le passage d'un écoulement d'air chargé en matières actives sous forme gazeuse au-dessus d'une surface d'eau sur laquelle les matières actives peuvent se déposer. Le système est donc constitué de deux cellules : une cellule Source dans laquelle des matières actives déposées au préalable se volatilisent pendant les expérimentations et une cellule de Dépôt placée en aval de la cellule Source dans laquelle un volume d'eau est introduit au préalable et au-dessus de laquelle passe l'air chargé en matières actives volatilisées. Une dérivation de l'écoulement d'air en sortie de la cellule Source permet, sur une des branches, de quantifier la volatilisation des composés, et sur l'autre branche, de permettre à l'écoulement d'air chargé en pesticide(s) gazeux volatilisé(s) de passer au-dessus de la surface d'eau. Les débits d'air sont contrôlés par des débitmètres massiques, la température est mesurée en divers endroits du système pour s'assurer de l'homogénéité de la température de la totalité du système (qui est placé dans un caisson isolant) et enfin l'humidité de l'air peut être fixée à différents niveaux grâce à un générateur d'humidité, niveau contrôlé grâce à un capteur de point de rosée qui permet de suivre l'évaporation de l'eau depuis la cellule de dépôt. A notre connaissance, aucun système similaire n'existe, les systèmes développés mesurant soit la volatilisation soit le dépôt (Staffa et al., 2015).



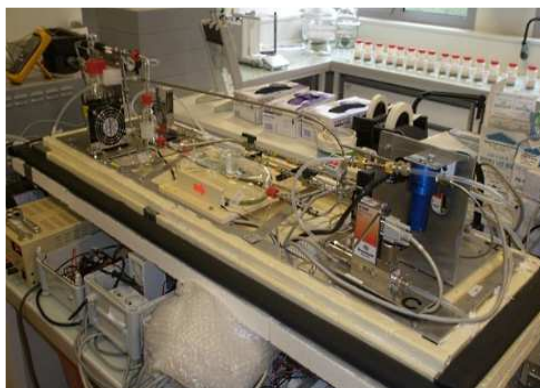


Figure 11 : Schéma de fonctionnement (O. Fanucci) et photo du système de laboratoire développé pour mesurer la volatilisation ET le dépôt gazeux sur l'eau de sept substances actives.

Un ensemble de 17 expérimentations de trois heures chacune ont été conduites avec un mélange de sept substances actives (chorothalonil, fenpropidine, clomazone, S-métolachlore, trifluraline, métazachlore, et fenpropimorphe) apportées initialement en solution dans un solvant dans la cellule Source. Des températures ont été fixées à 10, 15, 20 et 25°C et des humidités relatives de 16 à 21%. Un régime laminaire est établi dans la cellule de dépôt.

2.2.2.2. Composition du jeu de données

La question que l'on se pose dans cette section est la suivante : comment constituer un jeu de données idéal ? La réponse dépend bien sûr des objectifs.

En ce qui concerne plus particulièrement les mesures au champ, une réflexion a été menée lors de plusieurs workshops européens sur les différentes méthodes de mesures de flux de volatilisation mises en oeuvre par la communauté. Cette réflexion a abouti, en 2018 à la rédaction de protocoles harmonisés de mesures de la volatilisation mais également de la dérive des gouttelettes lors de l'application (projet PREPARE, APR ADEME CORTEA, que j'ai coordonné avec J.-P. Douzals (INRAE UMR ITAP) et E. van den Berg (Wageningen), (Bedos et al., 2019)). Ces protocoles ont été discutés lors d'un workshop international (Montpellier, juin 2018) qui a réuni une vingtaine d'experts européens et deux collègues américains. Concernant le protocole portant sur la volatilisation, les différentes rubriques du protocole portent sur :

- ✓ la définition des objectifs de l'expérimentation ;
- ✓ le choix des molécules ;
- ✓ les méthodes de prélèvement d'air et d'analyse chimique ;
- ✓ les méthodes de mesures des flux de volatilisation comprenant les variables météorologiques à suivre avec des conseils sur les capteurs disponibles ;
- ✓ les contraintes sur la configuration de la parcelle selon la méthode utilisée ;
- ✓ la mesure de la dose appliquée ;
- ✓ le contrôle qualité des mesures, le calcul d'incertitude ;
- ✓ les mesures ou informations complémentaires à acquérir ;
- ✓ les conseils généraux ;
- ✓ Une liste de documents de référence selon les méthodes choisies.

La discussion sur la finalité des protocoles a fait émerger une structuration originale du protocole basée sur différents niveaux de complexité de mesures dans certaines rubriques du protocole. Ainsi, trois niveaux de complexité ont été définis :

- ✓ Bronze : mesures *a minima* pour s'assurer d'une mesure de qualité ;
- ✓ Silver : mesures d'un niveau intermédiaire permettant un raffinement par rapport au niveau précédent ;
- ✓ Gold : mesures les plus complètes si l'on dispose de tous les équipements et compétences requises.

Ainsi, par exemple, selon le niveau, la fréquence de quantification des concentrations dans l'air est plus ou moins grande : distinction jour/nuit pour le niveau bronze, 1h ou moins pour le niveau or. Le suivi des conditions micrométéorologiques est également plus ou moins élaboré : depuis une station météorologique classique à la mobilisation d'un ou plusieurs anémomètres soniques par exemple.

La possibilité d'extrapoler les protocoles en cours de définition à divers types de cultures a été discutée : de grandes cultures à viticulture et arboriculture. Des points de vigilance ont été identifiés dans le cas de la vigne (la longueur de rugosité dépendant de l'orientation des rangs par rapport à la direction du vent). Le cas des mesures en arboriculture a été identifié comme requérant obligatoirement le niveau Silver (pas de niveau Bronze). C'est un cas nécessitant des campagnes de tests dédiés qui représentent un vrai défi.

Pour en revenir aux objectifs des travaux présentés dans ce document, le fait qu'ils portent sur la compréhension du processus de volatilisation amène à privilégier le niveau Gold.

En effet, en plus de la quantification du flux en tant que tel, les facteurs gouvernant le processus (présentés en introduction) doivent également être suivis. Cela comprend en premier lieu une mesure appropriée de la dose appliquée pour ne pas en rester à la dose théorique qui n'est pas toujours respectée. Cela est aussi vrai pour les expérimentations en conditions contrôlées, ce qui reste une difficulté. En conditions réelles, les conditions d'application (matériel, hauteur de buses,...) doivent être renseignées. En cas d'application sur couvert végétal, il est nécessaire de rechercher à quantifier la répartition de la pulvérisation entre le couvert et le sol car les flux de volatilisation depuis le sol et depuis la surface foliaire peuvent présenter des intensités et des dynamiques différentes en fonction des conditions de surface. Le couvert (hauteur et LAI notamment), le type de sol et sa teneur en matière organique doivent être caractérisés, ainsi que la configuration spatiale de la parcelle traitée et alentours. Suivre, en plus des conditions météorologiques locales, les conditions de surface en humidité et température à une fréquence horaire idéalement est également primordial. Pour les mesures en conditions réelles, un suivi de la concentration en pesticides dans l'air en amont des parcelles traitées permet de quantifier la contamination éventuelle de la masse d'air en amont de la parcelle traitée. Enfin, une quantification des termes du bilan d'énergie de surface (évaporation de l'eau, flux de chaleur sensible, flux de conduction thermique dans le sol et rayonnement net) permet de tester les prédictions du bilan d'énergie par les modèles et donc leur capacité à décrire les conditions d'échanges surface/atmosphère. Dans les systèmes en conditions contrôlées ou semi-contrôlées présentés ci-dessus, la mesure du débit d'air à l'intérieur du système permet de calculer les flux de volatilisation par bilan de masse, il doit être mesuré avec précision.

3. Bilan des activités : Principaux résultats

Sont présentés dans cette section en premier lieu les principaux résultats issus des travaux expérimentaux et de modélisation des échanges surface-atmosphère des pesticides, ce qui mènera à une discussion sur l'existence d'indicateurs de volatilisation. Seront ensuite présentées les principales avancées sur la dispersion des composés aux échelles supra-parcellaires. La dernière partie est consacrée aux principales collaborations qui ont permis la réalisation de ces travaux (voir le Tableau A1 pour les projets associés ainsi que le Tableau A2 pour les doctorants et post-doctorants associés à ces travaux) ainsi que mes activités d'expertise et d'enseignement.

3.1. Étude des processus d'émission, de dépôt gazeux

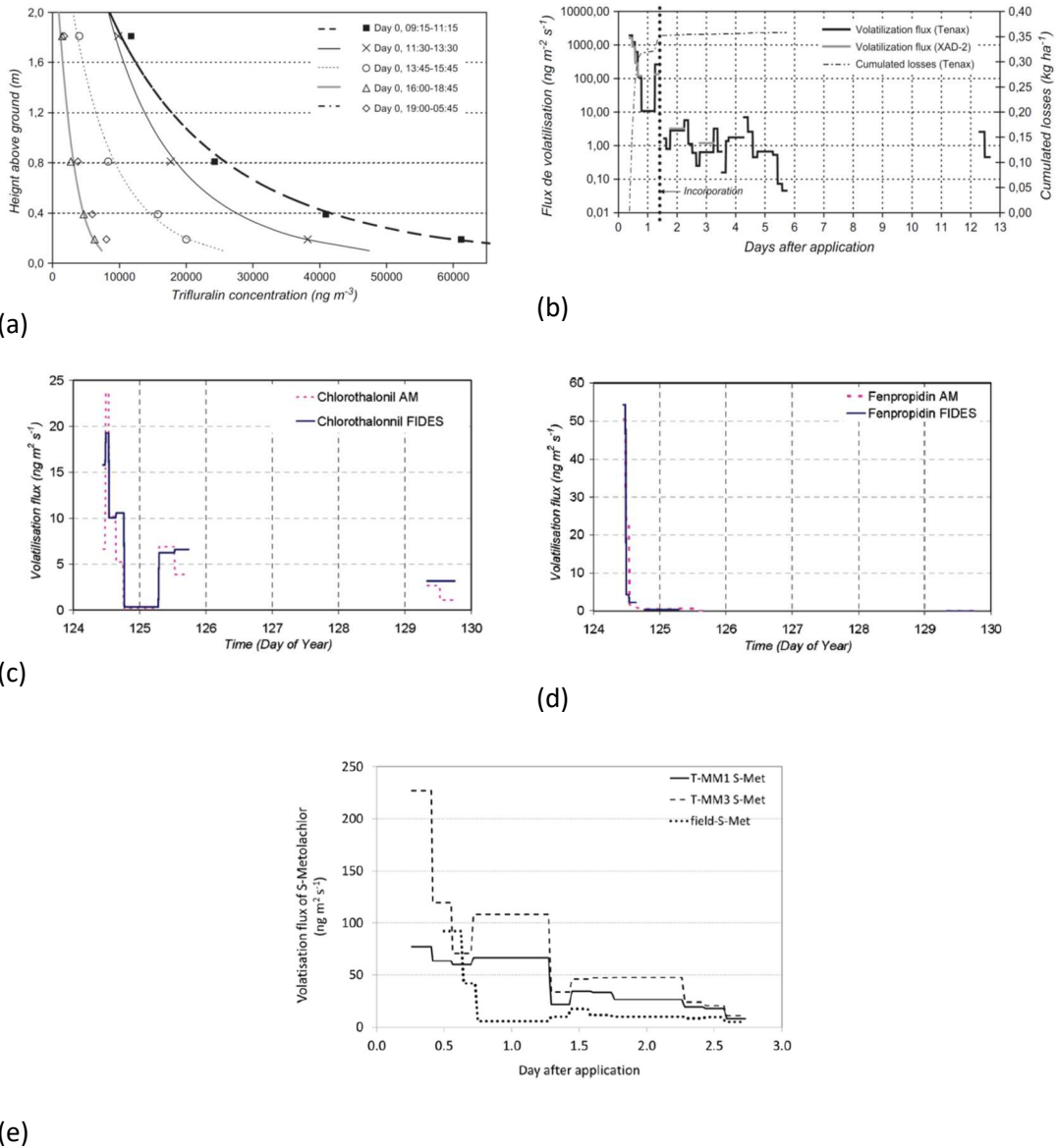
Cœur initial de mon thème de recherche, l'étude du déterminisme du processus de volatilisation depuis la surface traitée a reposé sur l'acquisition de jeux de données à partir de méthodes classiques présentées en Section 2 et l'adaptation de deux modèles de volatilisation, également présentés en Section 2. Ensuite, l'étude de la dispersion atmosphérique de cette fraction volatilisée nous a conduit à approfondir l'étude des facteurs gouvernant les dépôts gazeux des pesticides sur les eaux de surface.

3.1.1. La volatilisation des pesticides à l'échelle parcellaire

3.1.1.1. Observations au champ

L'une des premières étapes avant de réaliser les expérimentations est le choix des composés. Pour l'étude du déterminisme du flux de volatilisation, les critères de sélection pour les mesures au champ sont les suivants : (1) utilisation en cours en agriculture, (2) une volatilité théorique attendue significative, (3) leur quantification dans l'atmosphère lors des campagnes de monitoring, et (4) la faisabilité de leur analyse avec les chaînes analytiques disponibles. Nos travaux ayant débuté en conditions de grandes cultures, trois herbicides appliqués sur sol nu (trifluraline, atrazine, alachlore) et deux fongicides appliqués sur blé (chlorothalonil et fenpropidine) ont été sélectionnés. Récemment, nous avons exploré la mesure à l'aide du PTRMS du flux de volatilisation de deux herbicides appliqués sur sol nu (pendimethaline et prosulfocarbe) dont les résultats sont en cours d'exploitation. La sélection du prosulfocarbe était également motivée du fait du problème de contamination de cultures de pommes et cresson (évoqué en introduction) dont l'explication reste partielle. Or, la volatilisation de ce composé est peu connue et aucun jeu de données avec une quantification directe de la volatilisation n'a été identifié. En ce qui concerne les pratiques en viticulture, nous avons choisi de travailler, parmi les produits utilisés par les viticulteurs chez qui nous avons mené les expérimentations la cyflufénamide. Le Tableau 2 synthétise les principales caractéristiques de ces composés.

La Figure 12 et le Tableau 2 illustrent la gamme de flux de volatilisation observés, couvrant des flux instantanés de quelques $\text{ng/m}^2/\text{s}$ à plus de $1000 \text{ ng/m}^2/\text{s}$ (cas de la trifluraline avant son incorporation au sol 24h après son application). Les flux suivent en général un cycle diurne avec un minimum la nuit et une évolution temporelle montrant soit une décroissance dans le temps assez rapide (cas de la fenpropidine par exemple dont on ne peut plus mesurer le flux de volatilisation dès 24h après l'application) soit un flux de volatilisation se maintenant à un niveau similaire pendant plusieurs jours comme dans le cas du chlorothalonil dont le flux observé 5 jours après l'application reste à un niveau quasi similaire à celui observé le jour 3. Des résultats récents obtenus à l'aide du PTRMS (Section 2.2.1), montrent un flux pendant près de 20j après l'application (publication en cours).



(e)

Figure 12: (a) profils de concentrations (ng m⁻³) en trifluraline aux dessus d'une parcelle traitée (sol nu) pour plusieurs périodes de prélèvement (b) flux de volatilisation (ng m⁻² s⁻¹) mesuré au champ de la trifluraline (sol nu); (c) et (d) flux de volatilisation (ng m⁻² s⁻¹) mesurés au champ de chlorothalonil et fenpropidine (blé); (e) flux de volatilisation de S-métolachlore (ng m⁻² s⁻¹) mesurés au champ (sol nu) et en tunnels de ventilation (sol nu et résidus de cultures)

En termes de flux cumulés, le composé présentant le plus fort flux de volatilisation après une application sur sol nu est la trifluraline (Tableau 2). Après 6 jours, 30% de la dose théorique et 41% de la dose mesurée ont été perdus par volatilisation. Les pertes pour l'alachlore ou le S-métolachlore sont de quelques pour cent de la dose appliquée mesurée et encore plus faibles pour l'atrazine (quelques 0.1%), ce qui est en accord avec la littérature et la théorie au vu de leurs caractéristiques physico-chimiques (nous reprendrons ce point dans la partie discussion en Section 3.1.2).

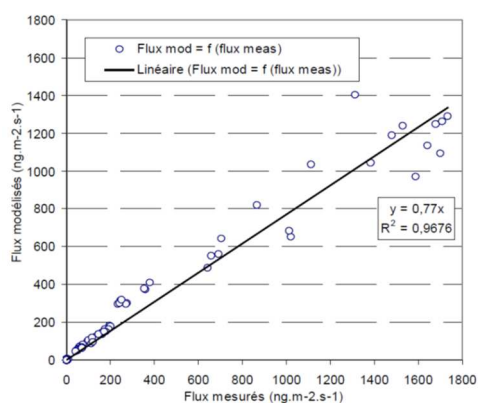
Tableau 2 : Synthèse des données de flux cumulés obtenus lors des expérimentations au champ (les propriétés physico-chimiques sont extraites de la BD PPDB¹⁹, entre parenthèse : valeurs choisies selon mesure ou BD Sph'Air) * interdites en France à présent § (Alletto et al., 2013) §§ (Aslam et al., 2013)

Composés	P _{vap} (Pa)	S _w (mg L ⁻¹)	K _H (Pa m ³ mol ⁻¹)	K _{oc} (m ³ kg ⁻¹)	Log (K _{ow})	DT50 (j)	E _{eff}	Flux cumulé (%) / dose théorique / dose mesurée	Nb jours	Commentaires
Trifluraline*	9,5 10 ⁻³	0.221	10.2	15.8 (4.6)	5.27	181	1.3E ⁻⁰²	30% / Dose théorique 41% / dose mesurée	6j	Sol nu (Chavenay) (Bedos et al., 2006) Incorporation 24h après l'application Méthode aérodynamique
Atrazine* 2000 2001	3.9 10 ⁻⁵ (20°C)	35	1.5 10 ⁻⁴	0.1 (0.09)	2.7	66	1.8E ⁻⁰⁵	0.3% / dose théorique - 0.5% /dose théorique 0.9% /dose mesurée	4j 5j	Sol nu (Rennes) (Cellier et al., 2004) Méthode aérodynamique
Alachlore* 2000 2001	2.9 10 ⁻³ (20°C)	240	3.2 10 ⁻³	0.335 (0.122)	3.09	35	6.3E ⁻⁰⁵	1.3% /dose théorique 1.6% /dose théorique 8.6 %/dose mesurée	4j 5j	Sol nu (Rennes) (Cellier et al., 2004) Méthode aérodynamique
S-métolachlore	3.7 10 ⁻³ (25°C)	480	2.2 10 ⁻³	0.206 (sol) [§] 0.062-0.118 ^{§§} (résidus culture)	3.05	14.5	4.3E ⁻⁰⁵	2.8% /dose mesurée 3.7% /dose mesurée	3j	Sol nu (Bedos et al., 2017) (Toulouse) Modèle inverse
Chlorothalonil* 2006 2018	7.6 10 ⁻⁵ (20°C)	0.81	2.5 10 ⁻²	2.632	2.94			0.6%/dose théorique 1.7%/ dose théorique	1.25j 3j/20j	(Bedos et al., 2010) Méthode aérodynamique Blé (Grignon) (Gros et al., 2020)
Fenpropidine	17 10 ⁻³	530	3.39	71.79	2.9			0.8%/dose appliquée	1.25j	Blé (Grignon) (Bedos et al., 2010) Méthode aérodynamique
Cyflufénamide	3.5 10 ⁻⁵	0.52	2.81 10 ⁻²	-	4.7			≈ 8% / dose théorique (En cours)	3j	Vigne 2019, 2021 (Pouzolles) (Capoglu, 2020) Vigne 2021 (Mérignac) Méthode aérodynamique
Prosulfocarbe	7.9 10 ⁻⁴	13.2	1.5 10 ⁻²	1.7 (K _{ffc})	4.48	11.9	3.6E ⁻⁰⁵	En cours	3j	Sol nu (Mons)
Pendiméthaline	1.94E ⁻⁰³	0.33	1.27	15.7	5.2	123	8.2E ⁻⁰⁴	En cours	3j	Sol nu (Mons)

¹⁹ <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> consultée le 04/03/2022

En ce qui concerne les fongicides appliqués sur blé, on observe une volatilisation d'intensité plus faible pour le chlorothalonil que pour la fenpropidine, en accord avec leur pression de vapeur saturante. Cependant, la volatilisation du chlorothalonil semble continuer dans le temps alors qu'elle n'est plus mesurable pour la fenpropidine dès le second jour, générant ainsi un flux cumulé plus important pour le chlorothalonil que pour la fenpropidine. Ce comportement reflète très certainement le fait que le chlorothalonil est un fongicide de contact et la fenpropidine un fongicide systémique donc censé pénétrer dans les feuilles. Ces observations nous ont amenés à conduire des études en laboratoire pour tester cette hypothèse (cf Section 3.1.1.4).

Un atout des mesures directes de volatilisation dans des conditions réelles est de pouvoir quantifier l'effet d'une pratique. Une incorporation au sol de la trifluraline a été réalisée 24h après l'application sur les 5-6 premiers centimètres de sol ainsi que préconisé. En passant d'environ 200 ng/m²/s juste avant l'incorporation à quelques ng/m²/s après l'incorporation, l'intensité du flux de volatilisation a ainsi décliné de deux ordres de grandeurs, ce qui nous a permis d'évaluer que 98% des pertes par volatilisation mesurées sur 6j ont eu lieu avant l'incorporation (Figure 13b).



Comparaison des méthodes d'estimation des flux : la comparaison des flux de volatilisation de la trifluraline mesurés à l'aide de la méthode aérodynamique et par modélisation inverse a constitué également un premier test dans le cas des pesticides de la capacité de FIDES en mode inverse à calculer un flux de volatilisation (Cellier et al., 2004). Il montre toute la pertinence de cette approche, où, moyennant la connaissance des conditions de turbulence locales et la concentration en pesticide à un niveau au-dessus de la parcelle, le flux de volatilisation peut être calculé de manière tout à fait satisfaisante (figure ci-contre).

⇒ Ces travaux en conditions réelles fournissent des illustrations de flux de volatilisation influencés par les propriétés des composés, les conditions ambiantes, les interactions de surfaces et montrent ainsi le besoin d'aller plus loin pour leur interprétation.

3.1.1.2. Analyse de l'effet des conditions de surface de sol sur la volatilisation : études en conditions semi-contrôlées

Les observations en conditions réelles permettent d'acquérir des jeux de données mais leur interprétation reste complexe au vu du nombre de processus et de facteurs impliqués dont les effets peuvent être corrélés. Ainsi, des méthodes permettant de contrôler certains facteurs peuvent s'avérer pertinentes dans une phase d'interprétation. Après un premier test en 1999 quant à la faisabilité de la mesure de flux de volatilisation de pesticides avec les systèmes de tunnels de ventilation développés dans l'équipe pour étudier la volatilisation de l'ammoniac après une fertilisation, une seconde expérience a eu pour objectif d'estimer la répétabilité de la mesure de flux de volatilisation en utilisant trois tunnels placés dans des conditions semblables. La répétabilité de l'estimation du flux de volatilisation s'est montrée tout à fait satisfaisante (Figure 13a) et l'incertitude sur la quantification des flux estimée de l'ordre de 25 %. Cette incertitude peut être significativement réduite par la mesure systématique et en continu du débit d'air dans chaque tunnel (ce qui a été fait ultérieurement) (Bedos et al., 2002c).

Suite à ces travaux, trois expérimentations ont porté sur l'analyse de l'effet d'un facteur sur la volatilisation que sont (1) le contenu en eau du sol, (2) la présence de résidus de culture ou (3) l'ajout d'un adjuvant.

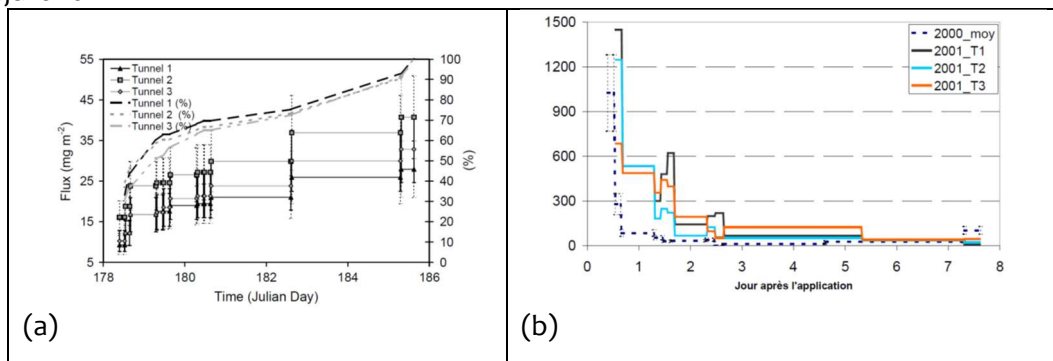


Figure 13: Flux de volatilisation de la trifluraline (a) cumulés, observés dans 3 tunnels dans les mêmes conditions d'humidité (Bedos et al., 2002c) et (b) en fonction du temps, observés dans 3 tunnels différenciés par le contenu en eau du sol initial, comparaison avec la moyenne des flux observés lors de l'expérimentation en conditions semblables pour les 3 tunnels (Cellier et al., 2004)

- 1) Concernant l'effet de la teneur en eau du sol (cas de la trifluraline), la volatilisation a été suivie dans trois tunnels avec traitement identique et une teneur en eau différenciée par une irrigation avant l'application de l'herbicide (le tunnel T1 étant dans les conditions les plus humides et T3 le plus sec). En premier lieu, la différenciation en humidité pondérale du sol entre les différents tunnels était nette entre le sol du tunnel le plus sec (tunnel T3 dans la Figure 13b) et les deux autres sols surtout en surface et ce, tout au long de la période d'observation (d'autant plus marquée en surface). Par contre, entre les sols des tunnels T1 (le plus irrigué au départ) et T2 (une irrigation intermédiaire), l'humidité est différenciée juste après l'application, puis la différence s'estompe en fin d'expérimentation. La dynamique des flux de volatilisation est différente entre les conditions : juste après l'application, la volatilisation est moins intense depuis le sol sec que depuis les sols humides, puis elle est plus intense ensuite. Ce comportement peut s'expliquer par un effet couplé de l'humidité du sol et de la température (la température du sol s'élève d'autant plus que le sol est sec) ainsi que l'expression du processus d'adsorption en conditions sèches évoqué en Section 2 et repris ci-après.

- 2) Effet de la présence de résidus de cultures à la surface du sol (cas du S-métolachlore). Dans un contexte de non travail du sol, des résidus de culture peuvent être présents en surface du sol lors de l'apport de pesticides. Leur présence est à même de modifier le comportement de ces derniers et notamment leur volatilisation. Pour étudier ce potentiel effet, la volatilisation d'un herbicide du maïs (le S-métolachlore) a été suivie dans deux tunnels, l'un disposé sur une parcelle en sol nu (TMM1), l'autre sur une parcelle avec résidus de cultures de maïs (TMM3) (Bedos et al., 2017). Des différences de flux de volatilisation étaient attendues en raison (1) de différences d'adsorption des pesticides sur le sol et sur les résidus de culture : l'adsorption devrait être plus élevée sur les résidus de culture, même si le K_{oc} peut être plus faible (Tableau 2) en raison de la teneur en matière organique du paillis plus élevée que celle du sol; (2) les différences de surface d'échange avec l'atmosphère : les résidus de culture représentent une surface d'échange avec l'air plus importante que la surface du sol ainsi qu'une rugosité plus importante ; et (3) la teneur en eau de surface du sol et les conditions de température : le sol de TMM3 a été trouvé plus humide que celui de TMM1 avec des températures à la surface du sol similaires, voire légèrement plus élevées dans TMM3 juste après l'application. Si les taux de volatilisation ont été trouvés plus élevés en présence de résidus de cultures que depuis un sol nu juste après l'application, cette différence a diminué les jours suivants. Deux hypothèses ont été

émises : l'adsorption du composé sur les résidus végétaux peut être plus élevée que sur le sol et une dégradation chimique qui s'est probablement produite (des métabolites OA et ESA ont été observés dans le sol et les résidus de cultures de TMM3). La présence de résidus de cultures en surface du sol a donc, tout comme les conditions de température et d'humidité du sol présentées auparavant, influencé la dynamique du flux de volatilisation.

Cette étude a fourni également l'opportunité de comparer les flux de volatilisation mesurés en condition de sol nu en tunnel de ventilation par rapport à ceux mesurés en conditions réelles (Tableau 2). Les flux de volatilisation cumulés se sont avérés plus élevés dans le tunnel de ventilation qu'en conditions réelles. Cette différence a également été notée par Sintermann et al. (2012) qui identifient deux explications : un effet de la vitesse de friction plus élevée dans le tunnel par rapport à l'air ambiant et l'effet « oasis²⁰ », concept appliqué ici au cas de la volatilisation des pesticides. Cet effet oasis peut conduire à une augmentation de 30 % du flux pour une distance de 2 m comme dans le tunnel (Bedos et al., 2017). Par ailleurs, un flux plus élevé dans le tunnel pourrait également s'expliquer par le fait que la vitesse du vent est constante dans le tunnel jour et nuit (et aussi plus élevée que la moyenne sur le terrain), alors que la vitesse du vent ambiant diminue la nuit. Ces conditions ont entraîné une plus grande volatilisation dans les tunnels qu'à l'extérieur pendant les périodes nocturnes (également noté par (Genermont et al., 1998)), avec plus d'un tiers des pertes totales par volatilisation pour la première nuit dans le tunnel contre moins de 10 % dans les conditions ambiantes. Enfin, il convient également de noter que les conditions de surface du sol dans les 0-0,01 m de profondeur étaient assez sèches sur le terrain avec une variation diurne. Ce suivi temporel n'a pas pu être effectué dans le tunnel. Ces conditions sèches auraient pu conduire à l'adsorption gazeuse du S-métolachlore dans la matrice du sol, diminuant ainsi les taux de volatilisation observés au champ (Garcia et al. 2014). D'après des calculs de coefficients d'adsorption fournis par K. Goss (comm. pers.), le S-métolachlore présente un potentiel d'adsorption important sur la matrice du sol dans des conditions sèches. L'impact significatif de l'humidité de surface du sol sur la volatilisation du métolachlore a été confirmée par (Gish et al., 2009) ou (Prueger et al., 2017). Une comparaison plus poussée nécessiterait également des tests métrologiques sur l'effet de la méthode d'échantillonnage à la sortie du tunnel (ici, en un seul endroit) ainsi que de la turbulence, ainsi que suggéré par Loubet et al. (1999).

3) Effet des adjuvants sur la volatilisation (cas du S-métolachlore) : cette étude a fait suite à une sollicitation d'un partenaire privé (De Sangosse – Agridyn) désirant quantifier la potentielle efficacité d'adjuvants à limiter la volatilisation d'herbicides. Nous avons donc mobilisé cinq tunnels avec un traitement identique mais avec un ajout d'adjuvants différents dans quatre des cinq tunnels, le cinquième servant de témoin. Deux campagnes de suivi de la volatilisation du S-métolachlore sur cinq jours ont été conduites, ce qui s'est révélé assez lourd par l'ampleur des mesures à réaliser et la mise au point analytique requise (analyse en DT/CPG/SM) et une évaluation approfondie de l'incertitude de mesures. L'ensemble des résultats obtenus n'ont pas permis de dégager un effet des adjuvants sur la volatilisation du S-métolachlore dans les conditions testées. Les gammes de volatilisation observées ont été trop réduites : selon la campagne, elles vont de 6 à 11% ou de 3 à 6% de pertes cumulées rapportées à la dose appliquée calculée avec la concentration de la bouillie mesurée à la sortie des buses de pulvérisation. Par ailleurs, le classement des adjuvants selon le taux de volatilisation n'est pas conservé entre les deux campagnes. Un point de

²⁰ L'effet « oasis » caractérise des conditions pour lesquelles, lorsqu'il y a un contraste entre une zone humide et une zone sèche autour, l'évaporation de l'eau en bordure de la zone est plus importante qu'au milieu du champ parce que l'air entrant n'est pas équilibré avec la surface (Guyot, 1997).

vigilance a été relevé quant à l'homogénéité de l'application pour diminuer au maximum les incertitudes sur la quantification des pertes relatives ((Bedos et al., 2016); rapport d'étude).

