



Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

**Appel PRIMEQUAL « Agriculture et qualité de l'air :
évaluation, impacts, gestion et décisions »**

Rapport final V3 [Quivet]

Date de la version du rapport : 19/11/2021

Coordinateur du projet :

Quivet Etienne

Laboratoire de Chimie de l'Environnement (UMR 7376 Aix-Marseille Université / CNRS)

case 29 - Saint Charles - 3 Place Victor Hugo - 13003 Marseille

E-mail : etienne.quivet@univ-amu.fr

Action pilotée par les Ministères chargé du développement durable (MTE), de l'agriculture (MAA), de la santé (MSS), et de la recherche (MESRI), avec l'appui financier de l'Office Français pour la Biodiversité (OFB) via les crédits issus de la redevance pour pollutions diffuses attribués au plan Écophyto II+, et en partenariat avec l'Agence de la transition écologique (ADEME) au titre de la co-animation du programme PRIMEQUAL.

SYNTHÈSE

Contexte général et enjeux scientifiques et techniques

La contamination de l'air par les produits phytopharmaceutiques est avérée, comme en témoignent la littérature ainsi que les résultats des différentes campagnes de mesures menées depuis près de 15 ans par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Cette contamination est source d'impacts sanitaires et environnementaux. La contribution de l'activité agricole à la présence de produits phytopharmaceutiques dans l'air ne fait aucun doute. Le niveau de contamination dépend d'un ensemble de processus allant des émissions (pendant le traitement et en post application) jusqu'aux puits atmosphériques (dégradation chimique, dépôts) en passant par le transport atmosphérique. Les concentrations observées sont donc variables selon :

- 1) la distance par rapport à la source,
- 2) les produits utilisés (et donc les cultures et les pratiques agricoles associées) qui présentent des potentiels d'émission et de persistance atmosphérique variables,
- 3) l'usage sur le territoire étudié.

L'absence d'outil de modélisation intégrant ces processus à des échelles spatio-temporelles adéquates rend difficile l'interprétation des observations de terrain des AASQA et encore plus la simulation de la contamination atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques et donc l'exposition des populations par la voie atmosphérique. Il est également complexe d'évaluer la pertinence des mesures de réduction des utilisations des produits phytopharmaceutiques avant leur mise en œuvre ou d'optimiser l'échantillonnage pour la surveillance de l'exposition des populations. Pourtant, chacun des processus cités fait l'objet de travaux de recherche par différents organismes de recherche ce qui permet d'initier des travaux de modélisation intégrant ces différents maillons. Le projet COPP'R vise donc à intégrer les connaissances sur le devenir des produits phytopharmaceutiques dans l'atmosphère dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE largement utilisé et reconnu pour la simulation des principaux polluants atmosphériques (ozone, dioxyde d'azote, particules). Dans le cadre du projet, l'outil de modélisation est adapté et testé en situation pour la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA), région dont l'activité agricole est variée.

Objectifs généraux du projet

Les objectifs initiaux du projet COPP'R étaient de :

- **Simuler la contamination de l'atmosphère par les produits phytopharmaceutiques** en lien avec les pratiques agricoles à une échelle régionale et en déterminer les conséquences en termes d'exposition des populations,
- **Interpréter les données ponctuelles** issues des campagnes de mesures des AASQA,
- **Aider à optimiser le protocole d'échantillonnage** des AASQA.

Méthodologie

Le projet COPP'R a permis le développement d'une méthode pour simuler les concentrations atmosphériques de pesticides et son implémentation dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE (co-développé par l'IPSL et l'INERIS et simulant près d'une centaine d'espèces chimiques gazeuses et aérosols y compris ceux surveillés au quotidien mais aussi l'ammoniac issu des activités agricoles). Cette méthode est basée sur un module permettant de simuler la volatilisation des pesticides soit à partir du sol, soit à partir de la couche de pesticides recouvrant la plante. Après leur volatilisation, le transport, la dégradation chimique, le partage gaz-particules et le dépôt des pesticides sont simulés. Cette méthode repose sur la capacité de spatialiser et de temporaliser les applications de pesticides :