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

3.1.1.3. Prédiction de la volatilisation à l'échelle parcellaire après une application sur un sol nu (Volt'Air-Pesticides)

La première version de Volt'Air-Pesticides sans prendre en compte l'adsorption en conditions sèches des pesticides dans le sol a été confrontée aux flux de volatilisation mesurés au champ en trifluraline, alachlore et atrazine (résultats non illustrés dans ce document). Le modèle a permis de représenter (1) la diversité des ordres de grandeurs des flux en fonction des propriétés physico-chimiques des composés, (2) l'évolution temporelle des flux et (3) l'effet drastique d'une incorporation au sol du produit sur le flux de volatilisation observé au champ. À noter qu'un calage de la constante de Henry permet d'améliorer ces résultats (cette grandeur étant entachée d'incertitude, un calage ne semble pas surprenant). Cependant, le pic de volatilisation est prédit en milieu de journée, ce qui n'est pas conforme aux observations. L'approche empirique pour décrire l'adsorption en conditions sèche inspirée de PEARL et PELMO et testée dans Volt'Air s'est avérée assez complexe à caler (Bedos et al., 2009).

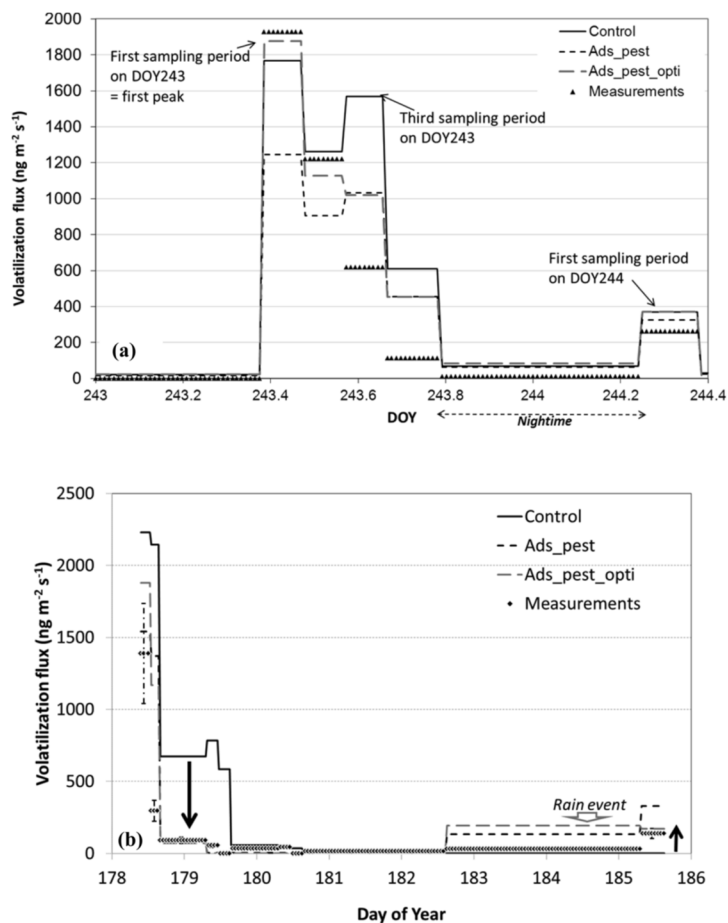


Figure 14 : Modélisation du flux de volatilisation depuis un sol nu avec prise en compte de l'adsorption en conditions sèches (simulations Ads_pest et Ads_pest_opti avec pour Ads_pest_opti, une calibration sur SSA_{max} et K_H) ou sans (control). Les triangles représentent les flux mesurés (Garcia et al., 2014). (haut) Scénario au champ, (bas) scénario en tunnel de ventilation.

Une fois intégré le processus d'adsorption en conditions sèches selon l'approche mécaniste présentée en Section 2, le modèle a été confronté aux données acquises au champ (Bedos et al., 2006) et en conditions semi-contrôlées (Bedos et al., 2002c) concernant la trifluraline. Le cycle diurne de la volatilisation a ainsi pu mieux être décrit (Figure 14), amélioration également illustrée par l'augmentation du critère d'efficacité (EF) calculé pour chacun des scénarios simulés (passant de 0.85 à 0.96 et -2.73 à 0.17 pour respectivement le scénario au champ et en tunnel de ventilation), avec une diminution associée du RMSE, passant de 146 à 78 et de 353 à 168 respectivement (Garcia et al., 2014). Une calibration sur SSA_{max} et sur K_H permet d'améliorer encore ces résultats (courbes ads_pest_opti Figure 14).

Cette seconde version du modèle permet d'augmenter le domaine d'application du modèle en termes de conditions pédoclimatiques avec toutefois deux limites : les coefficients d'adsorption K_{ads} ne sont pas fournis dans les bases de données usuelles (il faut donc les calculer) et elle soulève des questions quant à notre capacité à décrire les conditions de surface sèches avec les fonctions de pédotransfert usuelles. Il est également nécessaire de la tester sur une large gamme de conditions pédoclimatiques. Une piste porte sur les jeux de données acquis par J. Prueger (Usda, Etats-Unis). En effet, en analysant 13 années consécutives d'expériences consacrées aux mesures de la volatilisation du S-métolachlore pendant les jours suivants l'application, les auteurs ont conclu que la volatilisation cumulée de l'herbicide variait de 5 à 63% de la quantité appliquée, variation que les auteurs attribuent aux conditions d'humidité du sol (Prueger et al., 2017).

Il serait à présent nécessaire d'incorporer dans le modèle les processus impliqués dans les interactions des pesticides avec les résidus de cultures. Des premières tentatives ont été menées mais elles restent à finaliser.

3.1.1.4. Prédiction de la volatilisation depuis un couvert végétal : paramétrisations empiriques

Les flux de volatilisation du chlorothalonil et de la fenpropidine observés au champ (Figure 12d) ont montré une évolution temporelle différente que l'on attribue à des processus d'adsorption et de pénétration dans les feuilles. D'après l'approche de modélisation présentée en Section 2.1.1, il est nécessaire de développer des paramétrisations pour ces deux processus, que nous nous sommes proposés d'établir grâce aux expérimentations en laboratoire présentées en Section 2.2.2.

La Figure 15 illustrent la distribution du chlorothalonil formulé (il n'a pas été possible de réaliser d'expérimentations avec le chlorothalonil pur), de l'époxiconazole pur et formulé appliqués sur des feuilles de blé après 1, 3, 6 et 24h après leur application (Lichiheb et al., 2015).

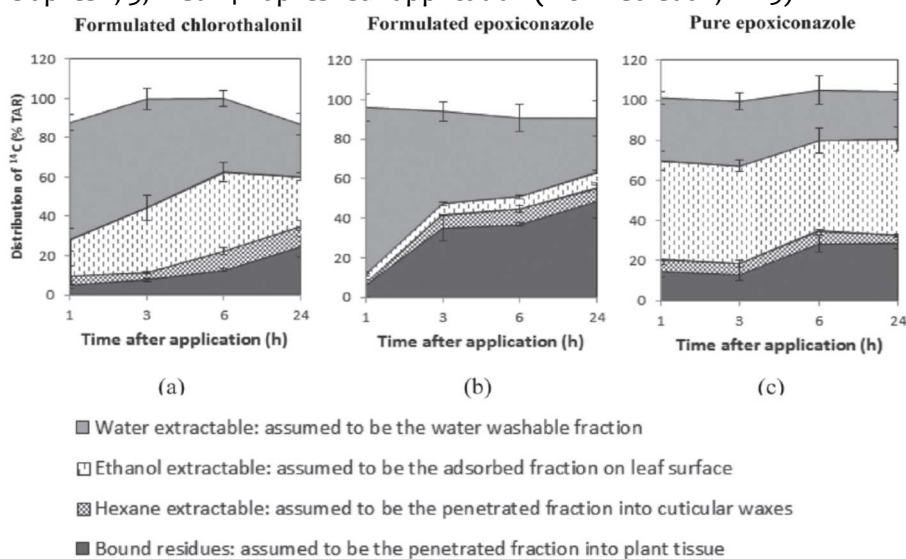


Figure 15: Cinétique de distribution des fongicides (exprimée en % du TAR, radioactivité totale appliquée) entre les différentes fractions pour (a) le chlorothalonil formulé (b) l'époxiconazole formulé et (c) l'époxiconazole pur. Les barres d'erreur représentent les écart types basés sur trois répliquats (i.e. trois réacteurs).

La recherche de corrélation entre les coefficients de pénétration ainsi estimés et les caractéristiques physico-chimiques des composés a permis d'établir un lien entre k_{pen} et la solubilité des composés dans l'eau S_w (g/L) d'après la relation suivante :

$$k_{pen} = 0.3S_w + 0.17$$

Au vu des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de la thèse de N. Lichiheb, il nous est apparu primordial d'analyser notre capacité à intégrer l'effet de la formulation sur les processus de pénétration et de volatilisation. N'ayant pas la possibilité de l'aborder via une approche mécaniste (par manque d'information sur les co-formulants et leurs modes d'action), nous avons donc introduit des facteurs empiriques tirés des expérimentations permettant de tenir compte du fait que la formulation tend à réduire la volatilisation et à favoriser la pénétration foliaire :

$$P_{sat,for(ref)} = \frac{P_{sat(ref)}}{f_{for,vol}} \text{ et } k_{pen,for} = k_{pen} f_{for,pen}$$

Avec $f_{for,vol}$ et $f_{for,pen}$ (sans unité), le facteur empirique pour la volatilisation et la pénétration respectivement, estimés pour le chlorothalonil à $f_{for,vol} = f_{for,pen} = 1.3$; ces valeurs ont été également prises pour le parathion (également produit de contact) dans une première approche même si ces valeurs ne sont réellement valides que pour les produits commerciaux étudiés ; pour la fenpropidine, $f_{for,vol} = 3$ et $f_{for,pen} = 45$. La plus forte valeur de $f_{for,pen}$ pour la fenpropidine que pour le chlorothalonil semble illustrer un effet plus important de la formulation sur les produits systémiques que sur les produits de contact.

La même approche a été appliquée pour estimer l'adsorption des composés sur les feuilles. Ainsi, la relation suivante a pu être établie :

$$Q_{surf,ads} = (0.7 \log(K_{ow}) - 1.7) Q_{surf}$$

Les valeurs 0,7 et 1,7 sont des valeurs empiriques supposées représentatives de tous les composés purs. Comme $Q_{surf,ads}$ ne peut être inférieur à zéro, la valeur inférieure du $\log(K_{ow})$ pour laquelle cette équation peut être utilisée est de 2.43. La limite supérieure du $\log(K_{ow})$ pour laquelle cette équation peut être utilisée est de 3,86 car $Q_{surf,ads}$ doit être inférieur à Q_{surf} (dans ce cas, le pesticide est entièrement adsorbé).

⊖ Prédiction des flux de volatilisation

Le modèle a été testé sur le jeu de données acquis au champ cité ci-dessus ainsi que sur un jeu de données néerlandais portant sur le parathion (Van den Berg et al., 1995), en collaboration E. van den Berg (Wageningen). Le modèle reproduit l'ordre de grandeur et la dynamique des observations de manière satisfaisante ainsi qu'illustré en Figure 16 pour le chlorothalonil appliqué sur blé et la parathion appliqué sur pomme de terre. Les prédictions pour le chlorothalonil sont améliorées en prenant en compte l'effet de la formulation. Cette amélioration est aussi notée dans le cas de la fenpropidine (résultat non montré) avec toutefois encore une surestimation du flux modélisé par rapport au flux mesuré (avec un flux cumulé sur 2 jours de 11 g/ha et 2.5 g/ha respectivement). Dans le cas du parathion, la prise en compte de la formulation, en abaissant encore le flux par rapport à la simulation sans prendre en compte de cet effet qui déjà sous-estime les mesures, ne permet donc pas d'améliorer les résultats.

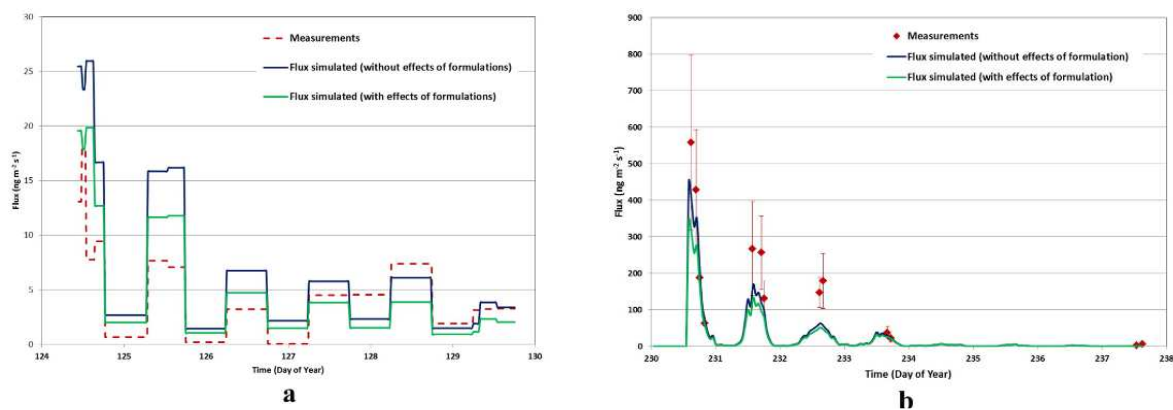


Figure 16 : Flux simulés avec le modèle SurfAtm-Pesticides pour le chlorothalonil dont le flux de volatilisation a été mesuré en France en 2006 après une application sur blé (a) et pour le parathion dont le flux de volatilisation a été mesuré aux Pays-Bas en 1993 après une application sur pomme de terre (b).

Les paramétrisations établies en laboratoire reposent toutefois sur une gamme de composés restreints (3 composés) qui mériterait d'être étendue. Se pose la question relativement critique de la prise en compte de manière générique de l'effet de la formulation sur le comportement de la matière active, dont l'effet a été démontrée en laboratoire mais qui reste complexe à analyser plus avant sans des collaborations *ad-hoc* ! Une solution pourrait être de proposer une typologie des effets des différents types de formulation sur la volatilisation et la pénétration, mais cela représente un travail relativement fastidieux.

Lors des simulations à l'échelle parcellaires, l'attention s'est peu portée sur la contribution du flux de volatilisation émanant de la fraction de pesticides ayant atteint le sol à l'application ou pouvant l'atteindre ultérieurement lors d'un lessivage par la pluie par exemple. Il n'y pas de verrou à activer cette branche des échanges dans le schéma résistif proposé et le modèle Volt'Air-Veg issu du couplage du modèle Volt'Air – Pesticides avec le modèle SurfAtm - Pesticides mentionné en Section 2.1.1 permet de réaliser cette étude. La difficulté réside plutôt en la validation des résultats obtenus, les données expérimentales représentant le flux global issus des deux sources d'émission.

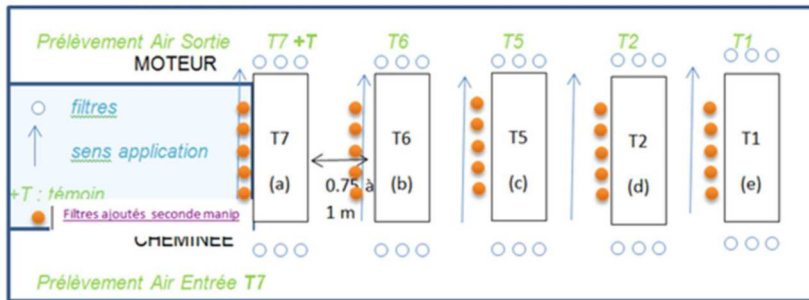
Enfin, les tests du modèle Volt'Air-Veg pour les pratiques en viticultures sont en cours, les premiers résultats de confrontation aux jeux de données acquises au champ sont prometteurs (Capoglu, 2020), ce qui a permis de mobiliser le modèle pour la thèse de R. Teyssiere (Teyssiere, 2023) et d'implémenter des modules de Volt'Air-veg dans l'outil MIPP.

3.1.1.5. Données complémentaires

Nous avons évoqué l'importance d'acquérir des informations complémentaires en plus du flux de volatilisation suivi lors des expérimentations. J'évoquerai plus particulièrement ci-après la problématique de la mesure de la dose appliquée au champ, que cela soit au sol ou interceptée par le couvert. Ces données constituent en effet des entrées primordiales des modèles, elles sont nécessaires à notre compréhension des processus, et ne sont pourtant que rarement présentées dans la littérature portant sur les flux de volatilisation de pesticides.

- La dose appliquée : illustration dans le cas des campagnes menées en tunnels de ventilation sur l'effet d'adjuvant sur la volatilisation

Lors des expérimentations en conditions contrôlées ou semi-contrôlées, l'un des premiers défis est de maîtriser la quantité de composés apportées sur les surfaces considérées ainsi que l'homogénéité de cet apport que cela soit sur cette surface et entre systèmes (au sein des réacteurs des systèmes de laboratoire ou des tunnels de ventilation). En effet, homogénéité et répétabilité sont requises dès lors que l'on souhaite comparer les résultats obtenus dans chaque tunnel dont le traitement est individuel ou que l'on souhaite rapporter les pertes par volatilisation à la dose appliquée qu'il faut pouvoir évaluer. Dans le cadre de l'étude en tunnels de ventilation sur l'effet des adjuvants sur la volatilisation du S-métolachlore, un effort particulier a porté sur l'estimation



de la dose de pesticides réellement appliquée à l'aide de filtres déposés à la surface du sol placés de part et d'autre des tunnels pendant l'application (figure ci-contre illustrant les cinq tunnels, les flèches symbolisant le sens de l'écoulement de l'air et les

cercles bleus et orange la localisation des filtres déposés au sol pour mesurer la dose appliquée dans chaque tunnel). Une variabilité < 18% a ainsi pu être obtenues dans le cadre de ces travaux.

- L'interception de la pulvérisation par le couvert au champ :

En présence de couvert végétal, la quantité de pesticide appliquée va se distribuer entre la partie interceptée par le couvert, la partie atteignant le sol et celle perdue vers l'atmosphère par dérive des gouttelettes de pulvérisation. Le devenir du composé en post-application va dépendre de cette répartition, qui est souvent estimée empiriquement ou à dire d'experts (Hulin et al., 2021) et les mesures quantitatives sont rares. C'est ce que nous avons tenté de mesurer lors de l'expérimentation menée en 2006 sur la mesure de la volatilisation du chlorothalonil et de la fenpropidine appliqués sur du blé. En plus de l'analyse de la concentration en matière active dans la bouillie échantillonnée en sortie de buses, (1) des filtres ont été disposés lors de l'application à l'horizontal dans des boites de Petri a) à hauteur de couvert et b) au sol et (2) des feuilles de blé ont été prélevées à deux niveaux dans le couvert juste après l'application dans plusieurs zones du champ traité. Tous les échantillons ont été traités et analysés au laboratoire (Bedos et al., 2010).

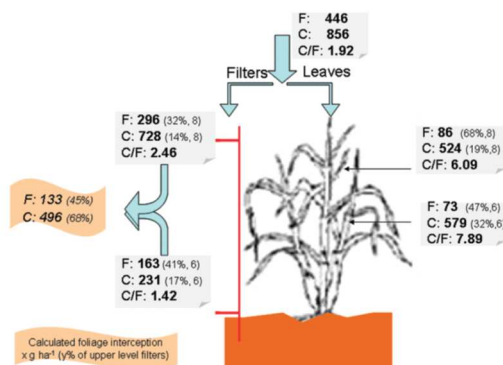


Figure 17: Mesure de l'interception du chlorothalonil et de la fenpropidine appliqués sur du blé (Bedos et al., 2010).

Le fait qu'il y ait deux matières actives dans la bouillie permet une analyse comparative des doses appliquées quantifiées dans chaque type d'échantillons (Figure 17). Les rapports entre les

concentrations de chlorothalonil et la fenpropidine (C/F) dans les différents échantillons sont les suivants (Bedos et al., 2010) : C/F = 1,96 dans la solution de pulvérisation en théorie, C/F = 1,92 dans la solution appliquée d'après la mesure de la concentration en matière active dans la bouillie, C/F=2,46 et 1,42 d'après les filtres disposés au niveau du feuillage et du sol respectivement. Les concentrations en chlorothalonil étant proches de l'attendu, les rapports > à 1.92 semblent indiquer un processus de dissipation de la fenpropidine, illustrant ainsi toute la difficulté de la mesure quantitative de l'interception au champ selon le protocole suivi. Par ailleurs, ce rapport est égal à 6.09 et 7.89 pour les résidus quantifiés sur les feuilles aux deux niveaux, avec une certaine variabilité. Cependant, l'incertitude sur cette mesure est significative car l'extraction des feuilles a suivi un protocole simplifié défini avant les expérimentations de laboratoire présentées ci-dessus. Basé sur une agitation rapide des feuilles dans de l'hexane après un rinçage à l'hexane, ce procédé a pu conduire à une extraction non seulement des résidus présents « sur » les feuilles et disponibles à la volatilisation mais aussi une partie de la fraction ayant pénétré dans les feuilles et ce de manière plus ou moins efficace selon les feuilles. C'est au vu de ces résultats que nous avons défini un protocole plus élaboré pour les expérimentations de laboratoire. Enfin, ces mesures auxquelles s'ajoutent des expérimentations menées par d'autres partenaires du projet (projet ECHAP, APR Ecophyto, coordinatrice C. Robert) montrent une pénétration de la pulvérisation au sein du couvert, avec une interception par le couvert dépendant non seulement du LAI mais également de l'architecture de celui-ci (Robert et al., 2015).

Lors des expérimentations récentes menées en vigne, nous avons testé un protocole d'estimation de la fraction de pulvérisation interceptée par le couvert inspiré des études portant sur la dérive de pulvérisation. Pour ces dernières, des filtres sont agrafés sur les feuilles de vigne. L'exploitation des données est en cours.

3.1.2. Discussion relative au potentiel de volatilisation des pesticides

Les connaissances ainsi acquises sur le déterminisme du flux de volatilisation, sa dynamique temporelle telle que mesurée et modélisée nous amènent à deux sujets de réflexion : (1) existe-t-il un indicateur approprié pour prédire le potentiel de volatilisation de la matière active d'un produit commercial sans déployer un modèle mécaniste tel que présenté ci-dessus et (2) existe-t-il des leviers pour limiter cette voie de contamination ?

3.1.2.1. Un indicateur pour prédire le potentiel de volatilisation d'une matière active ?

Via la pression de vapeur saturante ?

La pression de vapeur saturante est la première des grandeurs à caractériser le potentiel intrinsèque d'un composé chimique à passer en phase gazeuse : il s'agit de sa pression à l'équilibre en présence d'une phase liquide ou solide de cette substance à l'état pur. La pression de vapeur saturante de l'eau est comprise entre 611 Pa et 12500 Pa pour des températures comprises entre 0 et 50 °C. Les pesticides ont des pressions de vapeur saturante beaucoup plus faibles pour la plupart (sauf les fumigants) qui s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeurs selon le composé, de 10^{-10} à 100 Pa pour les plus volatils. Ils sont donc considérés comme semi-volatils, leur pression de vapeur saturante étant inférieure à 130 Pa. Même si la pression de vapeur saturante des pesticides est relativement faible, ils se volatilisent car leur concentration atmosphérique étant faible en général (ce qui en fait des gaz dits « traces »), ils se volatilisent comme s'ils étaient dans le vide (Taylor and Spencer, 1990). La pression de vapeur saturante est une caractéristique intrinsèque de la substance qui ne dépend que de la température, avec laquelle elle croît selon la relation de Clausius-Clapeyron. Un des défis est bien sûr d'avoir accès à l'enthalpie de vaporisation qui permettrait d'accéder à cette relation de manière quantitative. (Goss and Schwarzenbach, 1999) ont fourni une équation empirique pour déterminer cette variation d'enthalpie tout en indiquant que cette relation n'a été validée que pour des composés organiques simples. Les

modèles utilisent souvent une même variation d'enthalpie moyenne pour tous les produits phytopharmaceutiques.

La pression de vapeur saturante est donc la grandeur à partir de laquelle il est naturel de rechercher des valeurs seuils au-dessus desquelles le potentiel de volatilisation est attendu significatif. Ainsi, pour (Bossan et al., 1995), les pesticides dont la pression de vapeur est supérieure à 10^{-4} Pa sont considérés comme volatils. (FOCUS, 2008), menant une analyse des données disponibles et des incertitudes, reprendront des valeurs de 10^{-4} et 10^{-5} Pa pour les pesticides appliqués sur le sol et la plante respectivement.

Un point de vigilance est toutefois à signaler quant à l'état dans lequel le composé peut se trouver à température ambiante (Davie-Martin et al., 2013; Leistra, 2011). En effet, dans le cas où sa température de fusion est supérieure à la température ambiante, ce composé peut être dans un état solide ou surfondu à température ambiante. Il faudrait donc avoir accès à l'information indiquant à quel état se réfère la pression de vapeur saturante indiquée dans les bases de données. (Leistra, 2011) indique qu'en l'absence d'information, on fait l'hypothèse que la pression de vapeur indiquée est celle pour le composé à l'état solide. Il propose une équation pour calculer cette pression de vapeur en fonction de la température de fusion et de la pression de vapeur solide/air $P_{vap,s}$:

$$\ln\left(\frac{P_{vap,s}}{P_{vap,sc}}\right) = -\frac{\Delta S_m}{R}\left(\frac{T_f}{T} - 1\right)$$

avec $(\Delta S_m)/R=7.9$ d'après (Leistra, 2011), T_f la température de fusion, et $P_{vap,sc}$ la pression de vapeur liquide surfondu/air.

(Leistra, 2011) a ainsi indiqué une pression de vapeur « surfondu » de 12.8 mPa pour le chlorothalonil au lieu des 0.076 mPa pour la pression de vapeur solide/air.

Toutefois, la pression de vapeur saturante seule ne suffit pas à prédire le potentiel de volatilisation de composés en contact avec une surface avec laquelle ils établissent des interactions. D'autres caractéristiques doivent alors être prises en compte. C'est bien le sens de la classification issue du modèle BAM (Jury et al., 1983) pour prédire le potentiel de volatilisation de pesticides appliqués sur un sol nu en tenant compte de la présence d'eau dans le sol. Il propose une classification selon la valeur de la constante de Henry K_H sur la base d'une valeur seuil égale à $2,65 \cdot 10^{-5}$ (sans dimension) : les substances présentant un $K_H \gg 2,65 \cdot 10^{-5}$ sont considérées comme très volatils et les substances présentant un $K_H \ll 2,65 \cdot 10^{-5}$ comme peu volatils. Par ailleurs, diverses relations empiriques ont été établies entre le flux de volatilisation et une relation combinant plusieurs caractéristiques physico-chimiques (Jansma and Linders, 1995; Smit et al., 1997, 1998; Woodrow et al., 1997) (voir tableau 21 de (Guiral et al., 2016) et le Tableau A3 pour leur utilisation). A titre d'illustration, la relation de Woodrow et al. (1997) fournit une estimation du flux de volatilisation sur les 12 à 24h après l'application, à partir d'une relation avec la pression de vapeur saturante, la solubilité dans l'eau et le coefficient d'adsorption des composés dans le sol. Le calcul réalisé pour les trois composés atrazine, alachlore, trifluraline donne une estimation du flux de volatilisation à des facteurs 2 à 14 près par rapport aux mesures citées plus haut, montrant bien ici la portée de ces outils : donner une estimation de l'ordre de grandeur du flux de volatilisation sur une période donnée.

Une telle relation a également été établie en analysant statistiquement les sorties du modèle Volt'Air-Pesticides en termes de flux de volatilisation calculés après une application sur sol nu dans le cas des scénarios présentés en Section 2.1.1. Pour rappel, ces scénarios portent sur trois conditions pédoclimatiques contrastées sur neuf années climatiques et trois périodes de deux mois par an et 26 pesticides. Cette étude a permis de trouver la meilleure corrélation entre le flux de volatilisation cumulé à l'instant t (testé dans ce travail à 30 j) et les propriétés du pesticide selon la relation suivante :

$$E_{eff}(t) = \frac{K_H}{K_{oc}} DT_{50} (1 - e^{\ln(2) \frac{t}{DT_{50}}})$$

L'analyse des flux de volatilisation mesurés des trois herbicides appliqués sur sol illustrés en Figure 12 est en accord avec cette relation, avec un flux cumulé croissant pour des E_{eff} croissants, dans l'ordre atrazine, alachlore, trifluraline (Tableau 2).

Pour un couvert végétal, on en reste souvent à une corrélation avec la pression de vapeur saturante, faute de mieux. Mais les expérimentations montrent qu'il serait nécessaire de prendre en compte d'autres facteurs impliqués dans des processus dit « en compétition » avec la volatilisation tels que la pénétration dans les feuilles. C'est ce qu'il ressort du jeu de données obtenus et discuté dans l'article Bedos et al. (2010) lors de la comparaison des ratios de flux de volatilisation de la fenpropidine et du chlorothalonil avec leur ratio de pression de vapeur. Butler Ellis et al. (2008) discutent également de cet aspect lors de leur étude sur la volatilisation de l'époxiconazole et de la fenpropidine. Ainsi, pour les applications sur couvert végétal, une meilleure connaissance du devenir des produits sur les feuilles est requise avant de décliner de telles relations de corrélation, devenir pour lequel le caractère systémique des composés doit être pris en compte.

Par ailleurs, pour une même température, les valeurs de ces pressions de vapeur saturante fournies dans les bases de données ou la littérature sont très variables, reflétant les différences dans les méthodes d'estimation de cette grandeur (Taylor and Spencer, 1990); Houbraken et al., 2016). La P_{vap} de la substance active purifiée à 20-25 °C doit être indiquée par les sociétés pharmaceutiques dans le dossier d'homologation du PPP mais les méthodes de détermination ne sont pas toujours renseignées. Une première méthode consiste à mesurer directement la pression de vapeur à l'équilibre en présence d'une phase solide ou liquide. Si cette méthode est applicable aux COV, elle est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre pour les pesticides dont la pression de vapeur est beaucoup plus faible. Un moyen de tout de même y parvenir consiste à se placer à des températures élevées et à ensuite extrapoler les valeurs pour des températures ambiantes à l'aide de relations simples (Clausius-Clapeyron). Mais cette méthode est incertaine. Une autre méthode consiste à analyser un échantillon d'air pour estimer la quantité de pesticide présent (méthode de la « gas-saturation cell » de Spencer) et d'utiliser ensuite la relation des gaz parfaits. Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter d'extrapolation. L'utilisation des temps de rétention dans une colonne chromatographique permet aussi d'estimer cette pression de vapeur saturante, méthode rapide mais parfois incertaine. Ainsi, selon la méthode, différentes valeurs peuvent être obtenues pour une même molécule : ces valeurs peuvent parfois différer d'un facteur deux à trois voire même d'un ordre de grandeur (Schwarzenbach et al., 1993). (Leistra, 2011) a compilé également un ensemble de relations « easy to use » pour dériver la pression de vapeur saturante des pesticides, notamment à partir du point d'ébullition (et quelques descripteurs moléculaires, voir section ci-dessous). Des incertitudes portent aussi sur la constante de Henry. Par exemple (Feigenbrugel, 2005) a mesuré pour la fenpropidine une constante de Henry de 1.05×10^5 mol/L/atm soit 9.65×10^4 Pa m³/mol alors que la BD PPDB indique la valeur de 3.39 Pa m³/mol et la BD Sphair une valeur de 10.7 Pa m³/mol. Parmi les molécules citées dans le Tableau 2, de telles disparités existent aussi pour la pendiméthaline par exemple.

Rappelons enfin que le comportement des matières actives peut être modifié par l'action des co-formulants ou des adjuvants ajoutés en extemporané dans la bouillie pulvérisée. Cet aspect est mal connu, il fait l'objet pour l'instant de peu d'études. Il est complexe car dépendant des couples matière active / formulation ou matière active/adjuvants (Mamy et al., 2022). Il est intéressant de relever l'initiative de (Houbraken et al., 2018) : étudiant la volatilisation de divers composés (fenpropimorphe, pyriméthanil et tébuconazole) sous différentes formulations et ajout d'adjuvants, les auteurs ont produit expérimentalement des pressions de vapeur saturante

« effectives » à utiliser dans les modèles. Si l'initiative est intéressante, elle est toutefois difficile à généraliser à un grand nombre de composés.

Via des descripteurs moléculaires ?

Au vue des incertitudes relevées ci-dessus, de l'indisponibilité de données relatives à ces grandeurs notamment pour des nouvelles molécules ou les produits de dégradation, une approche théorique peut s'avérer tout à fait pertinente. Une revue bibliographique exhaustive compile les relations quantitatives structure-activité (QSAR) permettant de prédire le devenir des composés organiques dans l'environnement à partir de leurs descripteurs moléculaires (Mamy et al., 2015). 790 équations QSAR impliquant 686 différents descripteurs permettant l'évaluation de 90 paramètres environnementaux ont été rassemblées dont un volet porte sur les transferts vers l'atmosphère. Nous avons pu identifier quarante équations pour estimer la pression de vapeur, impliquant de 1 à 12 descripteurs, mais la plupart impliquant un seul descripteur (la polarisabilité α). Aucune de ces équations n'a été développée pour les pesticides, ce qui est également le cas pour les 17 équations identifiées concernant la constante de Henry.

A la suite de ce travail et dans le cadre du projet REPPAIR évoqué plus haut, une analyse du potentiel de volatilisation de 178 pesticides en lien avec leurs descripteurs moléculaires a été menée à l'aide de l'outil Typol²¹ ((Mamy et al., 2021), K. Bonnot (2017)). Les résultats ont été comparés aux concentrations atmosphériques de pesticides mesurées dans les sites expérimentaux du projet, sites répartis dans diverses régions françaises aux profils agricoles variés. Ainsi, Typol a permis de distinguer les pesticides observés dans l'air de ceux qui ne l'étaient pas et de confirmer l'importance de considérer, en plus de la pression de la vapeur saturante, les grandeurs caractérisant le potentiel d'adsorption des composés dans le sol ou de pénétration dans les feuilles pour mieux prédire la volatilisation depuis respectivement le sol et la plante. Enfin, les pesticides à fort potentiel de volatilisation présentent une énergie totale élevée et un poids moléculaire, des indices de connectivité moléculaire et une polarisabilité faibles. Typol pourrait donc être utilisé en tant que première évaluation du risque de contamination de l'air par les composés, et ce, même en l'absence d'information sur leurs caractéristiques physico-chimiques.

Via des indicateurs : le cas d'I-Phy

Des indicateurs peuvent être déployés pour prédire *a priori* le potentiel de dispersion d'un composé dans l'environnement. Par exemple, l'indicateur « Phytosanitaires », I-Phy – développé à l'INRA Colmar au départ pour les grandes cultures par (Van der Werf and Zimmer, 1998) et adapté ensuite à la viticulture – est un indicateur qui permet d'évaluer les risques de pollution et d'impact sur la santé humaine liés à l'utilisation des produits phytopharmaceutiques sur une parcelle, à partir de diverses variables d'entrée simples ou agrégées (28 variables au total). En ce qui concerne I-Phy_Air, une évaluation de la dérive sédimentaire est réalisée ainsi que du risque de volatilisation de la substance active. Dans sa version la plus récente, la volatilité de la substance active est estimée à partir des flux de volatilisation calculés grâce à la méthode de Woodrow et al. (1997) à partir d'un sol ou d'un couvert végétal traité. Des facteurs d'abattement sont apportés pour tenter de représenter l'effet de la présence de haies à proximité de la parcelle traitée qui limiterait la dispersion atmosphérique du composé volatilisé, l'effet d'une formulation ou le caractère systémique du produit, et ce, selon des paramétrisations issues de la littérature. Confrontés aux données de contamination de l'atmosphère observées sur les sites du projet REPPAIR, les résultats sont encourageants pour les 12 composés pour lesquels l'exercice a pu être mené (Pierlot et al., 2023). Il faut toutefois noter que cette évaluation n'a pas été faite à l'échelle parcellaire et les

²¹ Typol est un outil *in silico* qui se base sur les descripteurs moléculaires des molécules pour identifier des typologies de comportements ou d'effets représentées par des clusters de composés (Servien et al., 2014).

mesures de concentrations dans l'air ont pu mêler les émissions par volatilisation et par dérive. Ainsi, cet indicateur peut fournir une première estimation du potentiel de volatilisation d'un composé au même titre que les relations empiriques que nous avons présentées plus haut avec l'avantage de tenter de prendre en compte des critères supplémentaires (système par exemple). Toutefois des évaluations plus larges restent nécessaires.

Via des facteurs d'émission

Une émission (E) est communément estimée par le produit de l'activité (U) - correspondant dans ce contexte à la quantité du produit phytopharmaceutique (PPP) épandue pendant un temps et sur un territoire donnés - et d'un facteur représentant la proportion (en général en pourcentage de la quantité apportée) du composé considéré dans le cadre de cette activité émis dans l'air, nommé facteur d'émission (FE). Les facteurs d'émissions (FE) de polluants atmosphériques sont ainsi utilisés dans plusieurs outils d'évaluation des actions mises en œuvre dans le cadre de politiques publiques ou par les acteurs économiques pour réduire les émissions dans l'air comme les inventaires d'émissions nationaux ou territoriaux ou les modèles de prévision de la qualité de l'air par exemple. (Guiral et al., 2016) ont réalisé une synthèse bibliographique des facteurs d'émission existants en ce qui concerne les PPP ou des outils permettant de les dériver. Cette synthèse présente une large gamme d'outils – depuis les FE aux modèles empiriques, mécanistes en prenant également en compte les jeux de données existants, elle est donc reprise à plusieurs endroits de ce rapport. Concernant les FE, nous avons ainsi pu constater que si des facteurs d'émission avaient été développés par l'EPA aux Etats-Unis et EMEP en Europe, ces FE reposaient sur des estimations anciennes, des composés souvent interdits à présent et présentant des gammes de pressions de vapeur plutôt supérieures à la gamme actuelle, notamment pour l'EPA. Il importe de relever certains écarts de P_{vap} entre celles proposées par EPA tirées de (Wauchope et al., 1992) et celles référencées dans d'autres bases comme celle de l'outil Sph'Air (par exemple pour le 2,4-D, la dieldrine et le diméthoate). Quant aux substances considérées par l'EEA, aucune information n'est donnée sur la température à laquelle les pressions de vapeur sont considérées. Enfin, les FE développés par EPA et ceux proposés par EEA présentent des écarts importants selon les références pour des gammes de pression de vapeur « similaires ». Ainsi, cette analyse montre que les FE existants ne semblent pas pertinents pour les substances actuellement utilisées et les pratiques en cours et qu'il serait donc pertinent de les actualiser.

3.1.2.2. Quid des leviers pour diminuer les émissions par volatilisation ?

Plusieurs pistes de leviers d'action pour réduire les pertes de produits phytopharmaceutiques par volatilisation en post-application peuvent être citées, mais les leviers sont beaucoup moins avancés que pour diminuer les pertes par dérive.

Mise à part la réduction des doses, le nombre de travaux réalisés à leur encontre reste insuffisant pour conclure à leur efficacité pour l'ensemble des composés chimiques et des conditions environnementales. La volatilisation dépendant de facteurs de natures diverses (propriétés physico-chimiques, conditions pédoclimatiques, pratiques) et étant en interaction avec plusieurs processus, les effets engendrés par un levier doivent être évalués dans toute la complexité de ces relations. Aussi, sont présentés ci-dessous différentes pistes relevées, accompagnées de quelques-unes des publications y faisant référence. L'effet de l'addition d'adjuvants commence à être exploré (Houbraken et al., 2015).

Tableau 3 : Leviers d'action pour limiter les pertes vers l'atmosphère en post-application (d'après (Guiral et al., 2016))

Mesures	Remarques	Références
<i>Au niveau des produits de traitement</i>		
Recours à des produits de substitution moins volatiles	Complexe car l'effet de la formulation mal connu	
Réduction de la dose appliquée	La diminution des doses engendrent une moindre contamination de l'environnement en général	Robert et al. (2015) ²²
Choix de la formulation	Usage de produits encapsulés ou granules (mais peu de références)	(Turner et al., 1978); Gish et al. (1995)
	Formulation favorisant la pénétration foliaire de produits systémiques	Lichiheb et al. (2015)
<i>Au niveau des pratiques</i>		
Incorporation des produits phytopharmaceutiques dans le sol	Effet positif observé de l'incorporation sur la réduction de la volatilisation de la trifluraline	Bedos et al. (2006)
Traitement sur résidus de culture (soit sur des terres où travail réduit du sol)	Effet contradictoire observé de la présence de mulch sur la réduction de la volatilisation	(Gish et al., 1995) (Whang et al., 1993) (Prueger et al., 1999)
Prise en compte du développement du couvert végétal pour optimiser l'interception de la pulvérisation		Robert et al. (2015)
<i>Au niveau des conditions météorologiques</i>		
Heure d'application en conditions de température faible	Complexe : Volatilisation augmentant avec la température mais attention aux conditions d'humidité (sol, plante)	Effet de l'humidité sur couvert végétal : (Houbraeken et al., 2016), sur sol: Garcia et al. (2014)

3.1.3. Dépôt gazeux sur des surfaces aquatiques

Cette section présente les résultats obtenus avec le système expérimental illustré en Figure 11 lors des 17 expérimentations conduites avec un mélange de 7 substances. La vérification des bilans de masse par cellule s'est avérée tout à fait satisfaisante pour la cellule Source mais plus difficile à établir pour la cellule de dépôt. La quantité de pesticides déposée sur l'eau représente quelques 0.1% à quelques pour cent de la quantité volatilisée. Outre les avancées méthodologiques, les résultats obtenus sont cohérents avec la théorie en termes d'évolution de la volatilisation avec la température ou avec la pression de vapeur des composés – notamment en prenant en compte la pression de vapeur surfondue pour le chlorothalonil – cf. discussion en Section 3.1.2.1. Par ailleurs, ils montrent une corrélation significative entre le dépôt et l'émission, et ce quelle que soit la température (Figure 18 gauche).

²² <http://www.programmepesticides.fr/Pages-projets/APR-2009/ECHAP>.

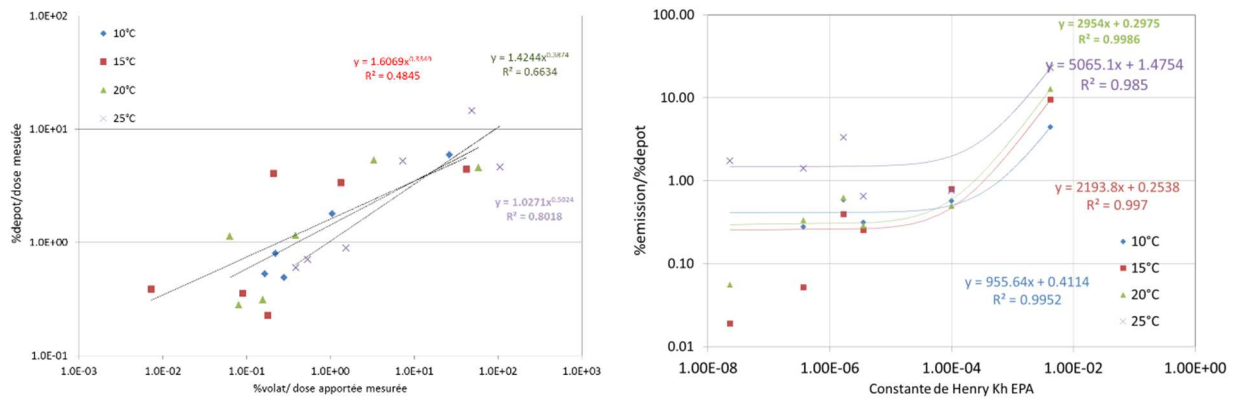
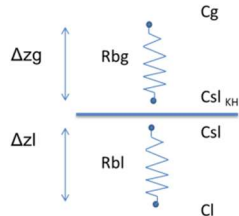


Figure 18 : (gauche) Dépôt sur l'eau exprimé en pourcentage de la dose apportée mesurée en fonction de la fraction volatilisée exprimée en pourcentage de la dose apportée mesurée; (droite) Rapport Émission/dépôt en fonction de la constante de Henry K_H (EPA, à 25°C) avec une proposition de régression linéaire.

La Figure 18 (droite) représente le ratio émission par volatilisation / dépôt sur l'eau en fonction de la constante de Henry K_H des composés. Les régressions linéaires pour chaque température

permettent d'accéder à une estimation des résistances de surface R_{surf} et de couche limite R_{bg} et R_{bl} respectivement dans l'air et dans l'eau, ainsi que des épaisseurs de couche limite dans l'air et dans l'eau Δz_g et Δz_l . En effet, le flux de dépôt F ($ng/m^2/s$) exprimé de part et d'autre de la surface d'eau suit les relations suivantes avec C_g , C_l et C_{sl} les concentrations en pesticides dans l'air, dans l'eau et à l'interface eau/air :



$$F = \frac{C_g - K_H C_{sl}}{R_{bg}} = \frac{C_{sl} - C_l}{R_{bl}}$$

En considérant $C_l \approx 0$,

$$\frac{C_g}{F} = R_{bl} K_H + R_{bg} = \frac{\Delta z_l}{D_l} K_H + \frac{\Delta z_g}{D_g} = \frac{\%volat}{\%depot} \frac{\Delta S \Delta t}{0.250}$$

avec les coefficients de diffusion dans l'eau et dans l'air $D_l = 4.97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_g = 4.96 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Ainsi, R_{surf} est donné par la relation : $R_{surf} = \frac{\Delta z_l}{D_l} K_H$

Les résultats expérimentaux permettent ainsi d'identifier une corrélation linéaire entre la résistance de surface et la constante de Henry K_H , et donc de confirmer la paramétrisation implémentée dans FIDES.

Par ailleurs, les épaisseurs de couches laminaires dans l'air ou dans l'eau estimées expérimentalement à partir des régressions linéaires sont de l'ordre de quelques millimètres, ce qui semble une valeur cohérente. En revanche, le fait que cette épaisseur semble croître avec la température n'est pas expliqué.

Le volet modélisation des dépôts gazeux est présenté dans la Section 3.2.1.

⇒ En conclusion, des jeux de données de flux de volatilisation quantifiés en conditions réelles sont disponibles pour des applications d'herbicides et de fongicides en grandes cultures (sol nu, couvert végétal) et récemment en viticulture sur une période de quelques jours après l'application. Deux jeux de données supplémentaires ont été récemment acquis en grandes cultures sur une durée de 20 jours. Sont également disponibles des dispositifs de laboratoire originaux pour la mesure de la volatilisation et du dépôt gazeux, notamment sur une surface aquatique. Enfin, un modèle de volatilisation des émissions depuis une parcelle en grandes cultures avec une adaptation récente au cas de la viticulture a été développé. Des études complémentaires restent nécessaires pour approfondir les connaissances sur les interactions des composés avec la surface notamment sur les feuilles ou sur les interactions avec les résidus de cultures, ainsi que sur un sol nu en conditions d'assèchement. Un verrou persiste quant à l'effet de la formulation sur les interactions composés/feuilles. Si différents types d'indicateurs fournissent a priori une première classification du potentiel de volatilisation des composés, rappelons l'importance de distinguer la nature des surfaces traitées (sol nu ou couvert végétal). Enfin, au vu de la complexité du processus et des incertitudes actuelles, les leviers pour limiter la volatilisation restent difficiles à identifier de manière générique.

3.2. Intégration à des échelles supra-parcellaires

3.2.1. Échelle locale : Émission monosource par volatilisation et dépôt gazeux

- Volatilisation depuis un sol nu en conditions homogènes, dépôt sur eaux de surface

Les dépôts secs de pesticides suite à leur volatilisation depuis la surface traitée ont été prédits grâce aux simulations réalisées avec le couplage de Volt'Air-Pesticides et de FIDES sur les scénarios présentés en Section 2.2.2.1. Ont ainsi été prédits pour les 26 substances sélectionnées les flux de volatilisation et les dépôts gazeux sur les deux types de surface aquatique choisies (lac de 50 m et rivière de 1 m de large située à 5, 20 et 50 m de la parcelle traitée, sans considérer l'écoulement de l'eau). Le processus d'adsorption en conditions sèches n'a pas été pris en compte dans la simulation de la volatilisation par manque d'information sur les coefficients d'adsorption pour tous les composés de l'étude. Pour chacune des configurations spatiales, la Figure 19 présente les résultats de la recherche de corrélation entre les dépôts cumulés sur 30 jours après l'application et les caractéristiques physico-chimiques des substances ainsi que leur combinaison. Cette figure présente également une comparaison de ces flux cumulés avec les dépôts issus de la dérive de pulvérisation pour des applications en grandes cultures. Le dépôt par dérive a été évalué à partir des relations empiriques de (Rautmann and Streloke, 2001)²³. Ce dépôt est identique quelle que soit la substance considérée et ne dépend, dans notre cas, que de l'existence d'une zone non traitée et de sa dimension.

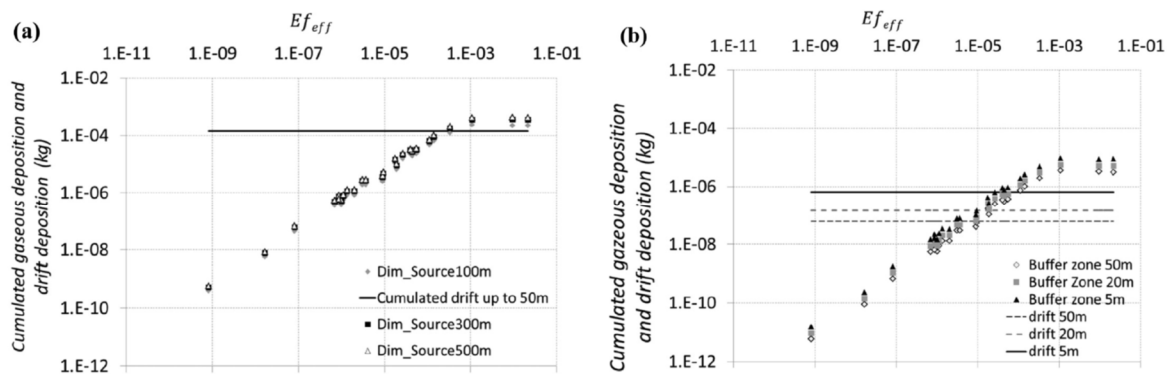


Figure 19 : Dépôt gazeux de pesticides en fonction de leur indicateur de volatilisation effective E_{eff} dans le cas (a) d'un étang avec trois largeurs de champ traitée (100, 300 et 500m) et (b) d'un cours d'eau avec trois tailles de zone tampon (5, 20 et 50m) dans le cas d'un champ traitée de 100m et aucun dépôt dans la zone tampon ($R_{surf} = \infty$). Lignes horizontales : dérive sédimentaire, exprimées en dérive cumulée jusqu'à 50 m dans la partie (a), et à chaque distance dans la partie (b).

Deux résultats phares peuvent être dégagés de ce jeu de simulations.

Premièrement, les résultats montrent l'importance de l'intensité des émissions dans le potentiel de dépôt des composés. En effet, la meilleure corrélation entre le dépôt et les caractéristiques des substances a été trouvée avec le facteur E_{eff} présenté dans la section précédente. Or ce facteur illustre le potentiel d'émission par volatilisation après une application sur sol nu. L'importance de l'émission dans l'intensité du dépôt est confirmée par la comparaison des différentes résistances impliquées : la résistance aérodynamique R_a et la résistance de couche limite R_b sont prépondérantes devant la résistance de surface R_{surf} pour la plupart des pesticides considérés dans cette étude (résultats non illustrés dans ce document). Pour des composés de constante de Henry élevée, R_{surf} devient du même ordre que R_b . R_{surf} peut alors jouer un rôle dans les échanges atmosphère-eau pour ces composés. Ces résultats sont en accord avec les travaux de (Jacobs et al., 2007) qui, comparant R_a+R_b avec R_{surf} , ont distingué les composés présentant une constante de Henry K_H faible pour lesquels le dépôt est gouverné par R_b de ceux avec une constante de Henry plus élevée. Cette dépendance du dépôt à l'intensité de l'émission fournit une interprétation aux

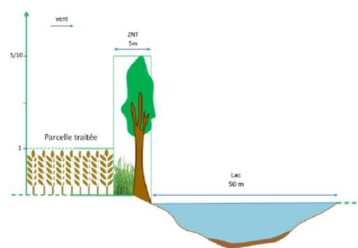
²³ Dérive (% dose) = $0.027705x^{-0.9787}$ d'après (Rautmann et al., 2001) avec $x(m)$ la distance à la parcelle traitée.

résultats un peu contre-intuitifs obtenus en tunnel de ventilation par (Fent, 2004). En effet, cherchant à interpréter les niveaux de dépôt mesurés en tunnel de ventilation sur des bacs d'eau d'une dizaine de pesticides appliqués préalablement sur un couvert végétal en amont des bacs, ces derniers trouvaient une corrélation entre ces dépôts et la pression de vapeur des pesticides et non la constante de Henry comme on aurait pu s'y attendre. En identifiant l'importance de l'émission dans l'intensité des dépôts, nos travaux permettent ainsi d'interpréter la relation de corrélation identifiée par G. Fent, le facteur premier gouvernant la volatilisation depuis un couvert végétal étant la pression de vapeur des composés (et non E_{eff} comme dans le cas d'un sol nu). Notre travail de simulation complète toutefois cette analyse en montrant que pour les pesticides les plus volatils, les échanges de surface air/eau deviennent les processus limitants (ce qui a été confirmé par les expérimentations de laboratoire mentionnées plus haut). Ils permettent par ailleurs d'évaluer que, pour un pesticide donné, la variabilité climatique peut engendrer des disparités de volatilisation et de dépôt : ainsi, un coefficient de variation de respectivement 1% à 99% et de 14% à 94% a pu être simulé selon le pesticide (configuration lac). Le coefficient de variation pour la température de surface et la teneur en eau est alors de 37% et 10% respectivement. Par ailleurs, les résultats indiquent qu'une augmentation de la taille de la parcelle traitée de 100 à 500 m entraîne une augmentation de la quantité déposée de l'ordre de 2, en lien avec des concentrations atmosphériques plus élevées. Enfin, l'intensité du dépôt dans la zone non traitée influence également le dépôt sur l'eau. Mais n'ont pu être testées ici des conditions extrêmes de dépôt sur cette zone non traitée (en imposant une résistance de surface nulle ou infinie, $R_{surf} = 0$ ou $R_{surf} = \infty$) en lien avec le manque de connaissance sur les résistances de dépôt des pesticides sur sol et sur végétal. Ce volet requiert des études ultérieures.

Ensuite, une comparaison de ces dépôts gazeux cumulés sur 30 jours avec le dépôt par dérive (Figure 19) tend à montrer que pour les composés les plus volatils, **les dépôts gazeux issus de la fraction de pesticide volatilisée contribuent de manière significative à la contamination des eaux de surfaces**, et ce d'autant plus que la distance à la parcelle traitée augmente ; proche de la parcelle, le dépôt des gouttelettes de pulvérisation par dérive sédimentaire reste la contribution principale. Ce résultat est en accord avec les résultats fournis par W. Asman dans le rapport Focus (2008), ainsi que (Durand, 2010) ou les mesures de (Siebers et al., 2003).

- Volatilisation depuis un couvert végétal, dépôt sur eaux de surface et effet d'une haie

Une étude complémentaire a été menée pour considérer des applications sur couverts végétaux ainsi que la prise en compte d'une haie sur la dispersion atmosphérique (schéma ci-contre). Pour ce faire, le modèle Volt'Air-Pesticides a été remplacé par le modèle couplé Volt'Air-Veg et le modèle de dispersion FIDES par le modèle MODDAS (Chakkour, 2015; Djouhri, 2017). Dans le design des scénarios de simulations, seuls la parcelle traitée et la configuration aval ont été modifiées en considérant une parcelle traitée de 100m avec un LAI du couvert de 5 m^2/m^2 et une hauteur de



culture de 1 m et une configuration aval pour le cas de la rivière selon les modalités suivantes de zones entre la parcelle et la rivière : i) une zone enherbée de 5 m (raygrass ou fétuque) ; ii) une zone avec taillis courte rotation sur les 5 m, de 3 à 5 m de haut et de densité foliaire dense (8) sur tout le profil vertical et iii) une zone avec une partie enherbée et ripisylves de 5 à 10 m de haut et une densité foliaire de 7 pour la ripisylve et 3 pour la prairie (schéma ci-contre).

Deux principaux résultats se dégagent de cette étude. En premier lieu, le dépôt cumulé sur 30j est plutôt corrélé à la pression de vapeur saturante des composés si l'on ne prend pas en compte l'adsorption foliaire de la substance, ce qui est attendu, la pression de vapeur saturant étant un indicateur de premier ordre de la volatilisation des composés appliqués sur couvert végétal. La prise en compte de cette adsorption atténue logiquement cette corrélation. A noter que la volatilisation

depuis le couvert végétal est a priori surestimée par le modèle, la photodégradation, le lessivage par la pluie et l'effet de la formulation sur la pénétration étant négligés au vu de l'incertitude sur ces processus. En termes de nature de la zone non traitée, le ripisylve avec une haie de 10 m semble être le plus efficace pour limiter le dépôt (en engendrant un dépôt réduit de moitié par rapport à une zone enherbée), un taillis dense bas ayant quant à lui plutôt un effet soit non significatif soit défavorable. Ce dernier résultat concernant le taillis reste à confirmer après amélioration de la description de la turbulence en aval de la zone tampon. Par ailleurs, un test de sensibilité mené pendant cette étude sur la densité du taillis semblerait montrer qu'un taillis moins dense serait préférable. A noter, les hypothèses de simulation suivantes : pas de dépôt sur la haie (mais un test de sensibilité montrerait que l'effet ne serait pas significatif), une turbulence en aval de la zone tampon identique à celle de la zone amont et des conditions neutres.

Comparaison au modèle empirique EVA 2.0 (FOCUS Air, 2008) utilisé au niveau réglementaire

Brièvement, les résultats issus de l'étude menée par (Fent, 2004) en tunnel de ventilation citée précédemment ont été utilisés pour établir le modèle empirique EVA 2.0 (FOCUS air, 2008). EVA 2.0 repose sur des abaques de dépôts gazeux en fonction de la distance à la parcelle traitée (0-20m) selon 3 classes de pression de vapeur (Figure 20). Pour les composés avec une pression de vapeur $< 10^{-4}$ s'ils sont appliqués sur le sol, ou 10^{-5} Pa s'ils sont appliqués sur un couvert végétal, leur dépôt sur des surfaces aquatiques est estimé négligeable. Ainsi, EVA 2.0 ne décrit pas explicitement les processus d'émission, de transport et de dépôt.

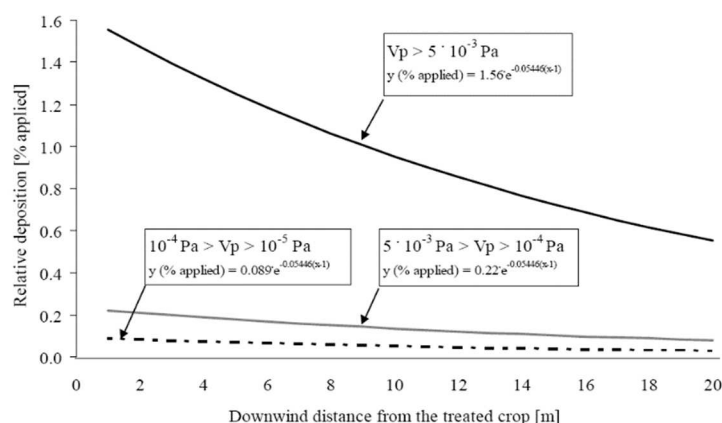


Figure 20 : courbes de dépôt gazeux sur des eaux de surfaces d'après (FOCUS, 2008)

Afin de comparer nos résultats aux résultats du modèle EVA 2.0, nous avons sélectionné des composés²⁴ ayant une pression de vapeur saturante dans les 3 gammes de valeurs choisies dans le modèle EVA et pour lesquels l'adsorption est décrite dans la gamme linéaire de la paramétrisation de la pénétration foliaire. Nous retrouvons bien des gammes de dépôt différentes selon la pression de vapeur avec quelques différences, comme par exemple le chlorotalonil, qui présente d'après nos résultats un dépôt plus important que celui estimé par EVA. Un atout de notre approche est de pouvoir calculer le dépôt même pour les composés dont la pression de vapeur est inférieure au seuil considéré par EVA 2.0 et dont le dépôt est considéré négligeable dans EVA 2.0. Or, pour les applications sur sol nu, nos résultats montrent que des composés présentant des pressions de vapeur inférieures peuvent toutefois engendrer un dépôt sur l'eau du même ordre que des composés de pression de vapeur plus élevées car l'émission par volatilisation est corrélée à E_{ef} présenté plus haut et non pas seulement à la pression de vapeur. Notre approche permet donc d'affiner la prédiction du dépôt pour les produits appliqués sur sol nu.

²⁴ Composés sélectionnés : clomazone ($P_{vap} = 1.92E^{-02}$ Pa), parathion ethyl ($P_{vap} = 8.9E^{-4}$ Pa), epoxyconazole ($P_{vap} = 1.0E^{-5}$ Pa), propiconazole ($P_{vap} = 5.6E^{-5}$ Pa), chlorothalonil ($P_{vap} = 7.62E^{-5}$ Pa), tebuconazole, composé pour lequel EVA considère un dépôt négligeable ($P_{vap} = 1.3E^{-6}$).

3.2.2. Échelle du paysage et échelle régionale, multi-sources

3.2.2.1. A l'échelle du paysage : l'outil MIPP

Aux échelles territoriales, même si les couplages de tous les modules au sein de la plateforme OpenFluid représentent encore un défi assez fort, des premières cartographies de contamination des parcelles en lien avec le dépôt de gouttelettes de pulvérisation et de concentrations dans l'air issue de l'émission par volatilisation des parcelles traitées ont pu être établies au sein d'un petit territoire simplifié ainsi qu'illustré sur la Figure 21.

Le bon fonctionnement numérique et conceptuel d'une première version du modèle MIPP a ainsi pu être testé sur un ensemble de 15 parcelles viticoles avec une simulation sur une période de 24 h. Ont été considérées des applications d'une matière active virtuelle effectuées à deux jours d'intervalle sur deux parcelles et une pluie d'intensité de $5\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 7 h après l'application. La Figure 21 illustre, au moment de l'application et 9h après celle-ci, la contamination du sol des parcelles traitées, mais aussi celle des parcelles adjacentes par dérive sédimentaire lors de l'application ainsi que la contamination de l'atmosphère en lien avec la dispersion à l'aval des parcelles traitées dans le sens du vent consécutive aux processus de volatilisation intervenus sur les sols et couverts.