- Les enquêtes sur les pratiques agricoles réalisées sur la région PACA ont permis de renseigner le niveau d'utilisation de 4 composés pré-sélectionnés en termes de cultures concernées (S-métolachlore, folpel, tébuconazole et pendiméthaline), avec le type de matériel utilisé, les pratiques d'utilisation sur ces cultures, les fenêtres d'application et les principales formulations commerciales utilisées.
- L'utilisation de la Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés spatialisée (BNVD-S) a été un atout important pour le projet car elle a permis l'accès à des données spatialisées des usages en termes de quantités, données ensuite post-traitées pour les besoins du projet. Par ailleurs, ces données ont également fourni des informations cruciales sur les usages en zones limitrophes de la zone de simulation. Cela a permis de considérer et de mieux prendre en compte les conditions aux limites.

Principaux résultats obtenus

Les concentrations de deux pesticides ont été simulées sur la France avec un focus sur la région PACA : le S-métolachlore, un herbicide utilisé principalement sur les grandes cultures à un stade précoce de la croissance de la plante et le folpel, un fongicide utilisé principalement pour traiter le mildiou dans les vignobles. Ces deux composés ont été choisis parce qu'ils font partie des pesticides fréquemment détectés en région PACA, parce qu'ils sont majoritairement utilisés sur un type de cultures (permettant ainsi de simplifier les hypothèses sur les usages) et parce qu'ils sont représentatifs de deux types d'émissions : la volatilisation à partir du sol nu dans le cas du S-métolachlore et la volatilisation à partir des plantes dans le cas du folpel. Les émissions simulées par CHIMERE ont été comparées aux émissions simulées par le modèle Volt'Air. Les concentrations simulées dans l'atmosphère ont été comparées aux mesures obtenues par les AASQA.

La comparaison des émissions calculées par CHIMERE et par Volt'Air a été menée en deux temps : 1) sur un scénario expérimental dans le cas du S-métolachlore et 2) sur la région PACA pour les deux composés. Ces analyses montrent un relatif bon accord entre les deux modèles avec toutefois des incertitudes, notamment pour l'évolution des émissions à long terme (semaines suivant la période d'application). Néanmoins, la comparaison des premiers résultats du modèle aux mesures de concentrations dans l'atmosphère semble indiquer que le modèle est capable de reproduire l'ordre de grandeur des concentrations dans l'air et peut même capturer la distribution spatiale des concentrations de S-métolachlore sur la France avec une

corrélation spatiale (corrélation entre les moyennes temporelles des concentrations mesurées et modélisée sur les mêmes périodes de mesures) de 0,79 (R). La comparaison avec les mesures est cependant limitée car les mesures ne couvrent pas toute la période d'intérêt. Pour le folpel, la limite de détection élevée (autour de 0,6 ng/m³) rend difficile la comparaison à l'échelle de la France (les concentrations simulées et mesurées sont en dessous de cette limite pour de nombreuses stations). Le modèle parvient néanmoins à reproduire l'ordre de grandeur des concentrations de folpel mesurées sur la région PACA.

Bien que la méthode n'ait pas été appliquée à la pendiméthaline et au tébuconazole (ces composés étant utilisés dans de nombreux types de cultures ce qui complexifie la détermination de manière fiable de la répartition spatio-temporelle des applications), le projet montre que la modélisation régionale avec CHIMERE des concentrations dans l'air est faisable et pourrait être étendue à d'autres composés que le S-métolachlore et le folpel (y compris pendiméthaline et tébuconazole). L'étude de l'exposition de la population générale pourrait alors être abordée, en complétant néanmoins notre approche par, d'une part, l'expression des concentrations actuellement calculées en grandeurs pertinentes pour l'exposition (phase gaz, phase particulaire adéquate, concentrations calculées à la bonne échelle spatio-temporelle) et d'autre part, en identifiant et décrivant les voies d'exposition (inhalation, contact cutané) sans oublier le budget espace-temps des personnes exposées.