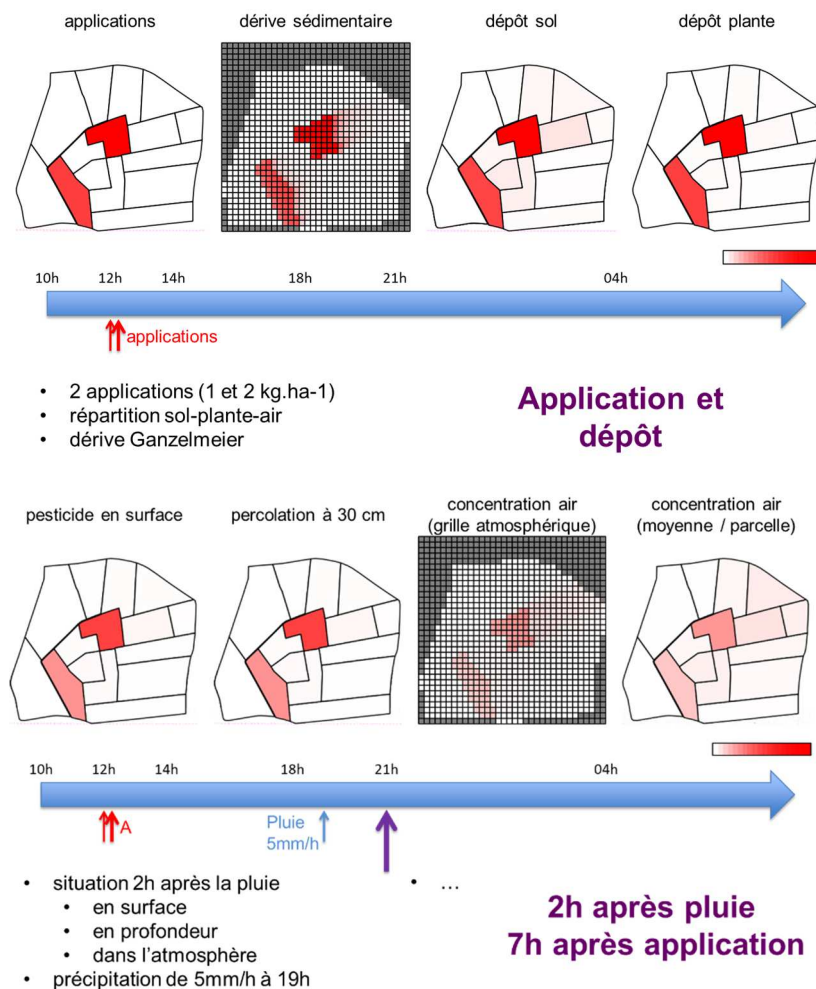


Figure 21: Concentrations simulées dans l'air, le sol et les flux de percolation à 1 m à t = 21 h sur une surface composée de 15 parcelles grâce à l'outil MIPP (Voltz et al., 2019), pour une application à 12h.

Ces résultats illustrent le potentiel de cet outil quant à l'évaluation, à l'échelle d'un paysage, des contributions relatives des différentes voies de transferts à l'exposition d'écosystèmes ou de populations. Le module implémenté dans cette première version de MIPP concernant la volatilisation des pesticides étaient issus de la version de Volt'Air-Veg Grandes Cultures. Par ailleurs, le module décrivant la dérive de pulvérisation était focalisé sur la dérive sédimentaire d'après une relation empirique. Afin d'une part, d'évaluer les pratiques en viticulture et d'autre part d'évaluer l'exposition des riverains, ces modules sont en cours de remplacement par (1) des modules de bilan d'énergie issus de Volt'Air-Veg - Vigne évoqué précédemment, et (2) le modèle de dérive ADDI-SprayDrift développé dans le cadre de la thèse de M. Djouhri auquel est associé un module d'exposition des passants (Djouhri, 2022). Une des originalités de ce modèle est de fournir, en plus du dépôt des gouttelettes en aval de la parcelle traitée et des champs de concentrations dans l'air, la répartition de la pulvérisation dans la parcelle traitée entre le couvert et le sol, information primordiale pour prédire la dissipation ultérieure des composés dans le sol et sur les feuilles. Des scénarios de simulation à l'échelle d'un territoire viticole ont été définis dans le cadre du projet RIPP-Viti dont les résultats seront disponibles prochainement.

3.2.2.2. Échelle régionale : le modèle de chimie-transport CHIMERE-Pesticides

En premier lieu, une comparaison des émissions par volatilisation prédites par Volt'Air-Veg et par CHIMERE a été menée (1) pour le S-métolachlore, dans la situation expérimentale du jeu de données de Bedos et al. (2017), ce qui a permis une confrontation aux données et (2) pour le S-métolachlore et le folpel à l'échelle de la région PACA. La confrontation aux données expérimentales a permis d'analyser l'effet des approches de modélisation des deux modèles ainsi que la sensibilité aux données d'entrées (Figure 22 gauche). En effet, si les ordres de grandeur des flux sont similaires sans aucune procédure de calibration, quelques différences sont observées en lien avec une sensibilité aux conditions météorologiques ainsi qu'à la teneur en matière organique du sol. Une fois ces grandeurs calées, des différences persistent, notamment en lien avec des différences de description de la diffusion des composés dans le sol et l'épaisseur de la couche de surface du sol (plus fine dans CHIMERE que dans Volt'Air-Veg), une discrétisation du sol plus fine dans CHIMERE, et enfin une simulation de la température du sol différente dans les deux modèles. En effet, celle-ci résulte d'un calcul de bilan d'énergie pour un sol nu dans Volt'air-Veg alors qu'elle est évaluée à l'échelle d'une maille entière pour CHIMERE, et donc avec une diversité d'états de surface (Figure 22 droite).

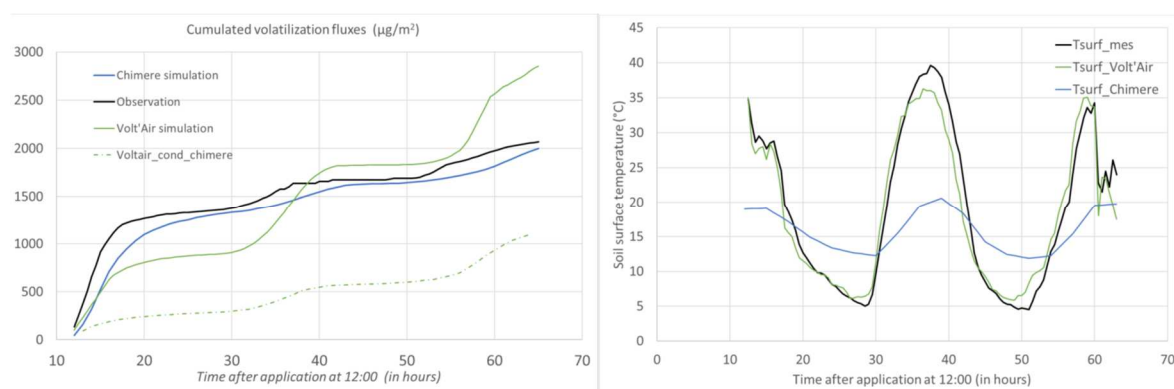


Figure 22 : (gauche) Flux cumulé de volatilisation simulé par CHIMERE et Volt'Air-Veg avec une comparaison aux mesures de Bedos et al. (2017) et (droite) Température de surface du sol pour CHIMERE (provenant des données ECMWF) et Volt'Air-Veg avec une comparaison aux mesures de Bedos et al. (2017).

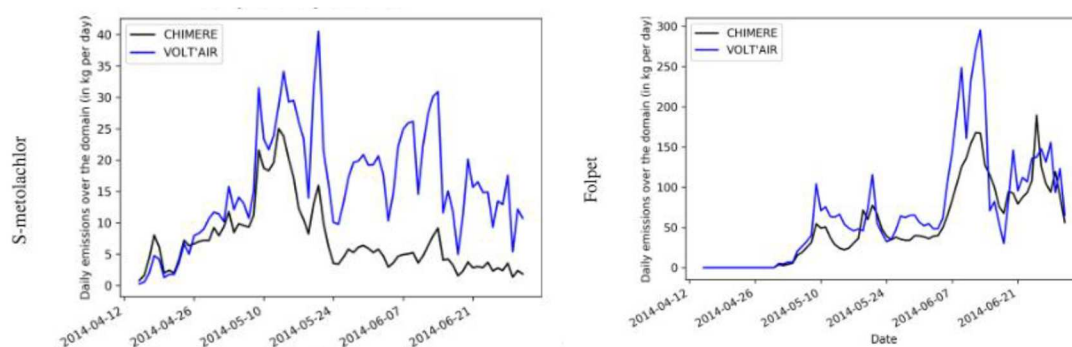


Figure 23 : Volatilisation journalières calculées sur PACA (en kg/jour) avec CHIMERE-Pesticides (sans la contribution de la dérive) et avec Volt'Air-Veg; (gauche) S-métolachlore et (droite) folpel

La comparaison des émissions calculées par Volt'Air-Veg et par CHIMERE à l'échelle de la région PACA montre également un bon accord global pour les deux composés surtout pendant la période d'application (Figure 23). En effet, pendant cette période (du 15 avril au 15 mai et pour le S-métolachlore du 1er mai au 1er juillet pour le folpel), les deux modèles ont simulé des tendances temporelles d'émissions similaires pour les deux composés (corrélation entre les deux modèles de 0,97 pour le S-métolachlore et de 0,90 pour le folpel). Après la période d'application, des différences apparaissent, notamment pour le S-métolachlore. Cela peut être lié aux différences d'approches entre les deux modèles mais en l'absence de jeux de données sur une longue période, il est complexe de discuter plus avant de l'origine de ces différences. Au niveau spatial, la cartographie des émissions est similaires, ainsi qu'illustré en Figure 24 pour le S-métolachlore, avec toutefois des gradients un peu plus marqués pour les simulations avec Volt'Air-Veg.

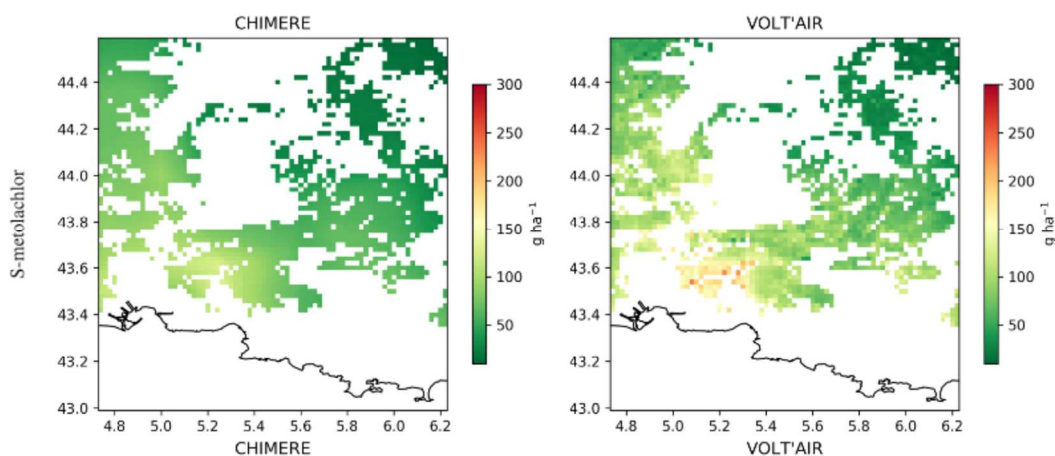


Figure 24 : Cartes des quantités volatilisées (en g/ha) par hectare de cultures utilisant des pesticides pour le S-métolachlore entre le 15 avril et le 1er juillet 2014. (gauche) CHIMERE Pesticides (droite) Volt'Air-Veg.

Ensuite, les prédictions des concentrations atmosphériques des pesticides par CHIMERE-Pesticides ont été confrontées aux données obtenues par les AASQA en 2014, que cela soit sur la région PACA ou au niveau national. Les résultats obtenus avec CHIMERE Pesticides sont tout à fait encourageants puisque la distribution spatiale des concentrations en S-métolachlore prédites à l'échelle de la France présente un $r=0.79$ avec les observations.

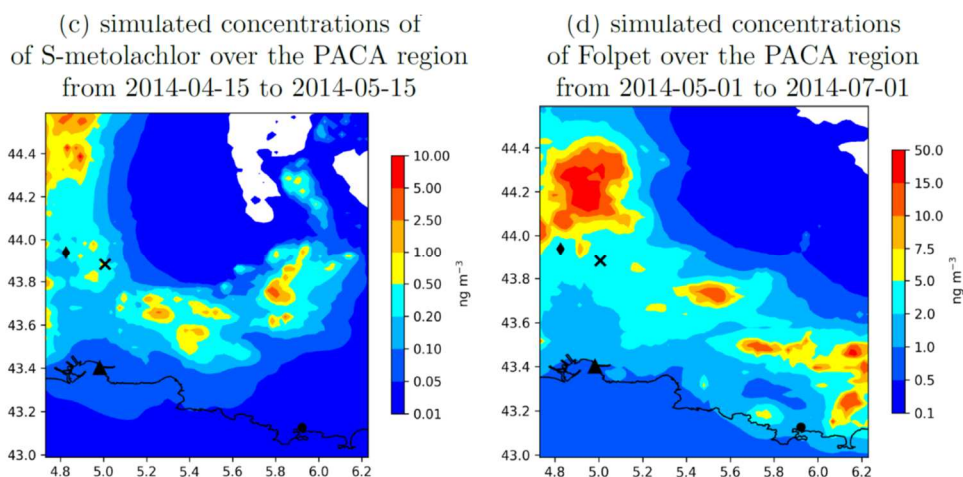


Figure 25 : Concentrations moyennes simulées sur PACA par CHIMERE (en ng/m^3) de S-métolachlore (à gauche) et de folpel (à droite) pendant les périodes d'application. La croix, les losanges, les triangles et les cercles représentent la localisation des sites de stations de Cavaillon, Avignon, Port-de-Bouc et Toulon (d'après (Couvidat et al., 2022)).

La Figure 25 présente la distribution spatiale des concentrations prédites en région PACA avec le modèle CHIMERE-Pesticides pour les deux composés, ce qui constitue une des premières cartes établies en France pour les pesticides dans l'atmosphère. Ce travail a permis toutefois d'identifier un certain nombre de points encore délicats (Couvidat et al., 2022). Il est effet nécessaire :

- D'améliorer notre connaissance des pratiques dans leur temporalité (la BNVD-S fournissant une information spatiale et annuelle de l'usage des pesticides) ainsi que sur le matériel de pulvérisation utilisé, la dose appliquée,
- Poursuivre le suivi de la contamination de l'air par les pesticides afin de tester le modèle dans une diversité de situations et ce, en utilisant des méthodes harmonisées afin de permettre une comparaison des quantifications,
- Améliorer la prédiction des émissions et ce, dans la durée.

Ce dernier point a mis à jour des faiblesses supplémentaires par rapport à celles évoquées précédemment dans notre capacité à prédire les émissions par volatilisation (*i.e.* interactions avec la surface, effets de conditions de surface, effet de la formulation), faiblesses discutées dans la section suivante.

3.2.3. Discussion relative aux échelles supra-parcellaires

Cet axe de recherche porte ainsi sur le développement d'outils pour répondre aux questions suivantes : quelle est la contribution des dépôts gazeux atmosphériques à la contamination des eaux de surface (voire des écosystèmes non cibles, des cultures en agriculture biologique ou conventionnelle) comparée à celle de la dérive des gouttelettes de pulvérisation ou des transferts hydrologiques ? Quelle contribution des transferts par volatilisation à l'exposition des populations ? Comment expliquer le niveau de contamination de l'atmosphère observé notamment par les AASQA ? comment mieux définir le protocole d'échantillonnage des AASQA ? Quels leviers d'action en termes d'aménagement du territoire (effet haie, organisation des pratiques à l'échelle du territoire) ? Comment définir des distances non traitées adaptées à la protection des riverains ?

Répondre à ces questions requiert de décrire au plus proche de la réalité les contextes d'usages des produits phytopharmaceutiques à l'échelle d'étude concernée. Les résultats déjà obtenus montrent le potentiel des approches choisies et des éléments de réponses aux questions identifiées ci-dessus devraient pouvoir être apportés sous peu, une fois ces outils opérationnels. Toutefois, outre la disponibilité des outils pour estimer les émissions pour toutes les filières ainsi

que les questions relatives aux couplages de processus aux pas de temps pouvant très différents, se pose la question de notre capacité à (1) acquérir les données d'entrées requises pour réaliser les simulations (la question étant moins prégnante à l'échelle locale pour laquelle une seule source est concernée donc plus facile à renseigner) (2) valider ce type d'approches « grandes échelles » et (3) évaluer la contribution des émissions par dérive de pulvérisation et par pulvérisation.

Données d'entrées à l'échelle territoriale, régionale/nationale :

Outre les incertitudes sur les caractéristiques physico-chimiques et environnementales déjà évoquées et qui vont affecter la qualité de la prédiction des flux de volatilisation à l'échelle parcellaire, la prédiction des émissions à l'échelle d'un territoire requiert des données d'usages et de pratiques d'application à cette échelle, *i.e.* composé utilisé, en quelle quantité, à quelle date et heure et avec quel matériel. Les quantités utilisées localement peuvent être estimées grâce à la BNVD-S. En effet, la BNVD-S (Carles et al., 2015) évoquée plus haut constitue une avancée notable dans la spatialisation des usages par matière active. Cependant, des hypothèses assez fortes restent nécessaires comme l'usage, l'année de l'achat, sur toutes les cultures pour lesquelles l'usage est autorisé, ... Il manque de plus la dimension temporelle des applications au sein du cycle cultural ainsi que le type de matériel utilisé qui, ainsi que mentionné précédemment, impacte le potentiel de dérive des gouttelettes de pulvérisation. Pourtant cette information est nécessaire pour une approche dynamique. Pour ce faire, on se base parfois sur des calendriers types issus d'enquêtes ponctuelles, mais celles-ci peuvent ne pas être complètement représentatives de toutes les pratiques en cours, leur représentativité dépendant du taux de réponses aux enquêtes notamment. Par exemple, le projet REPPAIR reposait sur des enquêtes auprès des agriculteurs sur un rayon de 1km autour de points de prélèvements d'air et le taux de réponses aux enquêtes s'est montré assez hétérogène selon les sites. Il faudrait donc pouvoir acquérir des connaissances et des données précises et spatialisées sur la temporalité des pratiques et des usages des produits phytopharmaceutiques au cours de la saison culturale grâce à l'exploitation des calendriers des traitements. Le Règlement d'exécution²⁵ (UE) 2023/564 de la Commission du 10 mars 2023 relatif à la mise à disposition des registres de traitements dont la mise en exécution est prévue au 1^{er} janvier 2026 devrait aider dans ce sens.

Validation : échantillonnage spatio-temporel

La spatialisation des émissions montre la nécessité d'évaluer les prédictions dans diverses conditions pédoclimatiques requérant des jeux de données obtenus sur une palette de conditions. Cette approche permettrait de caler certains paramètres du modèle qui peuvent être très incertains (tels que la constante de la loi de Henry) ou variables (tels que le K_{oc} ou la DT50-sol). Un autre point porte sur la prédiction de la volatilisation, non seulement les jours qui suivent l'application, mais également sur quelques semaines, seul moyen d'expliquer la présence de certains produits dans l'atmosphère même en dehors des fenêtres d'application. C'est le cas du S-métolachlore étudié dans le cadre du projet COPP'R mais également du cyprodinil retrouvé après la période de traitement dans le cadre du projet REPPAIR (fiches REPPAIR²⁶). Pour ce faire, des jeux de données doivent être acquis sur la durée, ce que confirment les premiers résultats issus du suivi de la volatilisation sur une vingtaine de jours grâce au déploiement sur le terrain du PTRMS (cf. Section 2.2.1). Enfin, une meilleure quantification de l'incertitude de la mesure est requise (Alfieri et al., 2017; Yates et al., 2016). Sans ces informations, la calibration des modèles est difficile.

²⁵https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2023.074.01.0004.01.FRA&toc=OJ%3AL%3A2023%3A074%3AFULL

²⁶<https://grandest.chambre-agriculture.fr/agro-environnement/qualite-de-lair/reppair-suivi-des-produits-phytosanitaires-dans-lair/>

Volatilisation vs dérive

Il est important de noter ici la nécessité de considérer à la fois l'exposition des populations ou des écosystèmes non cibles par dérive des gouttelettes et par dispersion de la phase gazeuse des composés volatilisés. En effet, d'une part, la volatilisation peut contribuer de manière significative à la contamination atmosphérique selon les composés, et d'autre part, les leviers pour limiter ces deux voies d'émissions sont différents. En termes de concentrations, (Zivan et al., 2017) par exemple, observent des niveaux de dispersion similaires en post application par rapport à la dérive aérienne pendant l'application de spiroxamine appliqué sur un verger et concluent à la nécessité d'intégrer cette voie d'exposition dans l'évaluation des risques. Focus (2008) en fait de même en ce qui concerne les dépôts sur les écosystèmes non cibles et nos travaux de modélisation de 2013 sur la contribution des dépôts gazeux à la contamination des eaux de surface vont dans ce sens (Bedos et al. 2013). (Vermeulen et al., 2019) dans le cadre du projet OBO sur l'exposition des riverains aux pesticides indiquent également une contribution significative de la volatilisation. Enfin, l'identification de la source de la contamination observée en un lieu i.e. dérive des gouttelettes de pulvérisation, volatilisation de post-application ou transfert atmosphérique depuis une zone plus éloignée reste délicate. C'était un des enjeux du projet REPPAIR qui a tenté d'identifier des profils de composés selon le croisement entre les périodes de présence des composés dans l'air et les périodes de traitement. Outre le problème d'enquêtes sur les pratiques incomplètes, il reste compliqué via cette approche de pouvoir distinguer l'origine de la contamination. Coscolla & Yusa (2016) en arrivent à la même constatation, relevant que la détermination des sources de pesticides détectés à de faibles niveaux pendant les périodes suivant leur utilisation peut s'avérer difficile, ces occurrences hors saison pouvant être dues à la volatilisation, à l'érosion éolienne ou au transport depuis d'autres régions. Ils relatent les résultats de White et al. qui, détectant la métribuzine dans un échantillon prélevé au cours de la nuit plus de deux mois après l'application, ont attribué sa présence à la persistance relative de la métribuzine dans le sol (la demi-vie est de 106 jours) et, par conséquent, à la possibilité d'une volatilisation de la métribuzine du sol après l'application, même deux mois après.

⇒ Aux échelles supra-parcellaires, nous avons fait appel à une gamme d'outils selon l'échelle et l'objectif poursuivi. Ainsi, pour étudier l'exposition des écosystèmes ou des populations à l'échelle locale, i.e. en proximité des parcelles traitées, le couplage de modèles de volatilisation avec le modèle de dispersion atmosphérique FIDES a permis de proposer des abaques de dépôts sur des surfaces aquatiques dont les atouts par rapport au modèle empirique actuellement proposé en réglementation ont été discutés. Ce couplage est en cours d'utilisation pour élaborer des indicateurs d'exposition des riverains, et complété par le développement de modèle de dérive de gouttelettes pour tenter d'évaluer prochainement la contribution des deux voies d'exposition. Une adaptation de ces travaux est en cours pour pouvoir décrire l'effet de barrière physiques sur la dispersion atmosphérique des gouttes et du gaz en remplaçant le modèle FIDES. A l'échelle territoriale, l'originalité de l'outil MIPP porte sur une prise en compte des transferts latéraux au sein d'un territoire à la fois via les transferts hydrologiques mais également atmosphériques. Les briques élémentaires sont construites. Concernant le volet atmosphérique, les modules de volatilisation et de bilan d'énergie ont été extraits du modèle Volt'Air-Veg et le modèle de dispersion atmosphérique repose sur le modèle FIDES. Le couplage en cours de finalisation par les équipes des plateformes OpenFluid et Sol Virtuel va permettre sous peu d'analyser la contribution des différentes voies de transfert à l'exposition des écosystèmes et des populations. L'adaptation d'un modèle de chimie-transport aux pesticides constituait un challenge assez fort. Les résultats de CHIMERE-Pesticides, dont la description de l'émission par volatilisation depuis le couvert végétal s'est inspirée de l'approche implémentée dans Volt'Air-Veg et dont les émissions ont été comparées aux prédictions de Volt'Air-Veg, ont montré un bon accord avec les mesures réalisées par les AASQA. Des tests sur une plus large gamme de situations seraient à présent nécessaires.

3.3. Collaborations, expertise, enseignement

3.3.1. Collaborations

Les activités de recherche explicitées précédemment repose sur un réseau de collaborations :

- au sein de l'UMR ECOSYS, fruit de l'insertion de mon activité dans l'unité et dans l'équipe Eco&Phy en particulier concernant :

- La modélisation, avec le développement des approches de modélisation pour la description de la volatilisation des pesticides et l'adaptation aux pesticides des modèles disponibles dans l'unité :
 - adaptation du modèle de volatilisation Volt'Air avec S. Générmont et P. Cellier ;
 - adaptation du modèle SurfAtm avec E. Personne ;
 - modélisation de la dispersion atmosphérique de la phase gazeuse et le dépôt sec à l'échelle locale ainsi que la modélisation de la dérive des gouttelettes avec B. Loubet ;
 - développement de la modélisation de la dispersion atmosphérique de poussière de traitements de semences avec S. Saint-Jean et B. Loubet ;
 - simulations avec les modèles FOCUS utilisés pour l'homologation des pesticides au niveau européen avec L. Mamy , V. Pot et P. Benoit ;
 - développement des approches basés sur des descripteurs moléculaires avec P. Benoit, E. Barriuso, L. Mamy ;
 - prise en compte de la contribution des dépôts atmosphériques sur les impacts écotoxicologiques et écologiques avec C. Bertrand, C. Pélosi, R. Royauté et C. Robert.
- La métrologie des pesticides dans l'air, mobilisant l'infrastructure analytique de l'unité pour la mise au point de méthodes analytiques, le développement et l'adaptation de nouvelles méthodes avec M.F. Rousseau, V. Bergheaud, M. Deschamps, C. Decuq, B. Esnault et R. Benabdalla sur les techniques DT/CPG/SM ; F. Lafouge sur l'utilisation du PTRMS.
- L'expérimentation, tant au laboratoire que sur le terrain avec la conception des dispositifs originaux et le déploiement des batteries de capteurs permettant l'acquisition des données couplées sur les concentrations des pesticides dans l'air et sur les caractéristiques micrométéorologiques déterminantes de la volatilisation des pesticides avec B. Durand, D. Flura, O. Fanucci, J. Depuydt, P. Buysse, JC Gueudet.

- au sein d'INRAE :

- UMR ITAP (Montpellier) sur les volets dérive de pulvérisation et la définition de protocoles standards (JP Douzals avec qui j'ai co-ordonné le projet Prepare, co-encadré la thèse de M. Djouhri notamment) et l'exposition des populations (S. Grimbuhler) notamment dans le cadre des projets RIPP-Viti et CAPRIV ;
- UMR LISAH (Montpellier) sur les volets hydrologiques (M. Voltz avec qui j'ai co-encadré la thèse de M. Djouhri, C. Dagès, D. Crevoisier) et la plateforme de modélisation à l'échelle du paysage OpenFluid (J.C. Fabre) dans le cadre des projet RIPP-Viti et MIPP, et le projet GREET à venir ainsi que PARC ;
- UMR EMMAH (Avignon) pour la plateforme de modélisation Sol Virtuel (F. Lafolie, N. Beudez, Avignon) dans le cadre des projets MIPP, RIPP-viti ;
- UMR LAE (C. Bocstaeller, Nancy) concernant les indicateurs de volatilisation IPhy dans le cadre du projet REPPAIR ;
- UMR AGIR (Toulouse) sur les approches système de culture, les pratiques sans labour dans le cadre du projet MicMac (L Alletto) et la plateforme de modélisation RECORD (Toulouse) dans le cadre du projet MIPP.

- au niveau national hors INRAE :

- LCE (E. Quivet, Marseille) concernant la dégradation des pesticides dans l'atmosphère dans le cadre du projet COPP'R ;
- INERIS (F. Couvidat, Verneuil en Halatte) pour la modélisation à l'échelle régionale/nationale dans le cadre du projet COPP'R et A. Gouzy, A.C. Legal pour l'outil Sph'Air ;
- AASQA AtmoSud (Marseille) dans le cadre du projet COPP'R ;
- INSERM (I. Baldi, F. Delva avec qui j'ai co-encadré la thèse de R. Teysseire) et dans le cadre du projet PestiPrev ;
- EPOC (H. Buzinski, Bordeaux) pour l'étude de l'exposition des riverains dans le cadre du projet PestiPrev ;
- LSCE (V. Gros, Saclay) pour les projets Agrimulipol et PTR4PEST qui ont vu les tests du PTRMS au champ ;
- LERES (O. Briand, Rennes) dans le cadre du projet TAPAS ;
- Institut de Chimie et LAMP (C. Richard, Clermont-Ferrand) dans le cadre de la thèse de N. Lichiheb ;
- CESBIO (Toulouse) dans le cadre du projet MicMac ;
- Chambre Agriculture (Grand Est) pour le projet REPPAIR ;
- Arvalis Institut du végétal, CTIFL, IFV pour les pratiques de pulvérisation et la mise en place des expérimentations de terrain dans les champs cultivés dans le cadre du projet CAPRIV.

- En Europe :

- WUR, Wageningen, avec E. van den Berg dans le cadre de plusieurs projets (Echap, Prepare), pour l'utilisation du modèle PEARL et pour des développements du modèle SurfAtm-Pesticides auprès de N. Lichiheb, et avec qui j'ai coordonné le projet Prepare qui a donné lieu à la définition des protocoles standards de mesures de la dérive aérienne et des flux de volatilisation en conditions au champ ;
- UFZ, Leiptzig, avec K. Goss pour les phénomènes d'adsorption des pesticides dans les sols en conditions sèches qui ont été intégrés par L. Garcia dans le modèle Volt'Air ;
- Echanges avec des multipartenaires dans le cadre des workshops « Pesticides et Atmosphère » co-organisés au niveau européen.

3.3.2. Activités d'expertise et d'animation scientifique

Les activités de recherche présentées ci-dessus m'ont permis de participer à différents groupes de travail / instances dont les réflexions ont également alimenté mes activités de recherche et ce auprès de :

- INRAE avec la participation :

- à deux expertises scientifiques collectives :
 - l'ESCO INRA CEMAGREF « *Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux* » (Aubertot et al., 2005) ;
 - l'ESCO INRAE/IFREMER « *Impacts des produits phytopharmaceutiques sur la biodiversité et les services écosystémiques* » (Mamy et al., 2022) via une participation aux GT1 : *Contamination de l'environnement* et au GT2 : *Leviers pour limiter les transferts*. J'y ai pu apporter mon expérience acquise lors de ma participation à plusieurs Groupes de travail ANSES (voir ci-dessous), ainsi qu'aux synthèses bibliographiques antérieures (Guiral et al., 2016) et aux travaux des nouveaux projets en cours (effets de la haie sur la dispersion, projet CAPRIV).