Sorties opérationnelles pour décideurs, applications éventuelles

En proposant un outil de simulation de l'impact de l'utilisation des produits phytopharmaceutique sur la qualité de l'air à des échelles régionales et nationales, le projet COPP'R répond à une des priorités identifiées dans le plan Ecophyto II portant sur l'acquisition de connaissances sur le compartiment aérien. Cet outil apporte une complémentarité à la surveillance nationale des produits phytosanitaires dans l'air ambiant. En effet, si cette surveillance fournit des données permettant l'évaluation du modèle proposé, l'approche de modélisation peut aider en retour à l'interprétation des observations et compléter les données obtenues qui sont par construction locales et ponctuelles. Outre certains développements à poursuivre dans le modèle, il faut toutefois noter la nécessité d'avoir accès à une information relativement précise sur les pratiques afin de limiter les incertitudes des simulations. Une fois ces étapes franchies, le modèle proposé pourra être déployé pour contribuer à l'évaluation de l'exposition de la population générale aux produits phytosanitaires présents dans l'atmosphère, pour appuyer la définition de la stratégie spatio-temporelle de la surveillance ou évaluer la pertinence de mesures de réduction des utilisations des produits phytosanitaires avant leur mise en place ou leur efficacité suite à leur mise en place.

Recommandations

Sur la base des résultats du projet, les différents points suivants ont été identifiés pour améliorer la simulation des concentrations atmosphériques de pesticides en lien avec leur volatilisation depuis la surface traitée :

1. **Améliorer la répartition spatio-temporelle des applications de pesticides :**
 - **Utiliser une base de données de l'utilisation spatialisée des pesticides.** En France, la base de données BNVD-S basée sur les ventes de pesticides constitue la source d'information la plus complète à ce jour. Cet outil est indispensable lorsqu'on cherche à spatialiser le

comportement des pesticides dans l'environnement, comme leur émission dans l'atmosphère abordée dans cette étude. Il est essentiel que cet outil puisse être déployé sur plusieurs années afin de poursuivre le travail de modélisation pour les années plus récentes. Cependant, afin de spatialiser les ventes, cet outil répartit les usages sur toutes les cultures pour lesquelles le produit est homologué, ce qui, dans les faits, peut ne pas être le cas. Cette hypothèse peut induire quelques biais qui pourrait nécessiter une réévaluation des surfaces sur lesquelles les pesticides sont appliqués réellement, ce qui permettrait de conserver des doses et des emplacements réels. Cette réévaluation peut ne pas être simple en raison de la gamme des doses d'application potentielles (par exemple, estimées entre 1 et 2,5 kg/ha pour le S-métolachlore et entre 0,225 et 1,5 kg/ha pour le folpel).

- **Estimer les périodes d'application le plus précisément possible.** Dans notre cas, pour les besoins de l'exercice de modélisation, des périodes d'application spécifiques à la région PACA ont été utilisées et affinées en fonction des vitesses de vent et des précipitations. Cependant, il apparaît que des périodes d'application plus affinées peuvent être nécessaires et que les périodes d'application peuvent varier d'une région à l'autre. Les enquêtes auprès des agriculteurs pourraient fournir des informations précises mais peuvent être difficiles à obtenir à l'échelle d'une région ou d'un pays. Une option possible serait d'utiliser des paramétrisations sur la croissance des plantes ou l'apparition de champignons/insectes en fonction des données météorologiques pour contraindre les périodes d'application probables. Par exemple, dans le cas des fongicides appliqués pour traiter le mildiou de la vigne, les méthodologies de Calonnec et al. (2008) ; González-Fernández et al. (2019) ou Lagomarsino Oneto et al. (2020) pourraient être utilisées.

2. Améliorer le calcul des émissions de pesticides :

- **Améliorer la représentation des conditions.** Le processus de volatilisation des pesticides à partir de la surface traitée (sol ou plante) dépend d'un certain nombre de facteurs, liés aux propriétés des substances (qui peuvent être incertaines), aux techniques d'application mais aussi aux conditions de surface. Par exemple, en ce qui concerne les applications sur sol nu (cas du S-métolachlore), la température du sol à la surface peut suivre un cycle diurne très marqué, avec des maxima de l'ordre de 50°C dans certaines conditions. En général, les modèles calculant le bilan énergétique des surfaces du sol parviennent à décrire relativement bien ces variations de température à l'échelle de la parcelle. L'état hydrique du sol est plus complexe à décrire dans des conditions de fort assèchement du sol, ce qui peut être le cas en surface (pourtant ces conditions peuvent être favorables à l'adsorption de composés sur le sol et donc limiter, au moins ponctuellement, la volatilisation). Un enjeu est de décrire ces conditions de surface pour l'élément du paysage au sein de la maille qui va être concerné, en l'occurrence une parcelle agricole. Un autre moteur de la volatilisation est constitué par les facteurs régissant l'adsorption des composés sur la matière organique du sol, qui dépendent des coefficients d'adsorption (très variables) et de la teneur

en matière organique du sol. Il est également compliqué d'avoir accès à ces données sur les éléments paysagers d'intérêt au sein de la cellule de grille. Des questions similaires sur les conditions de surface peuvent également se poser en ce qui concerne les applications sur le couvert végétal (température et humidité des feuilles). D'autres défis consistent à traiter l'effet de la formulation sur le comportement du composé : par exemple, Lichiheb et al. (2016) ont démontré que la formulation influence la pénétration du composé dans la feuille.

- **Pour chaque pesticide, comparer les flux d'émission modélisés à de multiples mesures de flux effectuées dans des conditions différentes.** Cela peut être utilisé pour évaluer la performance du modèle dans la simulation de la volatilisation des pesticides et (si nécessaire) pour contraindre certains paramètres du modèle pour les composés étudiés (tels que K_{oc} , DT_{50-sol} ou la constante de la loi de Henry) qui peuvent être très incertains et variables selon les conditions du milieu ou pour intégrer les difficultés à simuler correctement les variables physico-chimiques près de l'interface. Comme le montre la comparaison des émissions entre CHIMERE et Volt'Air, il peut être important de valider la capacité du modèle à reproduire non seulement l'évolution à court terme mais aussi à long terme des émissions. Cependant, il faut souligner que de tels ensembles de données à long terme ne sont pas disponibles jusqu'à présent. Même dans la période à court terme, en plus de la variabilité des flux de volatilisation sous diverses conditions pédoclimatiques comme discutée par Prueger et al. (2017), l'incertitude dans la quantification des flux de volatilisation doit être prise en compte (Loubet et al., 2010 ; Yates et al., 2016 ; Alfieri et al., 2017). Dans ces conditions, la calibration des modèles peut s'avérer difficile.

3. **Comparer les résultats du modèle en termes de concentrations dans l'air avec les mesures.** La validation du modèle en le comparant aux mesures est une étape nécessaire pour évaluer la performance du modèle et la qualité des résultats. En France, 80 pesticides ont été recherchés sur 50 sites lors d'une campagne nationale de juin 2018 à juin 2019 (Marlière et al., 2019). Cette campagne fournit un jeu de données unique sur les concentrations atmosphériques de pesticides qui pourraient être utilisées pour évaluer le modèle. Cette comparaison n'a pas été réalisée dans le projet car seules les années 2014 et 2015 étaient disponibles dans la base de données BNVD-S (au moment du projet). Cependant, la comparaison aux mesures est difficile car les mesures de pesticides peuvent être locales (en fonction de la représentativité de la station par rapport à la contamination de fond), sporadiques ou manquantes et les concentrations peuvent être inférieures à la limite de quantification (spécifique du composé et de la méthode analytique).

Comme cette méthodologie ne prend en compte que la contribution due à la volatilisation (en raison de la courte durée de vie des gouttelettes de dérive dans l'atmosphère par rapport à la résolution du modèle), il peut être nécessaire de simuler avec des méthodes distinctes la contribution de la dérive aux concentrations de pesticides pour les études sur l'exposition des résidents à proximité des champs agricoles. Un modèle de dispersion locale pourrait être appliqué à cette fin (Costanzini

et al., 2018). Même pour les études locales, la prise en compte de la volatilisation peut être nécessaire. L'exposition aux gouttelettes de pesticides peut entraîner une exposition à des concentrations instantanées élevées de pesticides. Quant à la volatilisation, elle peut entraîner l'exposition à des concentrations a priori plus faibles mais sur de plus longue durée.

SUMMARY

General context and scientific and technical issues

The contamination of the atmosphere by plant protection products is proven, as evidenced by the literature as well as the results of the various measurement campaigns carried out for nearly 15 years by the Associations certified for monitoring the quality of the air (AASQA). This contamination is a source of health and environmental impacts. Agricultural activities contribute undoubtedly to the presence of plant protection products in the air. The contamination levels depend on several processes ranging from emissions (during treatment and post-application) to atmospheric sinks (chemical degradation, deposition) through atmospheric transport.