- au comité de pilotage du Métaprogramme²⁷ INRAE SYALSA *Système Alimentaire et Santé humaine* pour y coordonner un des trois axes du MP concernant le volet environnemental en tant que responsable de l'Axe 2 « *Les relations entre pratiques de production et de transformation, expositions des populations à des contaminants environnementaux (exposome), et impacts de santé* ». Je participe à faire le lien avec le métaprogramme Biosefair (Biodiversité et services écosystémiques). En lien avec les réflexions menées dans SYALSA, j'ai été invitée à participer au comité de pilotage du projet HORAPEST (*Health outcomes of residential agricultural pesticide exposure: Causal Modelling from Spatio-Temporal Data*, APR Dataia, coordinateur O. Allais). Le projet HORAPEST porte sur une exploitation des données issues de la CNEP, mises en regard avec les données de vente de pesticide (BNVD) et les données de santé issues du Système national de santé. Ma participation au comité de pilotage de l'École Chercheurs *Exposome chimique induit par les systèmes agri/agro-alimentaires. Du concept à la réalité de terrain – Contribution des pratiques et leviers d'action* qui s'est tenue à Angers en octobre 2023 et ensuite à l'École Chercheurs m'a permis de mieux appréhender des disciplines comme l'épidémiologie par exemple.
- en interne à l'unité :
 - à travers la coordination de l'ouvrage « *Agriculture et qualité de l'air* » (Bedos, C. et al., 2019), avec S. Génarmont, J.F. Castel et P. Cellier et à sa traduction en anglais chez Springer (Bedos, C. et al., 2021). Il s'est agi de compiler à un instant donné les connaissances sur le sujet Agriculture et qualité de l'air dans un ouvrage à destination des chercheurs, étudiants et pouvoirs publics. Avec la contribution de quasiment 60 auteurs (dont 10 collègues de l'unité), issus de disciplines très variées, le réseau de collaboration a dépassé le cadre de l'unité. La réalisation de cet ouvrage a été pour moi une expérience unique de par le travail collectif qui l'a soutenu.
 - à travers l'animation depuis 2018 d'un des quatre thèmes structurants centré sur « *Contamination et effets* ». L'objectif des thèmes structurants est de proposer une animation scientifique entre les équipes de l'unité et ainsi coordonner les activités scientifiques (projets, profils de recrutement, valorisation, congrès, ...) ;

- ANSES,

- en tant que membre du sous-groupe *Contamination des milieux* du dispositif de Phytopharmacovigilance (PPV²⁸) depuis 2019 (vice-présidente) et au nouveau mandat à partir d'avril 2023 ;
- à travers la participation à des saisines en lien avec la présence de pesticides dans l'atmosphère :

²⁷Les métaprogrammes mis en place depuis 2010 à INRAE constituent un dispositif d'animation et de programmation scientifique sur un nombre restreint de sujets nécessitant des approches systémiques et interdisciplinaires pour répondre aux défis scientifiques et sociétaux. Une seconde génération de métaprogrammes a été lancée en 2019. <https://www.inrae.fr/nous-connaître/metaprogrammes>

²⁸ La PPV est constituée de 4 GTs (*contamination des milieux, santé animale/biodiversité, santé humaine, résistances*) dont les objectifs consistent à (1) surveiller les effets indésirables des produits phytopharmaceutiques commercialisés en détectant au plus tôt les signaux qui peuvent amener à prendre des mesures de prévention ou de limitation des risques, (2) Collecter systématiquement et régulièrement des informations via les réseaux de surveillance, études ad hoc, signalements. <https://www.anses.fr/fr/content/la-phytopharmacovigilance>

- sur la définition d'une stratégie de surveillance de la contamination de l'air par les pesticides (travaux ANSES 2014-2017) et ce, en tant que présidente du groupe ; stratégie qui a été mise en œuvre lors de la campagne exploratoire nationale de surveillance de la contamination de l'air au niveau national (CNEP, 2018-2019) et qui a donné lieu à une publication à laquelle j'ai contribué (Hulin et al., 2021). J'ai été invitée à participer, en tant que présidente du groupe, au GT d'Appui Scientifique et Technique (premier semestre 2020) portant sur une réflexion sur les premiers éléments d'interprétation de l'impact sanitaire de cette contamination atmosphérique observée lors de la CNEP (AST, 2020). La publication Hulin et al. (2021) illustre la porosité recherche/expertise et la dimension scientifique des réflexions menées lors des GT ANSES qui ouvre un réseau de collaborations potentielles. En effet, la construction du projet Copp'r (APR Primequal, Ecophyto, coordonné par E. Quivet, membre également du GT) émane en partie de discussions qui ont eu lieu lors des réunions du GT.
- Sur l'exposition riverains aux pesticides (2018-2022) dans le cadre de la campagne nationale PestiRiv (SpF/ANSES) dont les résultats sont attendus en 2024
- Sur l'étude de Générations Futures « Pesticides : c'est dans l'air ! » dans le cadre de la PPV (2022-2023).
- en tant qu'« expert rapporteur » pour l'étude prosulfocarbe (2017).

- Au niveau international,

- à la co-organisation de 4 workshops européens sur la thématique des pesticides dans l'atmosphère ;
- au comité d'organisation de la conférence internationale "Pesticide Behaviour in Soils, Water and Air" (York, 2013; 2017; 2022) ; reviewer pour la conférence IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, Gand, mai 2019), co-organisatrice de session pour ICCE (International Conference on Chemistry and the Environment, Venise, 2023)

- Autres activités :

- Participation au groupe de réflexion sur les distances non traitées définies dans l'arrêté du 27 décembre 2019 relatif aux mesures de protection des personnes lors de l'utilisation de produits phytopharmaceutiques, groupe inter instituts (INRAE, ANSES, ACTA, Arvalis Institut du végétal, CTIFL, IFV), qui a produit la note Bedos et al. (2020) ainsi que le projet CAPRIV (2021-2022) financé par le CASDAR ;
- Participation depuis janvier 2015 au Conseil Scientifique de Primequal (*PRogramme de Recherche Interorganismes pour une MEilleure QUALité de l'air ; piloté par le ministère de l'environnement et l'ADEME*), qui vient de se transformer en AQACIA (fusion de Primequal et de divers APR ADEME ; piloté par l'ADEME) via les (1) réunions du conseil scientifique, (2) la contribution à la rédaction des APR, (3) en tant que rapporteur de projets soumis, (4) participation au comité de pilotage des projets fiancés (Transpopest et Carthage) ;
- Membre du comité de pilotage de la plateforme Open-Fluid (depuis 2016) ;
- Review d'articles scientifiques à raison de 3 à 4 par an ;
- Review de projets : PNREST, Projets allemand (1 projet) et hollandais (1 projet), AMI MP SYALSA (4 projets), CS Primequal (2 à 3 projets / an), Région Nouvelle Aquitaine (1 projet).

3.3.3. Contribution à l'enseignement

J'encadre régulièrement des stagiaires en IUT, Master 1 ou Master 2 (14 étudiants de M2). Par ailleurs, je dispense régulièrement des enseignements dans diverses formations :

- ▬ AgroParistech depuis 2012 :
 - Module 3A PISTv AgroParisTech - Évaluation des risques environnementaux liés à l'utilisation des pesticides, 3 h/an (avec L. Mamy) ;
 - Module Pollution atmosphérique, 4h/an ;
 - Metatox 4h/an.
- ▬ École d'Ingénieur de Purpan (Toulouse) depuis 2009 : 4h/an, Gestion de la ressource Air, avec P. Cellier puis S. Générmont ;
- ▬ Master Sciences de l'Environnement, Paris VI depuis 2005 : M1 –Thermodynamique de l'Atmosphère, 9h d'enseignement/an jusqu'en 2013, 3h/an depuis 2014.

Je suis également intervenue ponctuellement :

- ▬ à l'École chercheur Eclairer en février 2014 (Cours + TD, 4h) ;
- ▬ à l'École chercheur Exposome chimique en octobre 2022 (Angers, en tant que membre du comité de pilotage et co-organisatrice d'un module d'une ½ journée avec S. Générmont ;
- ▬ à l'Esitpa (Rouen, Cours 2h) ;
- ▬ à l'Enesad (Dijon, Cours 2h/an entre 2009-2011).

4. Projet et perspectives : vers l'évaluation de l'exposition environnementale via l'atmosphère

Les impacts des PPP sur la santé humaine et des écosystèmes ont été évoqués en introduction. Ils constituent une des contributions à la contamination environnementale associée aux pratiques de production agricole. Faire le lien entre les pratiques agricoles et leurs impacts pris dans leur ensemble s'avère primordial pour une identification pertinente des mesures de gestion de ces impacts. Des approches intégratives et transversales sont de plus en plus recherchées pour caractériser les impacts de la contamination en appliquant le concept d'exposome, qui recouvre la notion d'« empreinte des expositions d'une vie », ou d'écoexposome²⁹ qui étend la notion d'exposome à la santé de l'ensemble des organismes et des écosystèmes. Ces concepts s'inscrivent dans le cadre plus large du concept de santé globale qui considère l'interdépendance de la santé humaine, animale et des écosystèmes. L'INSERM (2021) relève ainsi : « ... les liens entre une exposition aux pesticides et la survenue de certaines pathologies s'inscrivent dans une complexité croissante, la littérature faisant apparaître une préoccupation concernant les effets indirects de certains pesticides sur la santé humaine par le biais des effets sur les écosystèmes ». Ces approches vont requérir de mettre en place des démarches d'intégrations (Caudeville et al., 2021) et ce, à différents niveaux, aux niveaux spatial (intégration des voisinages des parcelles, organisation des composants du paysage et des aménagements) et temporel (intégration des dynamiques d'évolution des contaminants, et des populations), au niveau des systèmes de production (évaluation intégrée des flux de contaminants associés à un système), mais également disciplinaires : sciences de l'environnement et de l'agronomie, de la santé humaine et des écosystèmes et des sciences humaines et sociales. La prise en compte de l'ensemble de ces champs en « simultanée » est un challenge à relever qui va nécessiter d'acquérir et de banqueriser des données, de mobiliser des outils de modélisation à différentes échelles, voire de déployer des approches de métamodélisation.

La feuille de route INRAE2030 pour relever les défis de l'agriculture, de l'alimentation et de l'environnement de demain se place clairement dans cette ambition systémique, notamment l'orientation scientifique 4 « Favoriser une approche globale de la santé » qui, considérant les questions sur les pollutions, les contaminants et l'exposome identifie les priorités suivantes : « 1) Caractérisation des expositions internes et externes (à des nuisances chimiques, physiques, biologiques) auxquelles les humains et les animaux sont soumis au cours de leur vie et à travers les générations, 2) Analyse des flux de contaminants dans les différents compartiments (air, sols, eau) induits par les pratiques de production et consommation alimentaires, en zones rurale, péri-urbaine et urbaine, 3) Compréhension, prédiction et surveillance des effets induits par les contaminations environnementales, y compris alimentaires, sur le vivant, de la cellule à l'individu et à l'écosystème, et 4) Effets combinés des modes de production agricole et d'élevage sur les contaminations environnementales, les expositions des individus et des populations et leurs impacts sur la santé et l'environnement ». Dans ce contexte, le métaprogramme INRAE SYALSA *Systèmes alimentaires et santé humaine* place la santé comme levier de l'amélioration de nos systèmes alimentaires y compris les pratiques agricoles (un des trois axes de ce métaprogramme porte spécifiquement sur l'étude des liens entre systèmes alimentaires et exposition des populations à des contaminants environnementaux et impacts de santé). En parallèle, le métaprogramme INRAE BIOSEFAIR *Biodiversité et services écosystémiques* traite les moyens de renforcer la biodiversité et de favoriser des services écosystémiques, avec un volet spécifique sur les relations biodiversité – santé qui vise à « Comprendre et caractériser les liens entre la biodiversité et la santé globale et notamment celles des êtres humains ». Je participe à l'établissement des liens entre les deux métaprogrammes ainsi qu'explicités ci-après.

²⁹ <https://www.inrae.fr/actualites/lexposome-empreinte-expositions-dune-vie>

Au niveau national, d'autres démarches vont également vers le développement des approches « santé globale ». C'est le cas en particulier de l'appel à projets de recherche Ecophyto 2+ (2022) « Produits phytopharmaceutiques : de l'exposition aux impacts sur la santé humaine et les écosystèmes vers une approche intégrée « une seule santé » qui témoigne de cette ambition intégrative. Soulignant la question particulière de l'articulation de l'exposition avec les choix et modalités de conduite agricole, cet APR a souhaité privilégier les recherches faisant le lien entre les productions agricoles ou les conduites agronomiques et les expositions qui en résultent, qu'il s'agisse de l'exposition des utilisateurs, des riverains et des consommateurs, ainsi que des écosystèmes.

Le schéma suivant décline les différents axes reliant Pratiques - effets de santé et risques dans le cas de l'exposome chimique induit par les systèmes alimentaires (École Chercheurs INRAE MP SYALSA, 2022), exposome chimique qui comprend, en autres composés, les produits phytopharmaceutiques.

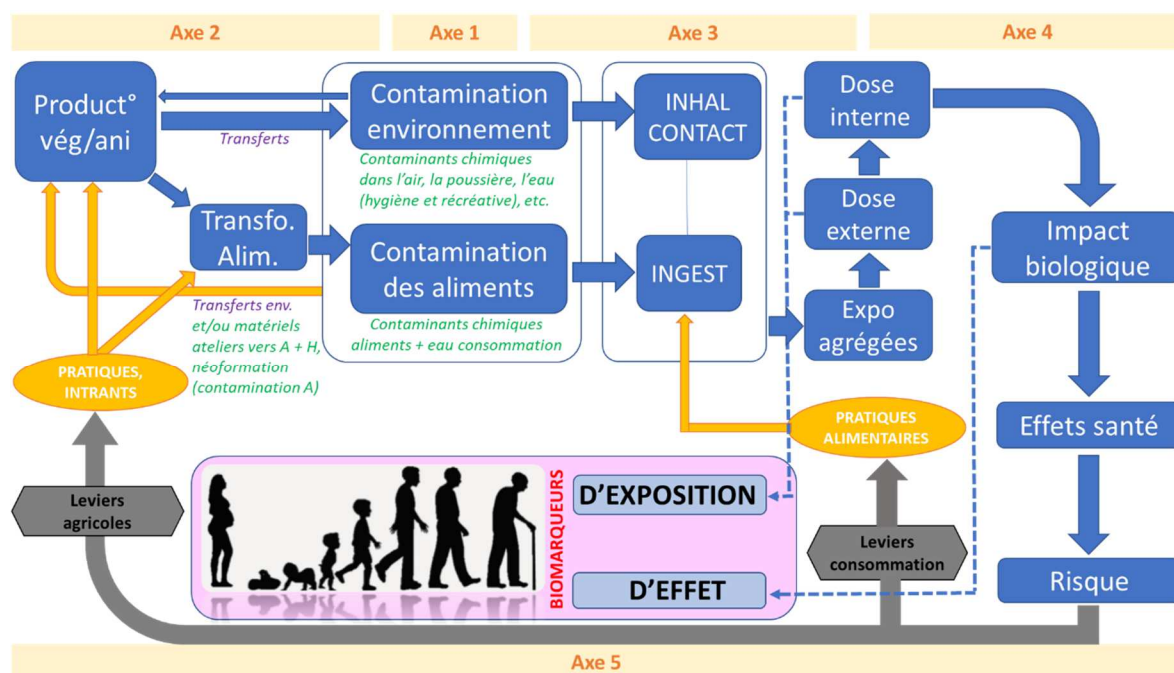
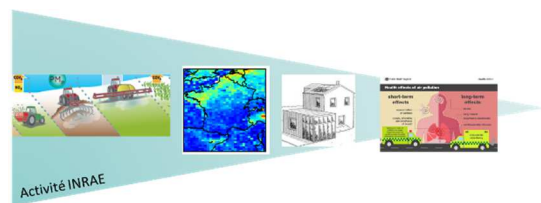


Figure 26 : Schéma reliant les pratiques aux effets de santé en lien avec le système alimentaire (École chercheur exposome chimique INRAE 2022)

Il est primordial de traiter l'ensemble de la chaîne « pratiques phytosanitaires – dissipation des pesticides dans l'environnement – exposition – impacts » pour s'assurer de la cohérence de nos évaluations, ainsi que préconisé par le métaprogramme SYALSA. Si les étapes sont clairement identifiées, (Caudeville, 2021) souligne que la caractérisation fine du continuum source – environnement-exposition-impact reste difficile dans un contexte d'incertitude et de manque de données, générant des simplifications sur l'ensemble de la chaîne. Cela a fait l'objet de la réflexion menée au sein du consortium C-Agri-impact (Financé par le métaprogramme SYALSA, coordonné par E. Barriuso) qui a eu pour objectif de partager des connaissances, approches, outils d'évaluation et de modélisation entre équipes de recherche émanant d'une diversité de disciplines couvrant le continuum (économie, sociologie, agronomie, biogéochimie environnementale, physique des transferts, expologie, éco-épidémiologie, toxicologie, ...) et d'identifier des axes de recherche dont certains seront repris dans la suite. Au



sein de ces questionnements, la contribution des voies de transferts atmosphériques et de l'exposition qui peut en résulter reste encore mal évaluée, engageant ainsi la poursuite de travaux de recherche dans ce domaine ainsi que rappelée en introduction du document.

Les développements explicités dans le bilan présenté dans les Sections 2 et 3 de ce rapport portent sur l'étude des émissions des matières actives des PPP vers l'atmosphère en lien avec les pratiques agricoles, leur dispersion atmosphérique aux échelles locale, territoriale et régionale/nationale et la prédiction de champs de concentrations et dépôts. Pris individuellement, les outils proposés constituent des briques élémentaires pour une prise en compte de la relation *Pratiques agricoles – Contamination du milieu* qui devraient permettre de contribuer à une évaluation de l'exposition des populations et des écosystèmes non-cibles aux PPP via le compartiment atmosphérique. Mes perspectives sont basées sur la déclinaison de ces outils pour l'évaluation de l'exposition aux PPP des populations et des écosystèmes intégrant la chaîne Pratiques – Impacts (Section 4.1). Ceci sera illustré avec une sortie opérationnelle sous la forme du projet de recherche IVOIRES³⁰ élaboré en réponse à l'APR Ecophyto 2+ (2022).

Par ailleurs, étendre ces travaux vers des objectifs d'évaluation de l'exposition amène à réquisitionner les besoins d'approfondissement des connaissances sur les liens Pratiques-Contamination, ainsi que les domaines de validité des outils développés, ce qui sera traité dans la Section 4.2.

Même s'il semble fondamental de considérer dans ces travaux de recherche l'impact du changement climatique sur l'agriculture via la modification (1) des bio-agresseurs et donc les pratiques phytosanitaires associées, (2) de la localisation et la croissance des cultures, de la sélection de variétés résistantes, (3) de la survenue d'évènements climatiques extrêmes, 4) du comportement des produits dans l'environnement, il n'est pas discuté dans le cadre de ce rapport. Il doit cependant constituer le contexte dans lequel positionner les travaux de recherche (cf. par exemple l'analyse de (Bohnert and Martin, 2021) sur les relations changement climatique / pesticides dans le Fossé rhénan), en gardant une vigilance quant à l'analyse de la validité des approches proposés dans le contexte du changement climatique.

4.1. Comment améliorer la prise en compte des expositions aux PPP par voie atmosphérique et leurs impacts ?

Cette section présente les perspectives de mobilisation des développements décrits dans le bilan en Sections 2 et 3 pour établir les liens Pratiques-Impacts, que cela soit par des approches de cartographie ou des approches statistiques déployées en épidémiologie. Les défis à relever sont ensuite identifiés.

³⁰ *Brièvement, le projet IVOIRES (Intégration des Voies d'ExpOsition : des pRatiques aux Effets Santé), constitué de 11 partenaires, vise à étudier les liens entre pratiques phytosanitaires en viticulture et effets sur la santé. Il est centré sur les voies atmosphériques d'exposition des riverains et de la population générale modélisées aux échelles de proximité et régionale/nationale nationales à partir des outils de modélisation MIPP et CHIMERE-Pesticides, il comporte aussi un volet écotoxicologique via une analyse de risques pour des organismes du sol. Il est envisagé d'évaluer l'importance relative de la voie atmosphérique d'exposition par rapport à la voie alimentaire pour les populations générales et riveraines et pour les riverains, la contribution relative des émissions pendant et après l'application des produits phytopharmaceutiques. Il est prévu de modéliser l'imprégnation des populations par inhalation et ingestion et d'identifier les mécanismes toxicologiques associés in vitro. Des bases de données ont été identifiées (BNVD, cohortes, TyPol) en complément des données acquises dans le cadre du projet. Le projet a été accepté mais non financé en lien avec des difficultés de plan de financement.*

4.1.1. Spatialisation des flux et des concentrations atmosphériques des PPP : cartographie des expositions

L'évaluation de l'exposition environnementale des populations passe par la connaissance de l'état de contamination du milieu avec lequel l'organisme est en contact. Pour cela, on doit croiser les champs spatio-temporels des concentrations des PPP avec le budget espace-temps des populations (ou organismes), en prenant également en compte les voies d'exposition (Figure 26). Cette démarche repose donc sur le couplage de modèles ainsi que proposée dans l'étude CartoExpo (Caudeville et al., 2019).

Dans ce contexte, les outils présentés en Sections 2 et 3 peuvent être mobilisés pour calculer des niveaux de concentration pour évaluer les voies d'exposition par inhalation et contact cutané. Se pose alors la question des échelles spatiales pertinentes à considérer et de la résolution requise.

L'échelle locale avec une résolution relativement fine (de l'ordre de quelques mètres) est à privilégier pour l'étude de l'exposition des riverains ou des passants. Cette échelle est aussi pertinente pour étudier des mesures de gestion limitant les émissions, comme le choix du matériel de pulvérisation pour la dérive de pulvérisation ou la présence d'une infrastructure écologique comme les haies pour limiter la dispersion atmosphérique en aval de la parcelle traitée. L'efficacité de ces mesures de gestion peut être approchée via les couplages de modèles d'émission / de champs de turbulence/ de dispersion de gaz ou de gouttelettes dont les résultats sont illustrés en section 3.2.1. en y adjoignant des modules d'exposition.

Intégrer les multi-sources et produire des cartographies de contamination nécessite de passer à l'échelle du territoire. Pour cela, l'outil MIPP est tout à fait pertinent (Voltz et al., 2019). En effet, l'insertion du modèle ADDI-SprayDrift en cours dans l'outil MIPP permettra, en prenant compte une description relativement précise du type de matériel utilisé, de faire le lien pratique – niveau de contamination par dérive des gouttelettes de pulvérisation. L'étape suivante est de traduire ces champs de contamination fournies par l'outil MIPP à l'échelle territoriale en variable pertinente pour évaluer l'exposition des populations riveraines par inhalation et par contact. Ce travail, initié dans le cadre du projet RIPP-Viti et de la thèse de M. Djouhri en établissant une collaboration avec des expologues doit être poursuivi. Par ailleurs, du fait d'une prise en compte à la fois des émissions vers l'atmosphère par dérive des gouttelettes mais également par volatilisation, MIPP est tout à fait adapté à l'étude des contributions relatives de ces deux types d'émissions à l'exposition des riverains. Cette analyse pourra être confrontée au schéma d'évaluation de l'EFSA (EFSA et al., 2022) qui repose sur des hypothèses assez fortes quant aux niveaux de concentrations attendues suite au processus de volatilisation notamment. En effet, ce schéma considère soit une concentration moyenne sur 24h fixe de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ou $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ selon la volatilité des composés soit une concentration fixée par la valeur de la pression de vapeur saturante du composé, constituant ainsi un pire cas. Notre approche peut ainsi compléter ces estimations en fournissant des niveaux de concentrations prédits, en explorant d'autres échelles de temps et d'espace. Cela représente un enjeu fort actuel en termes d'identification des mesures de gestions adéquates (distance de sécurité des zones non traitées par exemple). C'est l'un des objectifs prévus dans le cadre du projet IVOIRES en collaboration avec mes collègues de l'UMR Lisah.

Les échelles régionales ou nationales sont adaptées à l'étude de l'exposition de la population générale. Pour cela, je compte déployer en collaboration avec l'INERIS, le modèle CHIMERE-Pesticides pour produire des champs de concentrations en PPP dans l'atmosphère en lien avec la volatilisation des composés, et ce, sur plusieurs années permettant de reconstituer un historique d'exposition. Les jeux de données acquis à ces échelles tels que ceux disponibles dans la base de données PhyAtmo peuvent être mobilisés pour évaluer les prédictions du modèle mais également pour appliquer des corrections statistiques.

À partir de l'exposition externe ainsi estimée, les doses internes peuvent être calculées via les modèles PBPK (physiologically-based pharmacokinetic). En effet, ces modèles simulent l'évolution de la concentration d'une substance dans les différents organes et fluides de l'organisme tout en se basant sur une description réaliste (*i.e.* anatomique, physiologique et biochimique) des processus d'absorption, de distribution, de métabolisme et d'excrétion. Les modèles PBPK intègrent donc les expositions provenant de diverses sources (ingestion, inhalation ou contact cutané) et prédisent ainsi les dosages internes agrégées (Caudeville et al., 2019). Les prédictions de ces doses internes peuvent alors être confrontées aux mesures d'imprégnation (mesure de concentrations dans un fluide ou un tissu biologique donné) considérée par l'INSERM (2021) comme l'estimation de l'exposition de référence car intégratrice de l'ensemble des voies d'exposition et de ce fait des sources d'exposition, même lorsqu'elles ne sont pas toutes identifiées. L'INSERM (2021) rappelle également que contrairement aux expositions par voie orale, les expositions cutanées et par voie respiratoire se retrouvent directement dans la circulation systémique et court-circuitent le premier passage hépatique, pouvant dans certains cas, engendrer des importantes différences dans la concentration de contaminants réactifs dans les organes cibles, d'où l'importance de rechercher à mieux caractériser les différentes voies d'exposition. Une collaboration avec l'INERIS permettrait de développer ce volet de l'étude.

Concernant la dernière étape, *i.e.* l'analyse des impacts des PPP sur la santé des populations, voici très brièvement quelques défis qu'il semble important de relever, nécessitant le renforcement des collaborations avec des équipes de santé humaine :

- 1) définir des VTR spécifiques à l'inhalation car en leur absence, une transposition voie à voie est faite lors de l'évaluation des risques en lien avec la présence de PPP dans l'atmosphère. Ce point est identifié par le Plan national de réduction des émissions de polluants atmosphériques PREPA³¹ (2022) qui recommande le « lancement de travaux sur la faisabilité de définir des valeurs toxicologiques de référence des pesticides dans le compartiment aérien dans l'optique de définir des valeurs de gestion ». En effet en l'absence de VTR, l'AOEL³² est alors souvent retenue (*e.g.* Giusti et al. (2018), ANSES (2020)) même si cet indicateur est défini pour l'exposition des opérateurs toutes voies d'exposition confondues et si une transposition voie à voie peut ne pas être recommandée pour certains composés (à toxicité différentes selon les voies d'exposition par exemple). Cela a amené Giusti et al. (2018) à proposer une adaptation de l'AOEL sur le temps d'exposition et à y ajouter un facteur de sécurité (pour tenir compte des individus plus sensibles en population générale). Cette approche induit une forte incertitude quant à notre capacité à conclure sur l'impact sanitaire des pesticides présents dans l'atmosphère (un des volets du projet Ivoires porte sur l'étude de la différence potentielle d'effet entre un produit inhalé ou ingéré via l'alimentation, via des expérimentations *in vitro* sur des cellules intestinales et pulmonaires). Cela a conduit l'ANSES (2020) à adjoindre à son évaluation des risques menées sur les résultats obtenus lors de la CNEP une évaluation basée sur une mise en regard des fréquences de quantification des composés dans l'atmosphère avec leurs critères de toxicité chronique issus de différentes classifications (critères relatifs à la cancérogénicité, la mutagénicité, les effets sur la reproduction et le développement, la perturbation endocrinienne, la neurotoxicité, et d'autres effets liés à une exposition chronique) auxquels ont été ajoutés des critères de toxicité aiguë spécifiques à la voie

³¹ <https://www.ecologie.gouv.fr/plan-national-reduction-des-emissions-polluants-atmospheriques-prepa-periode-2022-2025>

³² AOEL : Acceptable Operator Exposure Level ou niveau acceptable d'exposition pour l'opérateur est la quantité maximale de substance active à laquelle l'opérateur peut être exposée quotidiennement, sans effet dangereux pour sa santé.

respiratoire lorsque disponibles. C'est sur la base de cette approche que les 32 substances à suivre évoquées en introduction ont été identifiées ;

- 2) identifier des indicateurs sanitaires en fonction des composés pour les expositions par inhalation (Potentiels Oxydants, ...), l'expertise INSERM (2021) relevant que l'impact des pesticides sur la santé respiratoire a longtemps été peu exploré en toxicologie ;
- 3) approfondir les relations doses/effets qui peuvent être complexes (relations non strictement monotones selon l'effet) ou difficiles à utiliser pour des doses plus faibles que celles auxquelles elles ont été définies (INSERM 2021) ;
- 4) étudier les effets dans un contexte de multi-stress : canicule, changement climatique, et multicomposés (abiotique / biotique, incluant les produits de dégradation des PPP...) pour lesquels des effets synergiques ou antagonistes peuvent être observés.

Les approches de cartographie de la contamination du milieu peuvent être déployées pour évaluer l'exposition des organismes présents dans ce milieu et évaluer in fine la santé des écosystèmes. La prédiction de la dispersion des PPP au sein d'un territoire telle que proposée par l'outil MIPP offre de telles perspectives. Ce sont les pistes de travail prévues dans le cadre du futur projet GREET (OFB, coordonné par C. Dagès UMR Lisah et C. Bertrand UMR Ecosys). Ce projet portera sur la gestion paysagère durable des infrastructures agro-écologiques pour réduire l'exposition des milieux et des organismes non cibles aux pesticides dans un contexte viticole et un contexte de grandes cultures. L'objectif est d'évaluer les possibilités et modalités d'une gestion paysagère d'infrastructures agroécologiques (fossés notamment) pour (i) maintenir, voire maximiser, leur rôle tampon en limitant la dispersion hydrologique et atmosphérique des produits phytopharmaceutiques utilisés en agriculture, et (ii) limiter l'exposition aux pesticides d'organismes non cibles qui s'y trouvent. Il apportera une analyse par modélisation complémentaire de l'approche expérimentale mise en œuvre dans les projets Rescape et Ping qui ont révélé une contamination par une trentaine de PPP des sols et de vers de terre de parcelles agricoles mais également de haies adjacentes et de prairies (Pelosi et al., 2021).

Cette mutualisation des outils et des données entre les études portant sur la santé humaine et sur la santé des écosystèmes fait l'objet d'une réflexion entre les métaprogrammes INRAE SYALSA et Biosefair.

De telles approches aux échelles territoriales me permettent également de participer à la construction de scénarios d'évaluation des risques aux échelles paysagères, que cela soit pour la santé humaine ou des écosystèmes. Dans ce cadre, je suis impliquée dans un *work-package* du projet de partenariat européen PARC³³ (Partnership for the Assessment of Risk from Chemicals) du programme cadre de financement Horizon Europe, coordonné par l'ANSES.

L'ensemble de ces travaux constitue les prémices d'une approche « One Health », pour laquelle les interactions santé humaine/santé des écosystèmes devraient être intégrées, mais cela constitue un autre niveau de challenge.

4.1.2. Prise en compte de la caractérisation de l'exposition externe dans des études épidémiologiques

Afin d'affiner l'analyse de l'exposition, l'identification de ses déterminants et les impacts des PPP en termes sanitaire, il semble judicieux d'associer les approches biophysiques de prédiction des contaminations et exposition telles que présentées ci-dessus et les approches épidémiologiques qui étudient les rapports entre les maladies et les facteurs susceptibles d'exercer une influence sur leur fréquence, leur distribution, leur évolution. En effet, le fait que les approches biophysiques

³³ <https://www.anses.fr/fr/content/partenariat-europeen-evaluation-des-risques-substances-chimiques-parc>

prédissent les champs de contamination de l'atmosphère aux PPP et ce, en prenant en compte les pratiques phytosanitaires et les différents processus impliqués dans cette contamination permet de (1) fournir des interprétations aux déterminants identifiés en épidémiologie, par exemple l'effet distance ou le pourcentage de parcelles agricoles dans un buffer donné ainsi que la quantité de produits utilisés, déterminants souvent identifiés comme corrélés à l'exposition des riverains (Teyssière et al., 2021), (2) contribuer à la définition de la taille des buffers à explorer autour des foyers, et 3) accéder à des déterminants complémentaires lorsque ceux-ci sont pris en compte dans les modèles biophysiques (en termes de pratiques, conditions pédoclimatiques ...).