The measured concentrations, therefore, vary according to:

- 1) the distance from the source,
- 2) the products used (and therefore the crops and associated agricultural practices) which have variable emission potential and atmospheric persistence,
- 3) the use in the studied area.

The lack of a modeling tool integrating these processes at appropriate spatio-temporal scales makes it difficult to interpret field AASQA observations and even more to simulate atmospheric contamination by plant protection products and therefore the population exposure via the atmosphere. It is also complex to assess the relevance of measures to reduce the use of plant protection products before their implementation or to optimize sampling for monitoring the population exposure. However, each of the processes mentioned is the subject of research work by different research teams, which makes it possible to initiate modeling work integrating these different links. Therefore, the COPP'R project aims to integrate knowledge on the fate of plant protection products in the atmosphere in the CHIMERE air quality model widely used and recognized for the simulation of the main atmospheric pollutants (ozone, nitrogen dioxide, particles). As part of the project, the modeling tool is adapted and tested for the Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) region which has varied agricultural activities.

General objectives of the project

The initial objectives of the COPP'R project were to:

- **Simulate the contamination of the atmosphere by plant protection products** concerning agricultural practices at a regional scale and determine the consequences on population exposure,
- **Interpret data** collected during AASQA measurement campaigns,
- **Help to optimize the AASQA sampling protocol.**

Methodology

The COPP'R project enabled the development of a method to simulate atmospheric concentrations of pesticides and its implementation in the CHIMERE air quality model (co-developed by IPSL and INERIS and simulating near around a hundred gaseous chemical species and aerosols including those daily monitored but also ammonia from agricultural activities). This method is based on a module making it possible to simulate the volatilization of pesticides either from the soil or from the layer of pesticides covering the plant. After their volatilization, transport, chemical degradation, gas-particle partitioning, and deposition of pesticides are simulated. This method is based on the ability to spatialize and temporalize the applications of pesticides:

- The surveys on agricultural practices carried out in the PACA region made it possible to find out the level of use of 4 pre-selected compounds in terms of the crops (S-metolachlor, folpet, tebuconazole, and pendimethalin), with the type of material used, the use practices on these crops, the application periods, and the main commercial formulations used.
- The use of the Spatialized National Data Bank of Sales made by Distributors of plant protection products (BNVD-S) was an important asset for the project because it allowed access to spatialized data of uses in terms of quantities, data then post-processed for the needs of the project. In addition, these data also provided crucial information on uses in areas bordering the simulation area. This made it possible to consider and better take into account the boundary conditions.

Main results achieved

Concentrations of two pesticides were simulated in France with a focus on the PACA region: S-metolachlor, a herbicide used mainly on crops at an early stage of plant growth and folpet a fungicide used mainly to treat the mildew in vineyards. The two compounds were selected because they are among the pesticides frequently detected in the PACA region, because they are mostly used on one type of crops and because they are representative of two types of emissions: volatilization from the bare soil in the case of S-metolachlor and volatilization from the layer of pesticides covering plants. Emissions simulated by CHIMERE were compared to the emissions simulated by the Volt'Air model. The simulated concentrations are compared to AASQA measurements.

The comparison of the emissions calculated by CHIMERE and by Volt'Air was carried out in two steps: 1) on an experimental scenario in the case of S-metolachlor and 2) in the PACA region for both studied compounds. These analyzes show a relatively good agreement between the two models with uncertainties, in particular for the evolution of long-term emissions (weeks following the application period). Nonetheless, the comparison of the first model results to measurements seems to indicate that the model can reproduce the order of magnitude of concentrations and can even capture the spatial distribution of S-metolachlor concentrations over France (with a spatial correlation of 0.79). The comparison to measurements was however limited as the measurements do not cover all the periods of interest. For folpet, the high detection limit (around 0.6 ng/m³) makes comparison difficult at the national scale (the simulated and measured concentrations are below this limit for many stations). Nevertheless, the model manages to reproduce the order of magnitude of the concentrations of folpet measured in the PACA region.