En ce qui concerne l'exposition des riverains, l'exposition de foyers peut être évaluée via les prédictions des outils aux échelles locales présentés en Sections 2 et 3 (Volt'Air-Veg, FIDES, MODDAS) qui fournissent les champs de concentrations/dépôts locaux. Cependant, en épidémiologie, un nombre important de cas doit être explorés afin de dégager des corrélations statistiques et identifier les déterminants de l'exposition. Or, les approches biophysiques présentés préalablement, mécanistes et déterministes, peuvent être assez lourdes à déployer sur un grand nombre de situations. Une solution consiste alors à définir des scénarios types représentatifs de situations récurrentes (croisant pratiques et configuration locale en termes de localisation des foyers étudiés par rapport aux zones d'activités agricoles) et réaliser les simulations sur ces scénarios. C'est l'approche choisie dans le cadre de la thèse de Raphaëlle Teyssière (2023). Une des originalités de son travail porte sur la définition d'indicateurs d'exposition calculés à partir du temps passé sous le vent de parcelles traitées pour le foyer considéré, croisé avec les prédictions des modèles en termes de concentrations dans l'atmosphère et de dépôts au niveau du foyer suite à la dérive de pulvérisation et à la volatilisation du produit en post-application. Un des attendus forts est de quantifier les contributions respectives des émissions par dérive et par volatilisation, ce qui permettra d'identifier les meilleurs leviers relevant des pratiques à activer pour limiter l'exposition des riverains, outre la mise en place d'infrastructures de types barrières physiques. Il apporte ainsi une approche complémentaire de celle mise en œuvre avec l'outil MIPP.

Un autre type de développement porte sur la recherche de mesures d'association entre les niveaux d'exposition estimés par les différentes approches biophysiques et la survenue d'effets de santé observés dans des études de cohortes. Par exemple, un des objectifs du projet Ivoires serait, en collaboration avec des épidémiologistes, d'intégrer les données de mesures d'expositions prédites sur plusieurs années par le modèle CHIMERE à la cohorte Elfe, pour ensuite rechercher des associations statistiques avec les effets de santé ciblés (dans ce contexte, la santé respiratoire chez l'enfant – asthme et sifflement respiratoire). Cela requiert d'identifier des conditions d'observations disponibles dans la cohorte que l'on puisse traduire en scénarios de simulation pour les modèles biophysiques.

Enfin, un autre axe de travail faisant suite aux activités présentées dans la section *Bilan* porte sur l'approche *in silico* basée sur l'outil TyPol, déployé précédemment pour classer les PPP selon leur potentiel de volatilisation en fonction de leurs descripteurs moléculaires. L'objectif dans un contexte d'évaluation des risques serait, en collaboration avec les développeurs de l'outil, d'intégrer des variables indicatrices de toxicité chronique à l'outil TyPol, en plus des paramètres actuellement pris en compte, à savoir l'AOEL (Niveau d'Exposition Acceptable pour l'Opérateur) et la DJA (Dose Journalière Acceptable). Un des volets d'Ivoires vise à rechercher des indicateurs de toxicité liés à différents modes d'action à l'échelle cellulaire à partir de la littérature et de bases de données. In fine, l'outil permettrait de mettre en évidence des relations entre certains descripteurs moléculaires et des indicateurs liés aux mécanismes de toxicité chronique. L'intérêt de TyPol est de pouvoir également intégrer des processus impliqués dans les différentes voies d'exposition pour mettre en évidence des descripteurs pertinents expliquant la chaîne exposition – effets sur la santé.

L'autre atout de cette approche est de pouvoir extrapoler en première approximation les résultats à d'autres molécules, comme les produits de transformation dont les effets sont moins connus.

4.1.3. Des défis à relever

Les travaux présentés ci-dessus devraient *in fine* contribuer à quantifier la contribution des différentes voies d'émission des PPP vers l'atmosphère en lien avec les pratiques agricoles à l'impact des PPP sur la santé humaine et des écosystèmes, à identifier les voies d'exposition majoritaires entre inhalation vs cutané vs alimentation pour la population. Mais, un certain nombre de défis restent à relever, comme :

- L'accessibilité des données nécessaires à une approche spatio-temporelle large ainsi que discuté précédemment mais également le phasage des données entre base de données. Il y a une réelle volonté de faciliter l'accessibilité aux données de différents types comme en témoigne la mise en place du portail Green data for Health³⁴ pour « Valoriser la donnée environnementale pour la recherche en santé environnement », même si Villani (2020) identifie un risque étant donné l'imprécision des données et les biais possibles, plaçant cette plateforme plutôt en tant que sources d'hypothèses de travail à explorer,
- Une nécessaire approche dynamique, intégrant les évolutions des systèmes et des populations, pour accéder aux notions de durée, de latence, de fenêtres d'exposition,
- Une évaluation de l'exposition chronique vs aiguë, qui implique une résolution spatio-temporelle des modèles biophysique adaptée et la prise en compte de situations complexes comme, par exemple, le fait qu'une même pratique puisse être à l'origine d'effets chroniques mais aussi aigus,
- Des échelles spatio-temporelles pas toujours compatibles entre les approches biophysiques et épidémiologiques en ce qui concerne les études de cohortes. En effet, les cohortes considèrent généralement des temps longs difficiles à traiter en termes de prédiction des niveaux de contamination par manque d'information sur les pratiques agricoles notamment. Comme les cohortes sont lourdes et coûteuses à mettre en place, il est difficile d'en construire de nouvelles adaptées aux échelles des cartographies issues des modèles biophysiques. Il s'agit donc plutôt d'étudier la possibilité d'adapter les échelles spatiales considérées dans les modèles biophysiques aux échelles couvertes par les cohortes existantes,
- Identifier un cadre fédérateur aux équipes de recherche de diverses disciplines dans lequel mener des travaux de recherche en collaboration. Ce point est apparu comme indispensable aux partenaires du consortium C-AgrilImpact pour permettre de réelles avancées basées sur une approche intégrée des liens Pratiques-Impacts. Cela permettrait une évaluation des contributions des sources d'exposition selon les voies d'exposition, les fenêtres d'exposition, les produits, les méthodes d'application ... cela concerne les outils de modélisation, cohortes, ou sites expérimentaux communs,
- Composés présents dans l'atmosphère : les résultats obtenus grâce au développement des approches non ciblées en analyse chimique risquent de nous questionner sur les composés effectivement présents dans les différentes matrices. Au regard des résultats issus de ces approches, il pourra être important de revoir nos stratégies d'identification des composés à suivre (par exemple, les listes établies à l'aide de l'outil Sph'air pour le compartiment atmosphérique); par ailleurs, nous avons peu de connaissance sur la contamination de l'atmosphère par les produits de transformation, qu'ils soient formés dans l'atmosphère ou émis vers l'atmosphère depuis le sol ou les plantes. L'identification de produits de transformation qu'il serait pertinent de suivre semble encore complexe,

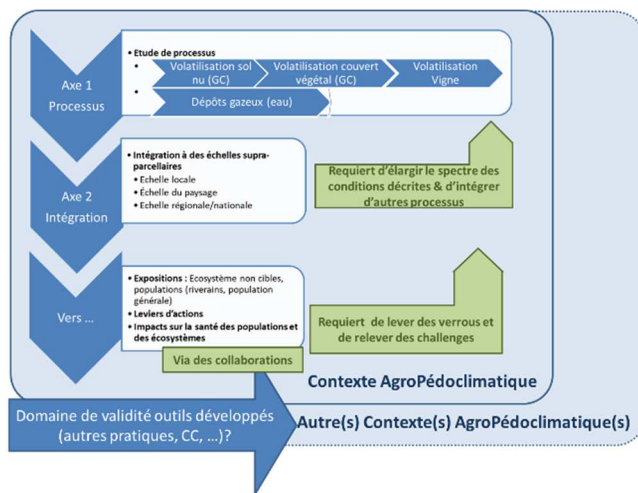
³⁴ <https://gd4h.ecologie.gouv.fr/>

l'approche non ciblées fournira très certainement un éclairage nouveau sur ces aspects. Enfin, le déploiement de capteurs passifs (Coscollà and Yusà, 2016; Martin et al., 2022) ou la mobilisation de biomonitoring (Al Alam et al., 2019), une fois leur mise au point stabilisée, fourniront une information complémentaire sur le niveau de contamination de l'atmosphère aux PPP. L'état des composés dans l'atmosphère, *i.e.* leur partition entre les phases gaz et particulaire, reste à établir, et ce pour mieux prédire leur devenir dans l'atmosphère (dégradation, dispersion) et mieux évaluer l'exposition interne des populations selon l'état du composé (l'exposition par inhalation et cutanée pouvant dépendre non seulement de l'état du gaz mais également de la taille des aérosols (ANSES, 2017),

- Traiter de manière complète la chaîne Pratiques – Impacts et ce dans une approche de santé globale requiert d'associer, en plus des disciplines évoquées précédemment des socio-économistes pour analyser les co-bénéfices et évaluer les coûts des effets des pesticides (impacts sur la santé et sur l'environnement), pour considérer les comportements des populations (alimentaires, autres ...), des écologues, des statisticiens capables d'analyser la propagation des incertitudes sur l'ensemble de la chaîne d'analyse et de calcul, pour un traitement des données diverses et incomplètes.

4.2. Quels besoins en termes d'approfondissement des connaissances sur la contamination du milieu ?

Les études présentées en 4.1 reposent sur la disponibilité d'outils de prédiction de la contamination de l'atmosphère à diverses échelles, locale pour les études sur les distances non traitées par exemple, plus larges pour passer de l'exposition à une source individuelle à une multitude de sources potentielles dans le paysage, intégrer les processus en jeu et mieux représenter ainsi l'exposition réelle.



Pour ce faire, cela nécessite d'élargir la gamme de conditions d'évaluation de nos outils qui sont actuellement évalués dans des contextes agropédoclimatiques donnés et d'être capable de décrire les émissions et les transferts atmosphériques dans des configurations diverses de pratiques (schéma ci-contre). Or, à l'heure actuelle, certains processus restent partiellement compris, et nous manquons encore d'outils pour décrire la dérive aérienne et la volatilisation dans tous les contextes de pratiques.

4.2.1. Élargir les conditions d'évaluation des outils développés pour élargir leur domaine d'application

Il est primordial de continuer à évaluer les modèles développés dans plusieurs contextes en s'appuyant sur des jeux de données déjà acquis ou en les complétant via de nouveaux jeux de données, et d'adapter ces outils si nécessaire.

Ainsi, le **modèle de volatilisation** Volt'Air-Pesticides a initialement été développé pour décrire la volatilisation depuis un sol nu et testé à plusieurs reprises. Des effets croisés température/teneur en eau du sol ont été relevés pour certains composés (trifluraline ou S-métolachlore par exemple). Les nombreuses données acquises par J. Prueger (USDA) constituent un jeu de données relativement complet pour tester le modèle dans ces conditions car il porte sur des campagnes réalisées sur les mêmes parcelles sur plusieurs années diversifiant ainsi les conditions météorologiques. A noter que les jeux de données de volatilisation couvrent généralement une durée relativement courte après l'application (quelques jours). Or, les suivis atmosphériques montrent pour certains produits une contamination hors « fenêtres » de traitements, laissant penser à une volatilisation pouvant atteindre quelques semaines. Cette hypothèse a été confirmée pour le chlorothalonil lors des mesures réalisées sur 3 semaines à l'aide d'un PTRMS. Puis, le modèle a été étendu à des contextes de couverts végétaux couvrants par couplage au modèle SurfAtm-Pesticides, permettant ainsi de représenter le cas des applications en grandes cultures au stade développé (typiquement le cas fongicide sur blé/orge) et son extension récente au cas de la vigne permet d'en élargir le domaine d'application. Testé actuellement à l'aide de trois jeux de données, les résultats sont encourageants (et publications en cours). Cependant, ces trois jeux de données, obtenues pour trois conditions pédoclimatiques différentes, porte sur le même fongicide et le suivi de la volatilisation ne porte que sur 3 jours après l'application. Il est donc nécessaire d'acquérir de nouveaux jeux de données avec d'autres composés et sur une plus longue durée, pour poursuivre les tests du modèle. A noter, qu'à notre connaissance, il n'y a pas de modèles de volatilisation mécaniste développé dans le cas des applications en arboriculture.

Par ailleurs, la **prédiction des concentrations gazeuses** issues de la volatilisation et dispersées en aval de la parcelle traitée résultent d'un couplage entre modèles d'émission et de dispersion atmosphérique. S'il y n'y a pas de verrou inhérent à ce couplage, des confrontations à des jeux de données, par exemple ceux obtenus en contexte viticole, permettraient d'évaluer la qualité de leur prédiction.

Enfin, le **modèle de dérive de pulvérisation** ADDI-SprayDrift, développé dans le cadre de la thèse de M. Djouhri, a été confronté à des données issues de la littérature portant sur le dépôt en aval de la parcelle traitée dans un contexte viticole. Les prédictions du modèle en termes de dérive aérienne doivent également être confrontées à des données. Le projet CAPRIV fournit un ensemble de jeux de données tout à fait pertinent pour réaliser cette évaluation. Il présente l'avantage de comprendre des données acquises en viticulture mais aussi en grandes cultures et arboriculture, fournissant ainsi l'opportunité de tester ADDI-SprayDrift pour ces filières et d'identifier au besoin les adaptations nécessaires. Toutefois, il serait nécessaire de les compléter avec des mesures in situ des concentrations en gouttelettes fines, plus propices à la dispersion, et qui restent pour l'instant encore mal connues. Leur mesure nécessite des capteurs adaptés.

Cette étape d'évaluation des outils doit s'accompagner d'une **description fine des techniques et conditions d'application** qui gouvernent directement la répartition de la pulvérisation à l'application entre couvert végétal, sol et atmosphère et donc les transferts par dérive de pulvérisation et par volatilisation. D'après (Djouhri, 2022), une caractérisation de la distribution granulométrique des gouttes à la sortie de la buse (une fois le film fragmenté) avec leur vitesse et angle d'éjection est primordiale pour correctement prédire la trajectoire de ces gouttelettes. Une des pistes serait de caractériser le parc matériel en cours d'utilisation dans ce sens. Par ailleurs, les nouveaux jeux de données doivent impérativement s'accompagner de **métadonnées** ainsi qu'identifiés dans les protocoles standard définis dans le projet PREPARE et évoqués précédemment (e.g. conditions météorologiques à des échelles temporelles adéquates, conditions d'humidité du sol lors de l'application pour la volatilisation ...). Une description fine est également requise en termes de configuration spatiale que cela soit au sein de la parcelle traitée ou en aval de la parcelle traitée. En effet, au sein de la parcelle, la connaissance de la structure de la végétation

serait un plus pour mieux estimer l'interception du produit par la végétation, le LAI n'étant pas le seul indicateur à prendre en compte (l'architecture), et donc la répartition sol/plante/atmosphère d'une pulvérisation. En aval de la parcelle, la prédiction de la dispersion des gouttelettes et de la phase gaz issue de la volatilisation nécessite de caractériser les obstacles, s'ils existent, en termes de hauteur/largeur mais aussi de porosité. Le projet CAPRIV devrait fournir des éléments sur ce volet. Par ailleurs, une évaluation de l'efficacité de la haie à filtrer la phase gaz est nécessaire.

Se pose actuellement la question de l'évaluation des risques pour les **produits de biocontrôle**³⁵ dont les usages progressent alors qu'un manque de données sur leur comportement dans l'environnement est relevé par (Mamy et al., 2022). Les approches et outils développées pour les produits organiques de synthèse présentées dans ce document peuvent *a priori* être déployés pour les produits de biocontrôle chimiques mais leur pertinence quant à la description des processus doit être réévaluée (e.g. comment décrire l'émission de phéromones à l'échelle parcellaire depuis quelques diffuseurs ponctuels). Le projet Be-Creative en cours (PPR Cultiver et protéger autrement, Coordination M. Morizon INRAE UMR Agronomie) nous fournit l'opportunité d'explorer ces questions.

Enfin, les **produits de transformation** ont été très peu évoqués dans ce rapport, si ce n'est pour indiquer l'importance de les prendre en compte en termes d'impacts sur la santé des populations et des écosystèmes. Cela requiert donc d'étudier leur comportement dans l'environnement. Outre des travaux sur les voies de dégradation des pesticides dans l'atmosphère en phase gazeuse et particulaires par des équipes de recherche françaises et espagnoles notamment, les autres processus (émission depuis les surfaces, dépôts secs et humides) ne font pas l'objet d'études actuellement.

4.2.2. Lever des verrous, relever des challenges, identifier des leviers de gestion

Cependant, certains verrous restent à lever, que cela soit sur la description des processus ou sur notre capacité à décrire les nouvelles pratiques agricoles et dans ce contexte, sur l'identification de mesures de gestion qui permettraient de limiter la volatilisation.

En effet, si notre compréhension des processus de volatilisation a bien progressé et permis le développement d'outils de prédiction dont les confrontations aux données sont satisfaisantes, des études complémentaires restent nécessaires. Il s'agit par exemple des interactions substances actives/résidus de cultures qui restent encore insuffisamment explorées pour permettre une prédiction fiable de la volatilisation en cas de présence de résidus de cultures à la surface ou, de manière encore plus prégnante, des **interactions substances actives/feuilles**. Sur ce dernier point, les travaux de thèse de N. Lichiheb (2015) nous ont permis de clairement identifier les besoins en termes d'études sur l'effet des co-formulants sur le comportement de la matière active. C'est un verrou majeur, qui peut entraîner une forte incertitude sur les prédictions des modèles. En effet, les premières données obtenues en conditions réelles dans un contexte de grandes cultures avec le PTRMS sur trois semaines ont été utilisées pour tester le modèle Volt'Air-Veg sur cette longue plage de temps dans le cas de chlorothalonil appliqué sur du blé. La difficulté à représenter la dynamique temporelle de la volatilisation du chlorothalonil sur les trois semaines d'observation nous amène à nous questionner, que cela soit sur la valeur des caractéristiques physico-chimiques

³⁵ Le biocontrôle correspond à un ensemble de méthodes de protection des cultures qui a été défini par le code rural et de la pêche maritime (article L-253-6) comme « des agents et produits utilisant des mécanismes naturels dans le cadre de la lutte intégrée contre les ennemis des cultures ». Quatre catégories de produits sont inscrites sur cette liste de biocontrôle : 1) macroorganismes (insectes, nématodes ou acariens qui peuvent être exotiques ou indigènes) ; 2) produits comprenant des microorganismes (virus, bactéries ou champignons) ; 3) médiateurs chimiques, telles que les phéromones et les kairomones (essentiellement de synthèse) et 4) produits contenant des substances naturelles d'origine végétale, animale, microbienne ou minérale (Leenhardt et al., 2022).

utilisée, la prise en compte d'un effet de la formulation du produit ou sur l'existence d'un processus additionnel non pris en compte actuelle qui conserverait un certain niveau de disponibilité du composé pour sa volatilisation (publication en cours). Pour avancer sur ce volet, des collaborations sont nécessaires, avec des chimistes mais également certainement avec les industriels qui, seuls, connaissent les formulations sur le marché. Une des solutions pourrait consister en une caractérisation d'une pression de vapeur *effective* c'est-à-dire non représentative du composé pur mais représentative du composé dans la formulation (ainsi que proposé par (Houbraken et al., 2018)). Cela s'avère toutefois fastidieux (à moins si cela est demandé dans les dossiers de demande d'autorisation de mise sur le marché des produits commerciaux) et partiel car cela ne permettrait de prendre en compte indirectement un effet de la formulation sur la volatilisation mais pas sur les autres processus comme la pénétration du composé dans la feuille.

Par ailleurs, la transition agroécologique implique à la fois une **diversification** au sein des paysages qui favorise la régulation biologique et limite la propagation des ravageurs mais également au sein des parcelles, depuis les mélanges variétaux jusqu'à l'agroforesterie. La mise en place de parcelles avec des couverts diversifiés nous questionne quant à la capacité de nos modèles à décrire les échanges de surface dans ce contexte. La première expérience sur le cas de vigne partiellement enherbée en montre la faisabilité dans un contexte de diversification relativement simple, mais également la difficulté : par exemple, pour n'en citer qu'une, comment valider les prédictions des flux d'évaporation et de volatilisation de chacun des éléments de la parcelle – sol nu, enherbement, vigne ?

En ce qui concerne les **mesures de gestion** visant à limiter les émissions vers l'atmosphère, beaucoup de travaux portent sur la limitation de la dérive de pulvérisation via des matériels anti-dérive, des modes d'utilisation des pulvérisateurs en régulant les buses ouvertes sur les derniers rangs de la parcelle par exemple ou la mise en place de barrières physiques. L'évaluation quantitative de l'efficacité de ces leviers et de leur combinaison reste à affiner, notamment pour caractériser leur efficacité pour limiter la dérive sédimentaire, la plus étudiée mais également la fraction de gouttelettes dans l'atmosphère et in fine, l'exposition des riverains par inhalation ou dépôts cutanés et l'exposition des écosystèmes non cibles. Concernant la volatilisation, la situation est plus complexe. Nous avons pu voir l'efficacité d'une incorporation du produit dans les premiers centimètres à limiter les flux de volatilisation, mais cette pratique n'est mobilisable que pour certains types de produits (appliqués sur sol nu et si cela n'affecte pas son mode d'action). La volatilisation est gouvernée par divers facteurs aux effets non linéaires comme l'effet de la température du sol qui tend à augmenter la volatilisation tant que le sol ne s'assèche pas drastiquement. Par ailleurs, certains effets ne sont pas compris, comme l'effet de la formulation citée plus haut. Limiter la volatilisation reste donc un défi. Outre la diminution des usages, une piste porte sur la modification de la formulation, piste à explorer par les industriels, une autre peut consister à limiter la dispersion atmosphérique de la fraction de composés volatilisée en mobilisation des barrières physiques, au même titre que pour limiter la dérive de pulvérisation. L'efficacité d'interception par les haies de gaz est peu connue, elle a été explorée pour l'ammoniac mais doit être évaluée pour les PPP. Il faut toutefois prendre en compte les conséquences en termes de contamination de ces infrastructures écologiques, qui, en filtrant les gouttelettes de pulvérisation ou la fraction gazeuse volatilisée, se retrouvent à leurs tours exposées aux contaminants ainsi filtrés. La dissipation des produits au sein de ses infrastructures doit ainsi faire l'objet de travaux.

4.3. En conclusion...

Les sections 4.1 et 4.2 identifient les pistes de recherche pour d'une part, positionner l'analyse de la contribution de la contamination de l'atmosphère aux PPP à leurs impacts sanitaires et écotoxicologiques dans la chaîne Pratiques – impacts et d'autre part, améliorer les outils développés afin qu'ils soient mobilisables dans le contexte des pratiques actuelles.

Ma priorité à court terme va porter sur l'étude des contributions relatives de la dérive de pulvérisation et de la volatilisation à la contamination de l'atmosphère, l'exposition des riverains et des écosystèmes non cibles via la mise en œuvre des approches complémentaires initiées avec l'outil MIPP, le projet CAPRIV ainsi que dans le cadre des approches en épidémiologie (thèse de R. Teyssière). C'est une étape déterminante pour identifier les mesures de gestion appropriées. Par ailleurs, une analyse des schémas utilisés en évaluation du risque pourra alors être menée, notamment en ce qui concerne la prise en compte de la contribution de la volatilisation à l'exposition. Cet axe de travail m'amènera à poursuivre l'évaluation des modèles telle que suggérée en section 4.2. Le réseau de collaborations actuel sera ainsi mobilisé (au sein d'ECOSYS, INRAE UMR LISAH, INRAE UMR TAP, INSERM EPICENE).












Ensuite, une de mes priorités consistera à participer à une meilleure caractérisation de l'exposition des populations et des écosystèmes par la voie atmosphérique, afin d'en évaluer la contribution par rapport aux autres voies d'exposition *via* des approches intégratives nécessaires pour parcourir la chaîne Pratiques – Impacts. Le réseau de collaborations proposé dans le cadre du projet IVOIRES porte sur la pérennisation de collaborations existantes (INERIS équipe MOCA, AMU LCE, LISAH, ITAP, LBE, SAD) et l'ouverture vers des partenaires aux compétences complémentaires (UMR TOXALIM, IRSET, LABERCA, INERIS équipe TEAMS). Fournir un cadre de travail commun au sein duquel phaser nos approches à différentes échelles, rechercher des VTR spécifiques aux voies d'exposition via l'atmosphère, établir des liens entre approches biophysiques et en épidémiologie constituera une de mes priorités.

Avec quelques points de vigilance portant sur la capacité des outils développés à prendre en compte des contextes en évolution : transition agroécologique, utilisation de nouveaux types de produits (biocontrôle par exemple), changement climatique ... Un cadre en évolution à considérer dans son ensemble pour une gestion des risques appropriée à court, moyen ou long terme selon la criticité de la situation et ainsi contribuer à la mise en œuvre d'**un principe de précaution éclairé**, et ce, en s'appuyant sur l'état de l'art des connaissances, en évaluant l'impact des hypothèses de travail et en identifiant ainsi les points de vigilance, en incluant, en cas d'incertitude, des facteurs de sécurité pertinents, en établissant un compromis acceptable (accepté ?) entre compréhension du déterminisme des processus sous-jacents et outils opérationnels d'évaluation des risques et ceci aux échelles spatio-temporelles pertinentes ... un challenge à relever collectivement !

« La totalité est plus que la somme des parties »

Attribuée à Aristote et/ou Confucius (selon H. Reeves, *Le banc du temps qui passe*, 2017)

5. Références

- AASQA AirParif, 2020. Campagne nationale exploratoire des pesticides dans l'air. Synthèse des résultats en Ile-de-France.
- AASQA Nouvelle Aquitaine, 2018. Les pesticides dans l'air bilan annuel.
- Al Alam, J., Chbani, A., Faljoun, Z., Millet, M., 2019. The use of vegetation, bees, and snails as important tools for the biomonitoring of atmospheric pollution-a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 9391–9408. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04388-8>
- Alfieri, J.G., Prueger, J.H., Gish, T.J., Kustas, W.P., McKee, L.G., Russ, A.L., 2017. The effective evaluation height for flux-gradient relationships and its application to herbicide fluxes. *Agricultural and Forest Meteorology* 232, 682–688. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2016.10.010>
- Alletto, L., Benoit, P., Bolognesi, B., Couffignal, M., Bergheaud, V., Dumény, V., Longueval, C., Barriuso, E., 2013. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. *Soil and Tillage Research* 128, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.still.2012.11.005>
- ANSES, 2021. Produits phytopharmaceutiques, matières fertilisantes et supports de culture; Rapport d'activité 2021.
- ANSES, 2020. Campagne nationale exploratoire des pesticides dans l'air ambiant Premières interprétations sanitaires. (Rapport d'appui scientifique et technique No. Autosaisine n° 2020-SA-0030).
- ANSES, 2017a. Extrait de la NOTE d'appui scientifique et technique de l'ANSES relatif à « La contamination de certaines cultures par la substance active phytopharmaceutique prosulfocarbe ».
- ANSES, 2017b. Proposition de modalités pour une surveillance des pesticides dans l'air ambiant. (No. No. 2014-SA-0200.). Anses, Maisons-Alfort.
- Aslam, S., Garnier, P., Rumpel, C., Parent, S.E., Benoit, P., 2013. Adsorption and desorption behavior of selected pesticides as influenced by decomposition of maize mulch. *Chemosphere* 91, 1447–1455. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.005>
- Asman, W., Jorgensen, A., Jensen, P.K., 2003. Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies (Pesticide research nr66 No. 87-7972–946). Danish Environmental Protection Agency.
- Aubertot, J.N., Barbier, J.M., Carpentier, A., Gril, J.J., Guichard, L., Lucas, P., Savary, S., Savini, I., Voltz, M., 2005. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux., Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et Cemagref (France).
- Bankhwal, P., 2017. Atmospheric dispersion and dissipation of pesticides used in agriculture : modelling at the landscape scale. (Rapport stage Master 2 CLUES). AgroParisTech, Université Paris-Saclay.
- Barouki, R., 2020. L'exposome, un concept holistique et utile. *Bulletin de l'Académie Nationale de Médecine* 204, 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.banm.2019.11.015>
- Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulas, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols : Transformations et dissipation. *Etude et Gestion des Sols* 3–4, 279–296.
- Bedos,**  Alletto, L., Durand, B., Fanucci, O., Brut, A., Bourdat-Deschamps, M., Giuliano, S., Loubet, B., Ceschia, E., Benoit, P., 2017. Observed volatilization fluxes of S-metolachlor and benoxacor applied on soil with and without crop residues. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 3985–3996. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8124-9>
- Bedos,**  Barriuso, E., Decuq, C., Durand, B., Fanucci, O., Guedet, J.C., Lecuyer, V., 2016. Mesures en conditions semi-contrôlées de l'effet d'adjuvants sur la volatilisation d'un herbicide appliqué sur sol nu (Convention de recherche INRA-EcoSys / De Sangosse).
- Bedos,**  Cellier, P., Calvet, R., Barriuso, E., 2002a. Occurrence of pesticides in the atmosphere in France. *Agronomie* 22, 35–49.
- Bedos,**  Cellier, P., Calvet, R., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2002b. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie* 22, 21–33.
- Bedos,**  Douzals, J.P., Barriuso, E., Bordes, J.P., Chantelot, E., Cellier, P., Loubet, B., Mercier, T., Perriot, B., Sine, M., Verjux, N., Verpont, F., Huyghe, C., 2020. Application des produits phytopharmaceutiques et protection des riverains : Synthèse des connaissances pour définir les distances de sécurité Membres du groupe de travail INRAE-Anses-ACTA. INRAE.
- Bedos,**  Douzals, J.P., Van den Berg, F., 2019. PRotocol de mesure des Emissions des Pesticides vers l'Atmosphère (Rapport Final Projet PREPARE (APR Ademe CORTEA)).
- Bedos,**  Générmont, S., Castell, J.F., Cellier, P., 2021. *Agriculture and Air Quality: Investigating, Assessing and Managing*, Quae/Springer. ed.
- Bedos,**  Générmont, S., Castell, J.F., Cellier, P., 2019. *Agriculture et qualité de l'air. Comprendre, évaluer, agir.*, QUAE. ed.
- Bedos,**  Générmont, S., Le Cadre, E., Garcia, L., Barriuso, E., Cellier, P., 2009. Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt'Air. *Atmospheric Environment* 3630–3669.
- Bedos,**  Loubet, B., Barriuso, E., 2013. Gaseous deposition contributes to the contamination of surface waters by pesticides close to treated fields. a process-based model study. *Environmental Science & Technology* 47, 14250–14257.
- Bedos,**  Loubet, B., Barriuso, E., 2013. Contamination des eaux de surfaces par les pesticides: évaluation de la part des dépôts gazeux aériens. *Innovations Agronomiques* 25–33.