Although this method has not been applied to pendimethalin and tebuconazole (used in many types of crops which complicates the determination of the spatio-temporal distribution of applications), the project shows that the regional modeling with CHIMERE of atmospheric concentrations is possible and could be extended to compounds other than S-metolachlor and folpet (including pendimethalin and tebuconazole). The study of the exposure of the general population could then be approached, by completing our approach by, on the one hand, the expression of the concentrations currently calculated in relevant quantities for the exposure (gas and particulate phases, calculated concentrations at the good spatio-temporal scale) and on the other hand, by identifying and describing the routes of exposure (inhalation, cutaneous contact) including the time-space budget of the exposed persons.

Operational outputs for decision-makers, possible applications

With a simulation tool for the impact of the use of plant protection products on air quality at regional and national scales, the COPP'R project responds to one of the priorities identified in the Ecophyto II plan relating to the acquisition of knowledge on the air compartment. This tool complements national monitoring of plant protection products in ambient air. Indeed, if this monitoring provides data allowing the evaluation of the proposed model, the modeling approach can help in return to the interpretation of the observations and supplement the local and periodic measured data. In addition to developments to be pursued in the model, it should however be noted the need to have access to relatively precise information on practices to limit the uncertainties of the simulations. Once these steps are completed, the proposed model can be deployed to contribute to the assessment of the exposure of the general population to plant protection products in the atmosphere, to support the definition of the spatio-temporal monitoring strategy, or to assess the relevance of measures to reduce the use of plant protection products before their implementation or their effectiveness following their implementation.

Recommendations

Based on the results of this study, the following procedure is recommended to improve the simulation of the atmospheric concentrations of pesticides due to volatilization:

- 1. Improve spatio-temporal pesticide application**
 - **Use a database of the spatialized usage of pesticides.** In France, the BNVD-S database based on the sales of pesticides provides the most complete source of information to this date. This tool is indispensable when we are looking to spatialize the behaviour of pesticides in the environment, such as their emission into the atmosphere as in this study. This tool can be deployed over several years in order to continue the modeling work for more recent years. However, another issue is that pesticide may be distributed over agricultural areas where the pesticide is not applied in reality, in relation to the hypothesis that has to be made to identify potentially treated crops leading thus to uncertainties and requiring a re-evaluation of the surface onto which pesticides are applied to conserve realistic doses and locations. This re-evaluation may not be straightforward because of the range of potential application doses (e.g., estimated to be from 1 to 2.5 kg/ha for S-metolachlor and from 0.225 to 1.5 kg/ha for folpet).
 - **Estimate application periods as precisely as possible.** In our case, for the Modelling exercise, application periods specific to the PACA region were

used and were refined according to wind velocities and precipitations. However, it appears that more refined application periods may be necessary and that the application periods may vary significantly from one region to another. Enquiries with farmers could provide precise information but may be difficult to obtain at the scale of a region or a country. One possible option could be to use parameterizations on plant growth or fungi/insect appearance as a function of meteorological data to constrain probable application periods. For example for the case fungicides applied to treat Mildew on the grapevine, the methodologies of Calonnec et al. (2008), Gonzalez-Fernandez et al. (2019), or Lagomarsino Oneto et al. (2020) could be used.

2. Improve pesticide emission calculation

- **The volatilization process of pesticides from the treated surface** (soil or plant) depends on several factors, related to the properties of the substances (which may be uncertain), to the application techniques but also the surface conditions (van den Berg et al., 1999; Schneider et al., 2013; Taylor et al., 2020). Concerning applications on bare soil, as is the case with S-metolachlor, the temperature of the soil surface can follow a very marked diurnal cycle, with maximums of the order of 50°C under certain conditions. In general, models calculating the energy balance of soil surfaces manage to describe these temperature variations at the plot scale relatively well (Luo et al., 1992; Grant et al., 1995; Garcia et al., 2011). The water status of the soil is more complex to describe in conditions of strong drying of the soil (Schneider and Goss, 2012), which may be the case at the surface (yet these conditions may be favourable to the adsorption of compounds on the soil and thus limit, at least punctually, volatilization). A challenge is to describe these surface conditions for the landscape element within the mesh that is going to be concerned, in this case, an agricultural plot. Another driver of volatilization is the factors governing the adsorption of compounds on the soil organic matter, which depend on the adsorption coefficients (highly variable) and the organic content of the soil. However, having access to this data on the landscape elements of interest within the grid cell is also complicated. Similar questions on surface conditions may also arise concerning applications on plant cover (leaf temperature and wetness). Additional challenges consist in dealing with the effect of formulation on the compound behaviour: for example, Lichiheb et al. (2016) demonstrated that the formulation the penetration of the compound with the leaf.
- **For each pesticide, compare the modeled emission fluxes to multiple flux measurements carried out under different conditions.** Doing this could be used to evaluate the model performance in simulating the pesticide volatilization and (if necessary) to constrain some parameters of the model for the studied compounds that may be very uncertain (such as Koc, DT50-soil, or Henry's law constant) or to integrate the difficulties to simulate properly physicochemical variables close to the interface. As shown by the comparison of emissions between CHIMERE and Volt'Air, it may be important to validate the capacity of the model to reproduce not only the short-term but also the long-term evolution of emissions as specific phenomena may intervene. However, it has to be highlighted that such long-term datasets are not available up to now. Even in the short term period, in addition to the variability of the volatilization fluxes under various pedoclimatic