- Bedos, C** Loubet, B., Deschamps, M., Barriuso, E., 2012. Contamination des eaux de surface par les pesticides: évaluation de la part des apports aériens. (Rapport final Onema).
- Bedos, C** Rousseau-Djabri, 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 & Technology* 2522–2528.
- Bedos, C** Rousseau-Djabri, M.F., Flura, D., Masson, S., Barriuso, E., Cellier, P., 2002c. Rate of pesticide volatilization from soil: an experimental approach with a wind tunnel system applied to trifluralin. *Atmospheric Environment* 36, 5917–5925.
- Bedos, C** Rousseau-Djabri, M.F., Gabrielle, B., Flura, D., Duran, 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.
- Bohnert, G., Martin, B., 2021. « L'utilisation de pesticides fait-elle partie des stratégies d'adaptation au changement climatique ? Analyse exploratoire dans le Fossé rhénan (France-Allemagne) ». *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement* 21. <https://doi.org/10.4000/vertigo.33711>
- Bossan, D., Wortham, H., Masclat, P., 1995. Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols. I. Photodegradation in simulated atmosphere. *Chemosphere* 30, 21–29.
- Bourdat-Deschamps, M., Daudin, J.-J., Barriuso, E., 2007. An experimental design approach to optimise the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from rainfall water using stir bar sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 1167, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.025>
- Briand, O., Millet, M., Bertrand, F., Cellier, P., **Bedos, C** Seux, R., 2003. Atmospheric concentrations and volatilisation fluxes of two herbicides applied on maize. *Fresenius Environmental Bulletin* 12, 675–679.
- Butler Ellis, M.C., van den Berg, F., van de Zande, J.C., Kennedy, M.C., Charistou, A.N., Arapaki, N.S., Butler, A.H., Machera, K.A., Jacobs, C.M., 2017. The BROWSE model for predicting exposures of residents and bystanders to agricultural use of pesticides: Comparison with experimental data and other exposure models. *Biosystems Engineering* 154, 122–136. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2016.09.002>
- Calvet, R., Barriuso, E., **Bedos, C** Benoit, P., Charnay, M.P., Coquet, Y., 2005. Les pesticides dans le sol. Conséquences agronomiques et environnementales. Paris.
- Capoglu, Y.S., 2020. Testing of a pesticide volatilisation model applied to a vineyard (Rapport de stage M2 CLUES). AgroParisTech, Université Paris-Saclay.
- Carles, M., Guichard, L., Martin, P., Cahuzac, E., 2015. Mieux suivre spatialement l'usage des pesticides, en particulier sur les bassins versants, en s'appuyant sur un observatoire des ventes détaillé au code postal de l'utilisateur final de produit (Rapport réalisé dans le cadre de l'axe 2, action 21 du programme Ecophyto, pour le compte de l'ONEMA et du MEDDE).
- Carsel, R.F., Imhoff, J.C., Hummel, P.R., Cheplick, J.M., Donigian, J.A.S., 1999. PRZM-3, A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Manual for Release 3.12. Environmental Protection Agency., Athens, Georgia, U.S.
- Castell, J.-F., Faburé, J., Pernelet-Joly, V., Huber, L., Lathière, J., 2019. Les principaux polluants et leurs impacts sur l'agriculture, les écosystèmes et la santé, in: **Bedos, C** Généromont, S., Castell, J.-F., Cellier, P. (Eds.), *Agriculture and Air Quality: Investigating, Assessing and Managing*. QUAE. https://doi.org/10.1007/978-94-024-2058-6_3
- Caudeville, J., 2021. Méthodologie de construction d'indicateurs santé-environnement pour l'aide à la décision. *Year Book Santé et environnement* 161–164.
- Caudeville, J., Corentin Regrain, Roseline Bonnard, Vincent Lemaire, Laurent Létinois, Frédéric Tognet, Céline Brochot, Véronique Bach, Karen Chardon, Florence Zeman, 2019. Caractérisation de l'exposition environnementale spatialisée à un pyréthriné en Picardie. *Environnement, Risques & Santé* 18, 392–400. <https://doi.org/10.1684/ers.2019.1340>
- Caudeville, J., Regrain, C., Tognet, F., Bonnard, R., GUEDDA, M., Brochot, C., Beauchamp, M., Letinois, L., Malherbe, L., Marlière, F., Lestremau, F., Chardon, K., Bach, V., Zeman, F.A., 2021. Characterizing environmental geographic inequalities using an integrated exposure assessment. *Environmental Health* 20, 58. <https://doi.org/10.1186/s12940-021-00736-9>
- CEH, 2009. Countryside Survey: England Results from 2007 (No. CEH Project Number: C03259). NERC/Centre for Ecology & Hydrology Department for Environment Food and Rural Affairs Natural, England.
- Cellier, P., **Bedos, C** Briand, O., Barriuso, E., Clément, M., Flura, D., Gabrielle, B., Rousseau-Djabri, M.F., Seux, R., 2004. TAPAS: Transfert de pesticides vers l'atmosphère par dérive et volatilisation de post-application. Implications pour le bilan environnemental d'une culture, la contamination de l'atmosphère et l'exposition de l'humain. (Rapport final, Programme Pesticides, INRA UMR Environnement et Grandes Cultures de Grignon, ENSP Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé de Rennes).
- Cessna, A.J., Kerr, L.A., Pattey, E., Zhu, T., 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.
- Chakkour, S., 2015. Modélisation de la dispersion atmosphérique et de dépôt sec des pesticides sur les eaux de surface à proximité des parcelles agricoles. (Fin de stage M2 Eau, spécialité Eau et Agriculture). Montpellier.

- Charbonnier, E., Ronceux, A., Carpentier, A.S., Soubelet, H., Barriuso, E., 2015. Pesticides, des impacts aux changements de pratiques., Editions Quae. ed, Collection Savoir-Faire.
- Corpen, 2007. Les produits phytosanitaires dans l'air: origine, surveillance et recommandations pratiques en agriculture.
- Coscollà, C., Yahyaoui, A., Colin, P., Robin, C., Martinon, L., Val, S., Baeza-Squiban, A., Mellouki, A., Yusà, V., 2013. Particle size distributions of currently used pesticides in a rural atmosphere of France. *Atmospheric Environment* 81, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.057>
- Coscollà, C., Yusà, V., 2016. Chapter 17 - Pesticides and Agricultural Air Quality, in: de la Guardia, M., Armenta, S. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 423–490. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.04.012>
- Cours des Comptes, 2020. Les politiques de lutte contre la pollution de l'air. Enquête demandée par la Commission des finances du Sénat.
- Cours des Comptes, 2015. Les politiques publiques de lutte contre la pollution de l'air. (Enquête demandée par le comité d'évaluation et de contrôle des politiques publiques de l'Assemblée nationale.)
- Couvidat, F., **Bedos, C** Gagnaire, N., Carra, M., Ruelle, B., Martin, P., Aletto, L., Armengaud, A., Quivet, E., 2021. Modélisation de la CONTamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPPR (Rapport projet Primequal/Ecophyto).
- Couvidat, F., **Bedos, C** Gagnaire, N., Carra, M., Ruelle, B., Martin, P., Poméon, T., Aletto, L., Armengaud, A., Quivet, E., 2022. Simulating the impact of volatilization on atmospheric concentrations of pesticides with the 3D chemistry-transport model CHIMERE: Method development and application to S-metolachlor and folpet. *Journal of Hazardous Materials* 424, 127497. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127497>
- Davie-Martin, C.L., Hageman, K.J., Chin, Y.-P., 2013. An Improved Screening Tool for Predicting Volatilization of Pesticides Applied to Soils. *Environ. Sci. Technol.* 47, 868–876. <https://doi.org/10.1021/es3020277>
- Decuq, C., **Bedos, C** Benabdallah, R., Esnault, B., Durand, B., Bertrand, C., Benoit, P., Gautier, J.L., Bretagnolle, V., Fritsch, C., Pelosi, C., 2019. Etude de la contamination de l'atmosphère par les pesticides dans une zone agricole. Presented at the 49ième Congrès du Groupe Français des Pesticides, Montpellier (France), p. poster.
- Décuq, C., Bourdat-Deschamps, M., Benoit, P., Bertrand, C., Benabdallah, R., Esnault, B., Durand, B., Loubet, B., Fritsch, C., Pelosi, C., Gaba, S., Bretagnolle, V., **Bedos, C** 2022. A multiresidue analytical method on air and rainwater for assessing pesticide atmospheric contamination in untreated areas. *Science of The Total Environment* 823, 153582. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153582>
- Degrendele, C., Okonski, K., Melymuk, L., Landlová, L., Kukučka, P., Audy, O., Kohoutek, J., Čupr, P., Klánová, J., 2016. Pesticides in the atmosphere: a comparison of gas-particle partitioning and particle size distribution of legacy and current-use pesticides. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 1531–1544. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1531-2016>
- Désert, M., Ravier, S., Gille, G., Quinapallo, A., Armengaud, A., Pochet, G., Savelli, J.-L., Wortham, H., Quivet, E., 2018. Spatial and temporal distribution of current-use pesticides in ambient air of Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region and Corsica, France. *Atmospheric Environment* 192, 241–256. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.054>
- Devault, D.A., Guillemin, J.-P., Millet, M., Eymery, F., Hulin, M., Merlo, M., 2019. Prosulfocarb at center stage! *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06928-8>
- Djoughri, M., 2022. Modélisation des processus de distribution et de dérive des pesticides lors de la pulvérisation et de leur contribution à l'exposition des passants: illustration en viticulture. (Manuscrit de thèse). Université de Montpellier. Ecole doctorale GAIA., Montpellier (France).
- Djoughri, M., 2017. Modelling of the effect of the landscape and agricultural practices on the atmospheric dispersion and deposition of pesticides used in agriculture (M2 Climate, Land Use, Ecosystem Services (CLUES)). AgroParisTech, Université Paris-Saclay.
- Djoughri, M., Loubet, B., **Bedos, C** Douzals, J.P., Dagès, C., Voltz, M., under review. ADDI-Spray : A comprehensive model of pesticide spray drift with an assessment in vineyards. *Biosystems Engineering*.
- Dubus, I.G., Hollis, J.M., Brown, C.D., 2000. Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental Pollution* 110, 331–344.
- Durand, E., 2010. Modélisation de la volatilisation, du transport atmosphérique et du dépôt des pesticides à proximité de champ traité. (No. Master 2).
- EFSA, Charistou, A., Coja, T., Craig, P., Hamey, P., Martin, S., Sanvido, O., Chiusolo, A., Colas, M., Istace, F., 2022. Guidance on the assessment of exposure of operators, workers, residents and bystanders in risk assessment of plant protection products. *Efsa Journal* 134p.
- Faburé, J., Loubet, B., Générumont, S., Pavlidès, M., Saint-Jean, S., **Bedos, C** Cellier, P., 2011. Synthèse bibliographique sur la contribution de l'agriculture à l'émission de particules vers l'atmosphère. UMR INRA – AgroParisTech: Environnement et Grandes Cultures - ADEME.
- Feigenbrugel, V., 2005. Devenir atmosphérique des pesticides: distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. (Thèse). Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg.
- Fent, G., 2004. Short-range transport and deposition of volatilised pesticides. Aachen, Germany.
- Ferrari, F., Klein, M., Capri, E., Trevisan, M., 2005. Prediction of pesticide volatilization with PELMO 3.31. *Chemosphere* 60, 705–713.
- Ferrari, F., Trevisan, M., Capri, E., 2003. Predicting and measuring environmental concentration of pesticides in air after soil application. *Journal of Environmental Quality* 32, 1623–1633.
- Figueiredo, D.M., Vermeulen, R.C.H., Jacobs, C., Holterman, H.J., van de Zande, J.C., van den Berg, F., Gooijer, Y.M., Lageschaar, L., Buijtenhuijs, D., Krop, E., Huss, A., Duyzer, J., 2022. OBOMod - Integrated modelling framework

- for residents' exposure to pesticides. *Science of The Total Environment* 825, 153798. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153798>
- FOCUS, 2008. Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment (No. SANCO/10553/2006 Rev 2). FOCUS Working Group, FOCUS AIR.
- Foudhil, H., Brunet, Y., Caltagirone, J.P., 2005. A Fine-Scale $k-\epsilon$ Model for Atmospheric Flow over Heterogeneous Landscapes. *Environ. Fluid Mech.* 247–265.
- Garcia, L., **Bedos, C**, Généromont, S., Benoit, P., Barriuso, E., Cellier, P., 2014. Modeling pesticide volatilization from bare soil: additional effect of gaseous adsorption on soil solid surface. *Environ Sci & Technol.* 4991–4998.
- Généromont, S., Cellier, P., 1997. A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* 88, 145–167.
- Généromont, S., Cellier, P., Flura, D., Morvan, T., Laville, P., 1998. Measuring ammonia fluxes after slurry spreading under actual field conditions. *Atmospheric Environment* 32, 279–284. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00007-1)
- Gish, T.J., Prueger, J.H., Kustas, W.P., Daughtry, C.S.T., McKee, L.G., Russ, A., Hatfield, J.L., 2009. Soil Moisture and Metolachlor Volatilization Observations over Three Years. *Journal of Environmental Quality* 38, 1785–1795. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0276>
- Gish, T.J., Sadeghi, A., Wienhold, B.J., 1995. Volatilization of alachlor and atrazine as influenced by surface litter. *Chemosphere* 31, 2971–2982. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00157-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00157-4)
- Giusti, A., Pirard, C., Charlier, C., Petit, J.C.J., Crevecoeur, S., Remy, S., 2018. Selection and ranking method for currently used pesticides (CUPs) monitoring in ambient air. *Air Quality, Atmosphere & Health* 11, 385–396. <https://doi.org/10.1007/s11869-017-0516-6>
- Goss, K.U., 2009. Predicting adsorption of organic chemicals at the Air-Water interface. *Journal of Physic and Chemistry A* 12256–12259.
- Goss, K.U., 2004. The air/surface adsorption equilibrium of organic compounds under ambient conditions. *Critical reviews in environmental science and technology.* 339–389.
- Goss, K.U., Bushmann, J., Schwarzenbach, R., 2004. Adsorption of organic vapors to air-dry soils: model predictions and experimental validation. *Environmental Science and Technology* 38, 3667–3673.
- Goss, K.U., Schwarzenbach, R., 1999. Empirical prediction of heats of vaporisation and heats of adsorption of organic compounds. *Environ Sci & Technol.* 3390–3393.
- Gouzy, A., Farret, R., 2005. Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien: approche par hiérarchisation. Synthèse du comité de pilotage (No. N°INERIS-DRC-MECO-CGR-143/2005-AGO). Ineris.
- Gros, V., Baisnée, D., **Bedos, C**, Benabdallah, R., Bonnaire, N., Bsaibes, S., Buysse, P., Ciuraru, R., Decuq, C., Esnault, B., Kammer, J., Lafouge, F., Petit, J.E., Sarda-Esteve, R., Saameh, D., Simon, L., Truong, F., Loubet, B., 2020. AGRIMULTIPOL Identification et quantification des polluants (ammoniac, COV, particules, pesticides) émis par une exploitation agricole type. ADEME.
- Guilpart, N., Bertin, I., Valantin-Morison, M., Barbu, C.M., 2022. How much agricultural land is there close to residential areas? An assessment at the national scale in France. *Building and Environment* 226, 109662. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.109662>
- Guiral, C., **Bedos, C**, Ruelle, B., Basset-Mens, C., Douzals, J.P., Cellier, P., Barriuso, E., 2016. Les émissions de produits phytopharmaceutiques dans l'air. Facteurs d'émissions, outils d'estimation des émissions, évaluations environnementales et perspectives de recherche – Rapport Complet. Ademe.
- Guyot, G., 1997. Climatologie de l'environnement. De la plante aux écosystèmes. Paris.
- Hayes, T.B., Anderson, L.L., Beasley, V.R., de Solla, S.R., Iguchi, T., Ingraham, H., Kestemont, P., Kniewald, J., Kniewald, Z., Langlois, V.S., Luque, E.H., McCoy, K.A., Muñoz-de-Toro, M., Oka, T., Oliveira, C.A., Orton, F., Ruby, S., Suzawa, M., Tavera-Mendoza, L.E., Trudeau, V.L., Victor-Costa, A.B., Willingham, E., 2011. Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* 127, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2011.03.015>
- Houbraken, M., Senaeve, D., Dávila, E.L., Habimana, V., De Cauwer, B., Spanoghe, P., 2018. Formulation approaches to reduce post-application pesticide volatilisation from glass surfaces. *Science of The Total Environment* 633, 728–737. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.186>
- Houbraken, M., van den Berg, F., Butler Ellis, C.M., Dekeyser, D., Nuyttens, D., De Schampheleire, M., Spanoghe, P., 2016. Volatilisation of pesticides under field conditions: inverse modelling and pesticide fate models. *Pest. Manag. Sci.* 72, 1309–1321. <https://doi.org/10.1002/ps.4149>
- Hulin, M., Leroux, C., Mathieu, A., Gouzy, A., Berthet, A., Boivin, A., Bonicelli, B., Chubilleau, C., Hulin, A., Leoz Garziandia, E., Mamy, L., Millet, M., Pernot, P., Quivet, E., Scelo, A.-L., Merlo, M., Ruelle, B., **Bedos, C**, 2021. Monitoring of pesticides in ambient air: Prioritization of substances. *Science of The Total Environment* 753, 141722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141722>
- Hulin, M., Leroux, C., Mathieu, A., Gouzy, A., Berthet, A., Bonicelli, B., Chubilleau, C., Hulin, A., Leoz-Garziandia, E., Mamy, L., Millet, M., Pernot, P., Quivet, E., Pernelet-Joly, V., Merlo, M., Ruelle, B., **Bedos, C**, 2018. Surveillance des pesticides dans l'air: démarche de sélection des substances, in: *Métriologie Des Pesticides et Évaluation Des Risques Pour l'Homme et Pour Les Milieux Naturels*. Presented at the 48ieme Congrès du groupe Français des Pesticides, Limoges (France).

- Inserm, 2021. Pesticides et effets sur la santé : Nouvelles données. (EDP Sciences), Collection Expertise collective. INSERM, Montrouge.
- Itier, B., Perrier, A., 1976. Présentation analytique de l'advection. I. Advection liée aux variations horizontales de concentration et de température. *Annales Agronomiques* 27, 111–140.
- Jaarsveld, J. (Hans) A. van, Pul, W.A.J. van, 1999. Modelling of Atmospheric Transport and Deposition of Pesticides. *Water, Air, & Soil Pollution* 115, 167–182. <https://doi.org/10.1023/A:1005217828714>
- Jacobs, C.M.J., Van den Berg, F., Van Jaarsveld, J.A., 2007. Principles and main uncertainties of a methodology to assess gaseous deposition of pesticides onto small water bodies. Presented at the XII Symposium on Pesticide Chemistry, Piacenza, Italy, pp. 270–277.
- Jansma, J.W., Linders, J.B.H.J., 1995. Volatilization of pesticides from soil and plants after spraying (No. n 679102030). National Institute of Public Health and Environmental Protection Bilthoven.
- Jury, W.A., Spencer, W.F., Farmer, W.J., 1983. Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description. *Journal of Environment Quality* 12, 558. <https://doi.org/10.2134/jeq1983.00472425001200040025x>
- Karl, T., Harley, P., Guenther, A., Rasmussen, R., Baker, B., Jardine, K., Nemitz, E., 2005. The bi-directional exchange of oxygenated VOCs between a loblolly pine (*Pinus taeda*) plantation and the atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 3015–3031. <https://doi.org/10.5194/acp-5-3015-2005>
- Kreuger, J., Paulsson, E., Jonsson, O., Nanos, T., 2017. Long-term monitoring of pesticides in air and atmospheric deposition in Sweden.
- Larsbo, M., Jarvis, N., 2003. MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description. Swedish University of Agricultural Sciences 49p.
- Leenhardt, S., Mamy, L., Pesce, S., Sanchez, W., Achard, A.L., Amichot, M., Artigas, J., Aviron, S., Barthélémy, C., Beaudouin, R., **Bedos, C** Bérard, A., Berny, P., Bertrand, Cédric, Bertrand, Colette, Betoulle, S., Bureau-Point, È., Charles, S., Chaumot, A., Chauvel, B., Coeurdassier, M., Corio-Costet, M.-F., Coutellec, M.-A., Cruzet, O., Doussan, I., Fabure, J., Fritsch, C., Gallai, N., Gonzalez, P., Gouy, V., Hedde, M., Langlais, A., Le Bellec, F., Leboulanger, C., Le Gall, M., Le Perchec, S., Margoum, C., Martin-Laurent, F., Mongruel, R., Morin, S., Mougou, C., Munaron, D., Nelieu, S., Pélosi, C., Rault, M., Sabater, S., Stachowski-Haberkorn, S., Sucre, E., Thomas, M., Tournebise, J., Delebarre, E., Larras, F., 2022. Impacts des produits phytopharmaceutiques sur la biodiversité et les services écosystémiques. Synthèse du rapport d'ESCo, INRAE - Ifremer (Research Report). INRAE ; IFREMER. <https://doi.org/10.17180/ogp2-cd65>
- Leistra, M., 2011. Methods for estimating the vapour pressure of organic chemicals. Application to five pesticides. (No. Alterra report 2215 ISSN 1566-7197). Alterra, Wageningen The Netherlands.
- Leistra, M., van der Linden, A.M.A., Boesten, J.J.T.I., Tiktak, A., van den Berg, F., 2001. PEARL model pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems; Descriptions of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1 (No. Alterra-report 013, ISSN 1566-7197, RIVM report 711401 009). Alterra RIVM, Wageningen.
- Leistra, M., Wolters, A., 2004. Computations of the volatilisation of the fungicide fenpropimorph from plants in a wind tunnel. *Water Air and Soil Pollution* 157, 133–148.
- Lesueur, T., Gauche, M., 2019. L'environnement en France. Edition 2019. (No. ISBN : 978-2-11-157022-1.), La documentation française.
- L'Hermite, N., 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.
- L'Hermite, N., Gouzy, A., Le Gall, A.C., **Bedos, C** Bonicelli, B., 2008. Identification and classification of pesticides for health and environment: Sph'Air, a decision support system for air monitoring. Presented at the Abstracts book of the 5th European conference on pesticides and related organic micropollutants in the environment, Marseille, pp. 638–641.
- Lichiheb, N., **Bedos, C** Personne, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Fanucci, O., Bouhlel, J., Barriuso, E., 2015. Measuring Leaf Penetration and Volatilization of Chlorothalonil and Epoxiconazole Applied on Wheat Leaves in a Laboratory-Scale Experiment. *Journal of Environment Quality* 1782–1790.
- 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* 260–268.
- Lichiheb, N., Personne, E., **Bedos, C** Van den Berg, F., Barriuso, E., 2016. Implementation of the effects of physicochemical properties on the foliar penetration of pesticides and its potential for estimating pesticide volatilization from plants. *Science of The Total Environment* 550, 1022–1031. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.058>
- Liss, P.S., Slater, P.G., 1974. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature* 247, 181–184.
- Loubet, B., 2000. Modélisation du dépôt sec d'ammoniac atmosphérique à proximité des sources. Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Loubet, B., Cellier, P., Flura, D., Générmont, S., 1999. An Evaluation of the Wind-tunnel Technique for Estimating Ammonia Volatilization from Land : Part 1. Analysis and Improvement of Accuracy. *Journal of Agricultural Engineering Research* 72, 71–81.
- Loubet, B., Cellier, P., Milford, C., Sutton, M.A., 2006. A coupled dispersion and exchange model for short-range dry deposition of atmospheric ammonia. *Q.J.R. Meteorol. Soc.* 132, 1733–1763.
- Machate, O., Schmeller, D.S., Loyau, A., Paschke, A., Krauss, M., Carmona, E., Schulze, T., Moyer, A., Lutz, K., Brack, W., 2022. Complex chemical cocktail, containing insecticides diazinon and permethrin, drives acute toxicity to

- crustaceans in mountain lakes. *Science of The Total Environment* 828, 154456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154456>
- Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., Turquety, S., Briant, R., Tuccella, P., Bessagnet, B., Colette, A., Létinois, L., Markakis, K., Meleux, F., 2017. CHIMERE-2017: from urban to hemispheric chemistry-transport modeling. *Geoscientific Model Development* 10, 2397–2423. <https://doi.org/10.5194/gmd-10-2397-2017>
- Majewski, M.S., 1999. Micrometeorological methods for measuring the post-application volatilization of pesticide. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 83–113.
- Mamy, L., Alletto, L., **Bedos, C** Benoit, P., Justes, E., Lammoglia, S.K., Marin Benito, J., Munier-Jolain, N., Nicolardot, B., Pot, V., Ubertosi, M., Barriuso, E., 2017a. Evaluation et comparaison des impacts sur l'environnement et la santé des pesticides utilisés dans des systèmes de culture conventionnels et innovants : synthèse des résultats du projet ECoPESt. *Innovations Agronomiques* 59, 149–169. <https://doi.org/dx.doi.org/10.15454/1.513849317956144E12>
- Mamy, L., Bonnot, K., Benoit, P., Bockstaller, C., Latrille, E., Rossard, V., Servien, R., Patureau, D., Prevost, L., Pierlot, F., **Bedos, C** 2021. Assessment of pesticides volatilization potential based on their molecular properties using the TyPol tool. *Journal of Hazardous Materials* 415, 125613. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125613>
- Mamy, L., Lammoglia, S.K., Alletto, L., **Bedos, C** Benoit, P., Brun, F., Gabrielle, B., Justes, E., Makowski, D., Marin Benito, J., Moeys, J., Munier-Jolain, N., Nicolardot, B., Pot, V., Quemar, T., Ubertosi, M., Barriuso, E., 2017b. Modélisation des flux de pesticides dans les systèmes de culture : effets de la variabilité du climat, des pratiques agricoles et des propriétés des sols et des pesticides. Synthèse des résultats du projet Perform. *Innovations Agronomiques* 59, 171–189. <https://doi.org/dx.doi.org/10.15454/1.5138497191833892E12>
- Mamy, L., Patureau, D., Barriuso, E., **Bedos, C** Bessac, F., Louchart, X., Martin-Laurent, F., Miege, C., Benoit, P., 2015. Prediction of the fate of organic compounds in the environment from their molecular properties: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 1277–1377.
- Mamy, L., Pesce, S., Sanchez, W., Amichot, M., Artigas, J., Aviron, S., Barthélémy, C., Beaudouin, R., **Bedos, C** Bérard, A., Berny, P., Bertrand, Cédric, Bertrand, Colette, Betoulle, S., Bureau-Point, È., Charles, S., Chaumot, A., Chauvel, B., Coeurdassier, M., Corio-Costet, M.-F., Coutellec, M.-A., Crouzet, O., Doussan, I., Douzals, J.P., Fabure, J., Fritsch, C., Gallai, N., Gonzalez, P., Gouy, V., Hedde, M., Langlais, A., Le Bellec, F., Leboulanger, C., Margoum, C., Martin-Laurent, F., Mongruel, R., Morin, S., Mougín, C., Munaron, D., Nelieu, S., Pélosi, C., Rault, M., Ris, N., Sabater, S., Stachowski-Haberkorn, S., Sucre, E., Thomas, M., Tournebize, J., Achard, A.L., Le Gall, M., Le Perchec, S., Delebarre, E., Larras, F., Leenhardt, S., 2022. Impacts des produits phytopharmaceutiques sur la biodiversité et les services écosystémiques. Rapport de l'expertise scientifique collective (Research Report). INRAE ; IFREMER. <https://doi.org/10.17180/ogp2-cd65>
- Marin-Benito, J.M., Alletto, L., Barriuso, E., **Bedos, C** Benoit, P., Pot, V., Mamy, L., 2018. Pesticide fate modelling in conservation tillage: Simulating the effect of mulch and cover crop on S-metolachlor leaching. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 628–629, 1508–1517. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.144>
- Marin-Benito, J.M., Pot, V., Alletto, L., Mamy, L., **Bedos, C** Barriuso, E., Benoit, P., 2014. Comparison of three pesticide fate models with respect to the leaching of two herbicides under field conditions in an irrigated maize cropping system. *Sci. Total Environ.* 499, 533–545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.143>
- Marlière, F., 2018. Protocole harmonisé pour la campagne nationale exploratoire de surveillance des pesticides dans l'air ambiant (No. DRC-18-152887-07109A). LSCQA.
- Martin, s., Dévier, M.H., Cruz, J., Duporté, G., Barron, E., Gaillard, J., Le Menach, K., Pardon, P., Augagneur, S., Flaud, P.M., Villenave, È., Budzinski, H., 2022. Passive Sampling as a Tool to Assess Atmospheric Pesticide Contamination Related to Vineyard Land Use. *Atmosphere* 504.
- Martin, P., Ramalanjaona, L., Truche, C., Ballot, R., Carozzi, M., Pomeon, T., 2023. Modelling the spatialisation of pesticide sales to monitor environmental policies in France. *Journal of Cleaner Production* 403, 136880. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136880>
- Mattei, C., Wortham, H., Quivet, E., 2019. Heterogeneous degradation of pesticides by OH radicals in the atmosphere: Influence of humidity and particle type on the kinetics. *Science of The Total Environment* 664, 1084–1094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.038>
- Mayer, L., et al., 2022. Long-Range atmospheric transport of pesticides over Europe – a Snapshot Pesticide behavior in soil, Water and Air Conference, York (UK).
- Montes, C., Lhomme, J.-P., Demarty, J., Prévot, L., Jacob, F., 2014. A three-source SVAT modeling of evaporation: Application to the seasonal dynamics of a grassed vineyard. *Agricultural and Forest Meteorology* 191, 64–80. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.02.004>
- Panico, S.C., van Gestel, C.A.M., Verweij, R.A., Rault, M., Bertrand, C., Menacho Barriga, C.A., Coeurdassier, M., Fritsch, C., Gimbert, F., Pelosi, C., 2022. Field mixtures of currently used pesticides in agricultural soil pose a risk to soil invertebrates. *Environmental Pollution* 305, 119290. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119290>
- Pattey, E., Cessna, A.J., Desjardins, R.L., Kerr, L.A., Rochette, P., St-Amour, G., Zhu, T., Headrick, K., 1995. Herbicides volatilization measured by the relaxed eddy-accumulation technique using two trapping media. *Agricultural and Forest Meteorology* 76, 201–220.
- Pelosi, C., Bertrand, C., Daniele, G., Coeurdassier, M., Benoit, P., Nélieu, S., Lafay, F., Bretagnolle, V., Gaba, S., Vulliet, E., Fritsch, C., 2021. Residues of currently used pesticides in soils and earthworms: A silent threat? *Agriculture, Ecosystems & Environment* 305, 107167. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107167>

- Personne, E., Loubet, B., Hermann, B., Mattsson, M., Schjørring, J.K., Nemitz, E., Sutton, M.A., Cellier, P., 2009. SURFATM-NH₃: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. *Biogeosciences* 1371–1388.
- Pesce, S., Mamy, L., Sanchez, W., Amichot, M., Artigas, J., Aviron, S., Barthélémy, C., Beaudouin, R., **Bedos, C** Bérard, A., Berny, P., Bertrand, Cédric, Bertrand, Colette, Betoulle, S., Bureau-Point, E., Charles, S., Chaumot, A., Chauvel, B., Coeurdassier, M., Corio-Costet, M.-F., Cotellec, M.-A., Crouzet, O., Doussan, I., Faburé, J., Fritsch, C., Gallai, N., Gonzalez, P., Gouy, V., Hedde, M., Langlais, A., Le Bellec, F., Leboulanger, C., Margoum, C., Martin-Laurent, F., Mongruel, R., Morin, S., Mougín, C., Munaron, D., Nélieu, S., Pelosi, C., Rault, M., Sabater, S., Stachowski-Haberkorn, S., Sucre, E., Thomas, M., Tournebize, J., Leenhardt, S., 2023. Main conclusions and perspectives from the collective scientific assessment of the effects of plant protection products on biodiversity and ecosystem services along the land–sea continuum in France and French overseas territories. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26952-z>
- Pierlot, F., Marks-Perreau, J., Soulé, E., Keichinger, O., **Bedos, C** Prevost, L., Van Dijk, P., Bockstaller, C., 2023. An indicator to assess risks on water and air of pesticide spraying in crop fields. *Science of The Total Environment* 870, 161000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161000>
- Potier, D., 2015. Pesticides et agro-écologie: les champs du possible (Rapport de D. Potier (député)).
- Potter, T.L., Coffin, A.W., 2017. Assessing pesticide wet deposition risk within a small agricultural watershed in the Southeastern Coastal Plain (USA). *Science of The Total Environment* 580, 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.020>
- Prévost, L., Chrétien, E., Pierlot, F., Soule, E., Bockstaller, C., **Bedos, C** 2022. Comprendre le devenir des phytos dans l'atmosphère. *Phytoma* 42–46.
- Prueger, J.H., Alfieri, J., Gish, T.J., Kustas, W.P., Daughtry, C.S.T., Hatfield, J.L., McKee, L.G., 2017. Multi-Year Measurements of Field-Scale Metolachlor Volatilization. *Water, Air, & Soil Pollution* 228, 84. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3258-z>
- Prueger, J.H., Hatfield, J.L., Sauer, T.J., 1999. Field-Scale Metolachlor Volatilization Flux Estimates from Broadcast and Banded Application Methods in Central Iowa. *Journal of Environmental Quality* 28. <https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800010008x>
- Rautmann, D., Strelake, M., 2001. Die Verzahnung der prufung der pflanzenschutzgerate mit der zulassung der pflanzenschutzmittel. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutz* 270–273.
- Rautmann, D., Strelake, M., Winkler, R., 2001. New basic drift values in the authorisation procedure for plant protection products., in: Workshop on Risk Assessment and Risk Mitigation Measures in the Context of the Authorization of Plant Protection Products (WORMM). Forster, R., Strelake M., Eds.
- Ravier, S., Désert, M., Gille, G., Armengaud, A., Wortham, H., Quivet, E., 2019. Monitoring of Glyphosate, Glufosinate-ammonium, and (Aminomethyl)phosphonic acid in ambient air of Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region, France. *Atmospheric Environment* 204, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.02.023>
- Relyea, A.R., 2005. The lethal impact of roundup on aquatic and terrestrial amphibians. *Ecological Applications* 1118–1124.
- Robert, C., Fournier, C., **Bedos, C** Perriot, B., 2015. L'architecture des couverts végétaux: un levier pour réduire l'utilisation des pesticides? (ECHAP). Rapport final, programme Pesticides (APR 2009).
- Ruthy, I., Remy, S., Veschkens, M., Huyhebaert, B., Herman, J.L., Pigeon, E., Schiffers, B., Fripiat, C., Nadin, C., Bémelmans, C., 2019. Rapport PROPULPPP objectivation de l'exposition des populations aux pulvérisations de produits phytopharmaceutiques en Wallonie et des mesures de protection destinées à limiter cette exposition. (No. n°04460/2018).
- Sameut Bouhaik, A., 2010. Modélisation de dépôt des pesticides sur des plans d'eau. Master 2 Géoenvironnement Spécialité Geomatériaux et Environnement (2^{ième} année), Université de Marne La Vallée.
- Schleiffer, M., Speiser, B., 2022. Presence of pesticides in the environment, transition into organic food, and implications for quality assurance along the European organic food chain – A review. *Environmental Pollution* 313, 120116. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120116>
- Schmitz, J., Schäfer, K., Brühl, C.A., 2013. Agrochemicals in field margins—assessing the impacts of herbicides, insecticides, and fertilizer on the common buttercup (*Ranunculus Acris*) 1124–1131.
- Schneider, M., Goss, K.U., 2012. Prediction of the water sorption isotherm in air dry soils. *Geoderma* 170, 64–69.
- Scholtz, M.T., Voldner, E., McMillan, A.C., 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., Pattey, E., 2002b. A pesticide emission model (PEM) Part II: model evaluation. *Atmospheric Environment* 36, 5015–5024.
- Schuster, J.K., Harner, T., Eng, A., Rauert, C., Su, K., Hornbuckle, K.C., Johnson, C.W., 2021. Tracking POPs in Global Air from the First 10 Years of the GAPS Network (2005 to 2014). *Environ. Sci. Technol.* 55, 9479–9488. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01705>
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P.M., Imboden D. M., 1993. *Environmental organic chemistry*, First Edition. ed. John Wiley & Sons, New York.
- Segawa, R., Levine, J., Neal, R., Brattesani, M., 2014. Community air monitoring for pesticides. part 1: selecting pesticides and a community. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 1327–1341. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3507-6>

- Servien, R., Mamy, L., Li, Z., Rossard, V., Latrille, E., Bessac, F., Patureau, D., Benoit, P., 2014. TyPol – A new methodology for organic compounds clustering based on their molecular characteristics and environmental behavior. *Chemosphere* 111, 613–622. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.020>
- Siebers, J., Binner, R., Wittich, K.P., 2003. Investigation on downwind short-range transport of pesticides after application in agricultural crops. *Chemosphere* 51, 397–407.
- Sintermann, J., Neftel, A., Ammann, C., Häni, C., Hensen, A., Loubet, B., Flechard, C.R., 2012. Are ammonia emissions from field-applied slurry substantially over-estimated in European emission inventories? *Biogeosciences* 9, 1611–1632. <https://doi.org/10.5194/bg-9-1611-2012>
- Smit, A.A.M.F.R., Van den Berg, F., Leistra, M., 1997. Estimation method for the volatilization of pesticides from fallow soil. Agricultural Research Departement, DLO, Wageningen The Netherlands.
- Smit, R.A., Smelt, J.H., Looman, B.H.M., Boom, A.P.C. van den, Langendijk, R.P.J., 1998. Drift naar sloten bij spuittechnieken in de sierteelten in de regio Boskoop. Rapport - DLO Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied 58 pp.
- Socorro, J., Durand, A., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Wortham, H., Quivet, E., 2016. The persistence of pesticides in atmospheric particulate phase: An emerging air quality issue. *Scientific Reports* 6, 33456.
- Staffa, C., Wallace, D., Fent, G., Kubiak, R., 2015. Volatilization and aqueous deposition behavior of the herbicide clomazone investigated with a closed laboratory chamber test sytem. Presented at the XV Symposium in pesticide chemistry. Environmental risk assessment and management, M. Cigolini, G. Luzzani, G. Sacchetini, Piacenza, Italy.
- Taylor, A.W., Spencer, W.F., 1990. Volatilization and Vapor Transport Processes, in: *Pesticides in the Soil Environment*. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI, USA, pp. 213–269.
- Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2004. Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France. *Chemosphere* 501–514.
- Teyssie, R., 2023. Exposition des riverains de parcelles viticoles aux pesticides : de la compréhension des déterminants de l'exposition aux moyens de prévention (Ecole doctorale Sociétés, Politiques, Santé). Université de Bordeaux, Bordeaux.
- Teyssie, R., Manangama, G., Baldi, I., Carles, C., Brochard, P., **Bedos, C**, Delva, F., 2021. Determinants of non-dietary exposure to agricultural pesticides in populations living close to fields: A systematic review. *Science of The Total Environment* 761. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143294>
- Teyssie, R., Manangama, G., Baldi, I., Carles, C., Brochard, P., **Bedos, C**, Delva, F., 2020. Assessment of residential exposures to agricultural pesticides: A scoping review. *PLOS ONE* 15, e0232258. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0232258>
- Turner, B.C., Glotfelty, D.E., Taylor, A.W., Watson, D.R., 1978. Volatilization of Microencapsulated and Conventionally Applied Chlorpropham in the Field. *Agronomy Journal* 933–937.
- Van den Berg, F., Bor, G., Smidt, R.A., Van de Peppel-Groen, A.E., Smelt, J.H., Müller, T., Maurer, T., 1995. Volatilization of parathion and chlorothalonil after spraying onto a potato crop. SC-DLO, Agricultural Research Department, Winand Staring centre for Integrated Land, Soil and Water Research.
- van den Berg, F., Jacobs, C.M.J., Butler Ellis, M.C., Spanoghe, P., Doan Ngoc, K., Fragkoulis, G., 2016. Modelling exposure of workers, residents and bystanders to vapour of plant protection products after application to crops. *Science of The Total Environment* 573, 1010–1020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.180>
- 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., 1999. Emission of pesticides into the air. *Water, Air, and Soil Pollution* 195–218.
- van den Berg, F., Wolters, A., Jarvis, N., Klein, M., Boesten, J.J.T.I., Leistra, M., Linneman, V., Smelt, J.H., Vereecken, H., 2003. Improvement of concepts for pesticide volatilization from bare soil in PEARL, PELMO and MACRO Models, in: Attilio Amerigo Maria Del Re, E.C. (Ed.), . Presented at the XII Symposium on Pesticide Chemistry, pp. 973–983.
- Van der Werf, H.M.G., Zimmer, C., 1998. Un indicateur d'impact environnemental de pesticides basé sur un système expert à logique floue. *Courrier de l'Environnement de l'INRA* 34, 47–66.
- Van Jaarsveld, J.A., 2004. The Operational Priority Substances model; Description and validation of OPS-Pro 4.1. (No. RIVM report 500045001/2004). RIVM, Bilthoven.
- Vanclouster, M., Piñeros Garcet, J.D., Boesten, J.J.T.I., Ven den Berg, F., Leistra, M., Smelt, J., Jarvis, N., Roulier, S., Burauel, P., Vereecken, H., Wolters, A., Linneman, V., Fernandez, E., Trevisan, M., Capri, E., Padovani, L., Klein, M., Tiktak, A., Van der Linden, A., De Nie, D., Bidoglio, G., Baouroui, F., Jones, A., Armstrong, A., 2003. Effective approaches for assessing the predicted environmental concentrations of pesticides : a proposal supporting the harmonised registration of pesticides in Europe APECOP (No. QLK4- CT-1999– 01238).
- Vermeulen, R.C.H., Gooijer, Y.M., Hoftijser, G.W., Lageschaar, L.C.C., Oerlemans, A., Scheepers, P.T.J., Kivits, C.M., Duyzer, J., Gerritsen-Ebben, M.G., Figueiredo, D.M., Huss, A., Krop, E.J.M., van den Berg, F., Holterman, H.J., Jacobs, C., Kruijine, R., Mol, J.G.J., Wenneker, M., Van de Zande, J.C., Sauer, P.J.J., 2019. Research on exposure of residents to pesticides in the Netherlands OBO flower bulbs.
- Vesin, A., Glorennec, P., Bot, B. le, Wortham, H., Bonvallot, N., Quivet, E., 2013. Transfluthrin indoor air concentration and inhalation exposure during application of electric vaporizers. *Environment International* 60, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.011>

- Villiot, A., Chrétien, E., Drab-Sommesous, E., Rivière, E., Chakir, A., Roth, E., 2018. Temporal and seasonal variation of atmospheric concentrations of currently used pesticides in Champagne in the centre of Reims from 2012 to 2015. *Atmospheric Environment* 174, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.046>
- Voltz, M., **Bedos, C** Crevoisier, D., Dagès, C., Fabre, J.C., Lafolie, F., Loubet, B., Personne, E., Casellas, E., Chabrier, P., Chataigner, M., Chambon, C., Nougulier, C., Bankhwal, P., Barriuso, E., Benoit, P., Brunet, Y., Douzals, J.P., Drouet, J.L., Mamy, L., Moitrier, N., Pot, V., Raynal, H., Ruelle, B., Samouelian, A., Saudreau, M., 2019. Integrated Modelling of pesticide fate in agricultural landscapes: the MIPP Project. Presented at the 21st International Fresenius AGRO Conference Behaviour of Pesticides in Air, Soil and Water, Mainz (Germany).
- Voltz, M., **Bedos, C** Fabre, J.C., Loubet, B., Chataigner, M., Bankhwal, P., Barriuso, E., Benoit, P., Brunet, Y., Casellas, E., Chabrier, P., Chambon, C., Crevoisier, D., Dagès, C., Douzals, J.P., Drouet, J.L., Lafolie, F., Mamy, L., Moitrier, N., Personne, E., Pot, V., Raynal, H., Ruelle, B., Samouelian, A., Saudreau, M., 2017. Integrated Modelling of pesticide fate in agricultural landscapes: the MIPP Project. Presented at the Pesticide Behaviour in Soils, Water and Air, York (GBR).
- Wauchope, R.D., Buttler, T., Hornsby, A., Augusijnbeckers, P., Burt, J., 1992. THE SCS ARS CES pesticide properties database for environmental decision-making. *Review of Environmental Contamination and Toxicology* 1–155.
- Whang, J.M., Schomburg, C.J., Glotfelty, D.E., Taylor, A.W., 1993. Volatilization of fonofos, chlorpyrifos, and atrazine from conventional and no-till surface soils in the field. *J. Environ. Qual.* 22, 173–180.
- Willis, G.H., McDowell, L.L., 1987. Pesticide Persistence on foliage. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 100, 24–73.
- Wolters, A., Leistra, M., Linneman, V., Smelt, J.H., van den Berg, F., Klein, M., Jarvis, N., Boesten, J.J.T.I., Vereecken, H., 2003. Pesticide volatilization from plants : improvement of the PEARL, PELMO and MACRO Models, in: Attilio Amerigo Maria Del Re, E.C. (Ed.), . Presented at the XII Symposium on Pesticide Chemistry, pp. 985–994.
- Woodrow, J.E., Seiber, J.N., Baker, L.W., 1997. Correlation Techniques for Estimating Pesticide Volatilization Flux and Downwind Concentrations. *Environmental Science and Technology* 523–529.
- Yates, S.R., Ashworth, D.J., Zheng, W., Knuteson, J., van Wesenbeeck, I.J., 2016. Effect of deep injection on field-scale emissions of 1,3-dichloropropene and chloropicrin from bare soil. *Atmospheric Environment* 137, 135–145. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.04.042>
- Zivan, O., Bohbot-Raviv, Y., Dubowski, Y., 2017. Primary and secondary pesticide drift profiles from a peach orchard. *Chemosphere* 177, 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.014>

Annexe 1 : Listes des principaux projets, étudiants encadrés

Tableau A 1 : Liste des principaux projets

	Projets	Années	Financeurs	Contribution	Publications associées / rapports études
Projets de Recherche	TAPAS / Agrice	2001/2004	AO Pesticides	Participation à la coordination	Bedos et al. (2002a&b&c, 2006, 2009) (Briand et al., 2003)
	DEGAP	2005-2006	INRA Département EA	Coordinateur	Bedos et al. (2010)
	PHAR	2007-2011	Région Picardie	Participation	
	CEPAG I et II	2010-2012 & 2013-2015	Onema	Coordinateur	(Bedos, C. et al., 2013; Bedos et al., 2013)
	MicMac	2010-2013	ANR Systerra	Participation	Bedos et al. 2017 ; (Marin-Benito et al., 2018, 2014)
	ECOPEST/PERFORM	2013-2017	AO Pesticides Ecophyto	Participation	(Mamy et al., 2017a, 2017b)
	ECHAP	2010-2015	APR Ecophyto	Coordinatrice de WP	Lichiheb et al. (2014, 2015, 2016)
	RESCAPE	2015-2019	APR Ecophyto	Participation	Décuq et al. (2022)
	PING	2017-2021	Métaprogramme SMACH		
	REPP'AIR	2017-2020	CASDAR	Participation	Mamy et al. (2021) ; (Prévost et al., 2022) ; Pierlot et al. (2023)
	Prepare	2017-2020	CORTEA ADEME	Co- Coordinateur	
	Agrimultipol	2017-2020	CORTEA ADEME	Participation	Publications en cours
	COPP'R	2017-2021	APR Primequal/Ecophyto	Coordinatrice de WP	Couvidat et al. (2022)
	PTR4Pest	2019-2022	CORTEA ADEME	Coordinatrice de WP	Publications en cours
	C-Agri Impact	2021-2022	MP SYALSA	Participation	
	PestiPrev 1 & 2	2019-2022 & 2021-2023	Ecophyto national	Participation	(Teyssere et al., 2021, 2020)
	CAPRIV	2021-2022	CASDAR	Coordinatrice de WP	Bedos et al. (2020, Note)
	Traversées	2020-2023	Ecophyto Leviers territoriaux	Participation	
	MIPP	2015-2018	INRA DEA	Participation	(Djouhri et al., under review)
	RIPP-Viti	2020-2023	Ecophyto Leviers territoriaux		Publications en cours
BE-CREATIVE	2021-2026	PPR	Participation		
PARC	2022-	H2020	Participation		
IVOIRES	Recherche financement	Déposé à Ecophyto/OFB	Coordinatrice		
GREET	2023-2026	OFB	Participation		
Études	Achat DT/CPG/SM	2013	Dim Astrea /INRA DEA		
	Workshops	2004, 2006, 2007	INRA EA, ..	Co-organisatrice	
	Colloque AQA	2019	Dim Qi2	Co-organisatrice	Gros et al. (2019)
	Etude Adjuvants	2016-2017	De Sangosse	Coordinatrice	(Bedos et al., 2016)
	Ouvrage AQA	2015- 2020	INRA EA/ADEME/Labex Basc/AgroParistech	Co-éditrice	Bedos et al. (2019 ; 2020)
	Synthèse biblio émission		ADEME	Coordinatrice	(Guiral et al., 2016)
	Synthèse biblio Particules Pesticides		ADEME	Participation	(Faburé et al., 2011) brochure ADEME

Tableau A 2 : Liste des encadrements doctorants et post-doctorants

Doctorants	Années	Sujet	Directeur	Co-encadrants	Publications	Devenir
Lucas Garcia	Janv. 2007- Mai 2010	Volatilisation de l'ammoniac et des pesticides au champ Analyse et modélisation de l'influence des propriétés et des conditions physiques de la surface à l'aide du modèle Volt'Air	P. Cellier	S. Générmont C. Bedos	Garcia et al. (2011 ; 2012 ; 2014)	Recruté chez BASF
Nébila Lichiheb	Oct. 2011- Oct. 2014	Volatilisation des pesticides depuis les plantes : approche expérimentale et modélisation	E. Barriuso	E. Personne C. Bedos	Lichiheb et al. (2014 ; 2015a,b ; 2016)	Recruté au Oak Ridge Associated Universities
Julia Ramantoso	Oct. 2014- nov. 2018	Prise en compte de la variabilité spatio-temporelle des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée en France et développement de méta-modèles prédictifs	D. Makowsky	S. Générmont J.M. Gilliot C. Bedos	Ramanantoso et al., (2018 ; 2019)	Recrutée chez Syngenta
Meriem Djouhri	Nov. 2018 – 2022	Modélisation intégrée du devenir des pesticides dans le paysage rural : application à la viticulture	M. Voltz	J.P. Douzals, C. Dagès, C. Bedos	Djouhri et al., (en révision) + 2 à soumettre	Soutenance le 16/12/22
Raphaëlle Teyseire	Oct. 2019 -	Exposition des riverains de parcelles viticoles aux pesticides : de la compréhension des déterminants de l'exposition aux moyens de gestion	F. Delva	C. Bedos	Teyseire et al. (2020 ; 2021)	Soutenance le 06/03/23

Post doc	Années	Sujet	Financement	Co-encadrement	Rapport/publications
Saint-Jean Sébastien	2006 – 2007	Atmospheric Seed dust dispersal	UIPP	B. Loubet, C. Bedos, P. Cellier	St-Jean et al. (2007, rapport)
Juliette Faburé	2010	Synthèse bibliographique sur la contribution de l'agriculture à l'émission de particules vers l'atmosphère : Identification de facteurs d'émission	ADEME	B. Loubet, S. Générmont, S. Saint-Jean, C. Bedos, P. Cellier	Faburé et al. (2011) + brochure
Amir Feiz	2010- 2012	Modélisation du dépôt sec de pesticides sur des surfaces aquatiques	ONEMA	B. Loubet, C. Bedos	
Jesus Marin Benito	Janv 2012- mai 2013	Modélisation des flux de pesticides dans l'environnement	ANR Systerra Projet MicMac	P. Benoit (resp. principal), C. Bedos, V. Pot, L. Mamy	Marin-Benito et al. (2014 ; 2018)
Clarisse Guiral	Mars 2015- fev 2016	Synthèse bibliographique sur les émissions de pesticides vers l'atmosphère (étude ADEME)	ADEME	C. Bedos, JP Douzals, E. Barriuso, P. Cellier	Guiral et al. 2016 (rapport + synthèse)

Annexes 2 : Liste des outils disponibles pour prédire les émissions de phytopharmaceutiques vers l'atmosphère

Tableau A 3 : liste des outils disponibles pour prédire les émissions de phytopharmaceutiques vers l'atmosphère (Guiral et al., 2016)

Type	Nature	Entrées ¹	Sorties ²	Atouts e.g. Facilité d'utilisation	Limites e.g. niveau de validation	Applicabilité Pratiques Fr	Utilisations ³
Classes	Empirique	PC	Classes	+++	Faible (Pas de flux; Limitées à P _v ou K _H ; Niv. de validation Faible)	Oui	Note de volatilité, Sph'Air, I-Phy
Relations	Empirique	PC, P, CP	FI, FC	+++	Faible (Limité ess ^t aux propriétés physico-chimiques. Niv. de val. Faible)	Oui	Sph'Air, I-Phy NMI IE, PestLCI, USES
FE EPA et EMEP/EEA	Empirique	PC	Taux / utilisation	+++	Faible (Limité à P _v , Niv. de validation faible évaluations des émissions sur durées significative (EPA)/pas d'info pour FE _{EMEP})	≈	IE modèle de dispersion atm.
FE (ACV)		PC, P, CP					ICV (ACV)
Fugacité		PC, CP	CO; TLD (niv. II)	++	Dépend niveau et hyp.		
Mod ² Em ² pdt appl	Empirique Ou Mécaniste	P, météo, C	Dépôt sed.	+	variables selon modèles	Plutôt oui	Mod. de dispersion atm.
Mod ² Em ² Post appl	Mécaniste	PC, P, CP	FI, FC	+	Sur situations (Données d'entrée requises Niv. de validation faible (depuis plante incertitudes ++))	Oui	IE spatialisés Mod. de dispersion atm.
Mod ² Env ² (PRZM, MACRO, PEARL)	Empirique Ou Mécaniste	PC, P, CP, C	FI, FC	+ (!! Scénarios réels) scénarios prédéfinis Pluriannuel Processus sol raffiné Nombreux utilisateurs	Indisp. Sources (description volat + ou - simplifiée Utilisation complexe sur scénarios réels)	Oui plutôt GC mais utilisés vigne & arbo.	

Entrées : PC : caractéristiques physico-chimiques ; P, pratiques ; CP : conditions pédoclimatiques ; C : Cultures

Sorties : FI : flux instantané ; FC : flux cumulé ; moy. Moyenné. ; TLD : Transport Longue Distance ; CO : concentrations

Utilisations : IE : inventaires d'émission

Annexe 3 : Curriculum Vitae

BEDOS Carole

132, rue du Château, 75014 PARIS
née le 30 juillet 1970 à Rodez (12)
Mariée, 2 enfants

FORMATION :

Nov 1996 Doctorat de l'Université Paul Sabatier en Physico-Chimie de l'Atmosphère (UPS, Toulouse)

1993 DEA Astrophysique, Géophysique et Techniques spatiales, option Dynamique de l'Atmosphère et de l'Océan (UPS, Toulouse)

ACTIVITÉS DE RECHERCHE :

- Depuis oct. 99 Chargée de Recherche à l'INRAE, Unité Mixte INRAE-AgroParisTech ÉcoSys (Écologie fonctionnelle et écotoxicologie des agroécosystèmes ex Environnement et Grandes Cultures)
Titularisée en avril 2001, CR1 depuis octobre 2003
Thème : Étude du transfert de pesticides vers l'atmosphère
- Nov 98/ juin 99 (8 mois) Post-doctorat à l'INRA, Unité de Bioclimatologie, Grignon
Synthèse bibliographique sur les transferts de pesticides vers l'atmosphère, premières mesures expérimentales
- Fév/juil 1997 (6 mois) Chercheur contractuel au Laboratoire d'Aérodologie (UMR CNRS-Université Paul Sabatier) dans le groupe de modélisation numérique atmosphérique, Toulouse
Thème : Paramétrisation de nucléation nuageuse pour des modèles météorologiques à mésoéchelle
- 1993-1996 (3 ans) Allocataire de recherche au Laboratoire d'Aérodologie dans le groupe de modélisation numérique atmosphérique, Toulouse
Sujet : Couplage d'un schéma de nucléation nuageuse avec un modèle complexe d'aérosols : étude physico-chimique et validation expérimentale

ACTIVITÉS D'EXPERTISE :

- Expertise scientifique Collective INRAE/IFREMER Impacts des produits phytopharmaceutiques sur la biodiversité et les services écosystémiques (2020- 2022)
- GT Phytopharmacovigilance auprès de l'ANSES (2019-) ; vice-présidente du sous-groupe Contamination
- GT Interprétation sanitaire Campagne Nationale Exploratoire des Pesticides auprès de l'ANSES (1^{er} semestre 2020), présidente du groupe
- GT Étude riverains auprès de l'ANSES (2018-2021)
- Rapporteur auprès de l'ANSES Étude prosulfocarbe (2017)
- Groupe de travail Air (en tant que présidente du GT), Saisine ANSES (2015-2017)
- Conseil Scientifique Primequal depuis 2015 (Ministère de l'environnement et ADEME) devenu AQACIA en 2020 (ADEME)
- Groupe Indicateurs Ecophyto Pesticides et Air, Ministère de l'Environnement (2012-2013)
- Groupe Air de l'Observatoire des Résidus de Pesticides (2008-2009)
- Groupe Air'Phyt du CORPEN (juin 2005 - fin 2007)
- Groupe Technique de pilotage dans le cadre de la réflexion nationale sur la hiérarchisation des Pesticides dans l'Air (sept 2002 - janv 2006)
- Expertise scientifique Collective « Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux » INRA/CEMAGREF (2004-2005)
- Expert externe invité EFSA Opinion sur le rapport FOCUS Air pour l'homologation européenne des pesticides (2007) ;
- Atelier Air du Groupe Méthodologie Environnement de la Commission d'Étude de la Toxicité des Produits Antiparasitaires (2001-2006)

ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT ET ENCADREMENT :

Oct 2022	École Chercheur Exposome Chimique (participation au comité de pilotage)
2019-2023	Co-encadrement d'une étudiante en thèse (R. Teyssere)
2018-2022	Co-encadrement d'une étudiante en thèse (M. Djourhi)
2014-2018	Co-encadrement d'une étudiante en thèse (MJ. Ramanantenasoa)
2011-2014	Co-encadrement d'une étudiante en thèse (N. Lichiheb)
2007-2010	Co-encadrement d'un étudiant en thèse (L. Garcia)
1999-	Encadrement de divers stages IUT, IUP, Master 2, post-doctorants
2012-	AgroParisTech : Module 3A PISTv - Évaluation des risques environnementaux liés à l'utilisation des pesticides, 3h/an ; AgroParisTech : Module Pollution atmosphérique, 4h/an
2009-	École d'Ingénieur de Purpan (Toulouse, 4h/an, Gestion de la ressource Air)
2005-	Enseignements dans le cadre du Master Sciences de l'Environnement, Paris VI (9h /an en M1 –jusqu'en 2014, puis 3h/an)
Fév 2014	Participation École Chercheur Eclairé (Cours + TD, 4h)
2012	Intervention à l'ESITPA (Rouen, 2h)
2009- 2011	ENESAD (Dijon, 2h/an)

CONTRIBUTIONS A DIVERS COMITES :

- Groupe de réflexion inter organisme sur les Distances Non Traitées (2019-2020)
- Comité de pilotage du Méta-programme INRAE Agriculture, Environnement, Santé (2020-)
- Comité de pilotage de 2 projets Primequal/Ecopyto (en cours)
- Comité d'organisation de conférences nationales : colloque Agriculture et Qualité de l'air (mars 2019, Paris ; 2014 Paris), GFP (Versailles, 2015) et membre du Comité Scientifique du GFP (Nancy, 2017)
- Comité d'Organisation de conférences internationales "Pesticide Behaviour in Soils, Water and Air", chairman de la session « Emission and fate of pesticides in air » (York, 2013; 2017; 2022) ; Co-Chairman de la "Modelling Session", XIV Symposium on Pesticide Chemistry (Piacenza, 2011) & de la "Lab Session", XV Symposium on Pesticide Chemistry (Piacenza, 2015) ; Co-Chairman session ICCE (Venise, 2023)
- Co-organisatrice de 4 Workshops européens "Pesticide Emission to the Air" (2004, Wageningen, Pays-Bas; 2007, Grignon, France; 2008, Session Discussion de l'AAB, Cambridge, UK ; 2018, Projet Prepare, Montpellier)
- Suppléante au Conseil Scientifique du Centre Versailles-Grignon (2012-2016), suppléante au Conseil d'Unité (2013, 2015), co-animatrice Atelier Pesticides de l'Unité (2004-2015) et du thème structurant Contaminants et Effets de l'Unité Ecosys (2018-)
- Relecteur de projets dans le cadre d'appels d'offre et d'articles pour WASP, Chemosphere, Atmospheric Environment, EST, Pest Management Science, IJEAC, Environmental modelling and software, STOTEN, ESPR
- Membre de jurys : AJT 2002, thèses A. Chahine (2011), J. Socorro (2015), Y. Arbid (2021), A. Rodrigues (2022)
- Comité de pilotage de thèse (L. Hamaoui, W. Queriel, M. Zardari)
- Comité de suivi de jeunes recrutés dans l'UMR (R. Ciuraru, C. Bertrand, R. Royauté)

CONFERENCES INVITEES :

Mai 2019	IUPAC (Gand, Belgique)
Mars 2017	Colloque Recherche Ecopyto (St-Malo, France)
Mars 2017	Colloque Exposition des populations aux produits phytosanitaires et risques sanitaires, Académie de l'agriculture, EHESP, IRSET (Rennes, France)
Juil 2016	4ième Journées Régionales de l'air (La Rochelle, France)

FORMATIONS SUIVIES :

INRAE Composés Organiques Volatils (2022, 2j) ; Lecture rapide (2021 , 1j) ; INRAE plateforme de modélisation Open Fluid (2015, 3j) et Sol Virtuel (2012, 3j) ; Anglais « Rédiger en anglais scientifique » (2008&2010) ; SST (2008) ; Agronomie (5j, 2005) ; Spectrométrie de masse (VARIAN, 5j, 2004) ; Anglais (niveau confirmé, 2 heures /semaine, 2001-2002) ; C++ (5j, 2001) ; Membre de Jury de concours externes ITA, 2002)

LANGUES : Anglais : Bonne pratique (DULS Anglais) ; Espagnol : Bonnes notions

Annexe 4: Sélection de cinq articles

Les cinq articles suivants illustrent certaines des principales activités de recherche présentées dans ce document à savoir, des études de processus développées par des doctorants (Garcia et al., 2014 ; Lichiheb et al., 2016), les axes en cours de développement en collaboration avec les épidémiologistes (Teyssière et al., 2021). La publication de Hulin et al. (2021) illustre la porosité entre les activités de recherche et d'expertise. Enfin, la publication de Bedos et al. (2019) fait référence à l'ouvrage collectif publié aux éditions QUAE (puis Springer) sur la thématique de l'agriculture et de la qualité de l'air.

Bedos C., Générumont S., Castell J.-F. et Cellier P., coord., 2019. Agriculture et qualité de l'air. Comprendre, évaluer, agir. Versailles, Éditions Quæ, 322p. Participation à la coordination de l'ouvrage et à la rédaction de cinq chapitres.

Teyssière R., Manangama Duki G., Baldi I., Carles C., Brochard P., **Bedos C** Delva F. (2021). Determinants of non-dietary exposure to agricultural pesticides in populations living close to fields: A systematic review. *Science of the Total Environment*, 761, 143294, <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143294>, <https://hal.inrae.fr/hal-03158101>

Hulin M., Leroux C., Mathieu A., Gouzy A., Berthet A., Boivin A., Bonicelli B., Chubilleau C., Hulin A., Leoz Garziandia E., Mamy L., Millet M., Pernot P., Quivet E., Scelo A.L., Merlo M., Ruelle B., **Bedos C** (2021). Monitoring of pesticides in ambient air: Prioritization of substances. *Science of the Total Environment*, 753, 141722, <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141722>, <https://hal.inrae.fr/hal-02916082>

Lichiheb, N., Personne, E., **Bedos, C** Van den Berg, F., Barriuso Benito, E. (2016). Implementation of the effects of physicochemical properties on the foliar penetration of pesticides and its potential for estimating pesticide volatilization from plants. *Science of the Total Environment*, 550, 1022-1031. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.01.058

Garcia, L., **Bedos, C.**, Générumont, S., Benoit, P., Barriuso Benito, E., Cellier, P. (2014). Modeling Pesticide Volatilization: Testing the Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 48 (9), 4991-4998. DOI : 10.1021/es5000879