conditions as discussed by Prueger et al. (2017), the determination of volatilization fluxes are also uncertain (Loubet et al., 2010; Yates et al., 2016; Alfieri et al., 2017). Under these conditions, calibration of the models may be challenging.

- 3. Compare the results of the model with measurements in terms of concentrations in the air.** The validation of the model by comparing to measurements is a necessary step to evaluate the model performance and the quality of the results. In France, 80 pesticides were measured at 50 sites during a national campaign from June 2018 to June 2019 (Marlière et al., 2019). This campaign provides a unique data set of atmospheric concentrations of pesticides that could be used to evaluate the model. This comparison was not carried out in our study as only the years 2014 and 2015 were available in the BNVD-S database for years (at the time of the study). However, the comparison to measurements is challenging as measurements of pesticides may be local (depending on the representativeness of the station compared to the background contamination), sporadic or missing and concentrations may be below the quantification limit (specific of the compound and the analytical method).

As this methodology only accounts for the contribution due to volatilization (due to the expected short lifetime of drift droplets in the atmosphere compared to the coarse resolution of the model), it may be necessary to simulate with separate methods the contribution of the drift to pesticide concentrations for studies on the exposition of residents close to agricultural fields. The local dispersion model could be applied for this purpose (Costanzini et al., 2018). Even for local studies, accounting for volatilization may be necessary. Exposure to pesticide droplets can result in exposure to very high instantaneous concentrations of pesticides. On the contrary, pesticide volatilization may result in exposure to small but ubiquitous concentrations.



Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

**Appel PRIMEQUAL « Agriculture et qualité de l'air :
évaluation, impacts, gestion et décisions »**

Rapport final V3 [Quivet]

Date de la version du rapport : 19/11/2021

Coordinateur du projet :

Quivet Etienne

Laboratoire de Chimie de l'Environnement (UMR 7376 Aix-Marseille Université / CNRS)

case 29 - Saint Charles - 3 Place Victor Hugo - 13003 Marseille

E-mail : etienne.quivet@univ-amu.fr

Action pilotée par les Ministères chargé du développement durable (MTE), de l'agriculture (MAA), de la santé (MSS), et de la recherche (MESRI), avec l'appui financier de l'Office Français pour la Biodiversité (OFB) via les crédits issus de la redevance pour pollutions diffuses attribués au plan Écophyto II+, et en partenariat avec l'Agence de la transition écologique (ADEME) au titre de la co-animation du programme PRIMEQUAL.

Contexte général et enjeux scientifiques et techniques

La contamination de l'air par les produits phytopharmaceutiques est avérée, comme en témoignent la littérature ainsi que les résultats des différentes campagnes de mesures menées depuis près de 15 ans par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Cette contamination est source d'impacts sanitaires et environnementaux. La contribution de l'activité agricole à la présence de produits phytopharmaceutiques dans l'air ne fait aucun doute. Le niveau de contamination dépend d'un ensemble de processus allant des émissions (pendant le traitement et en post application) jusqu'aux puits atmosphériques (dégradation chimique, dépôts) en passant par le transport atmosphérique. Les concentrations observées sont donc variables selon :

- 1) la distance par rapport à la source,
- 2) les produits utilisés (et donc les cultures et les pratiques agricoles associées) qui présentent des potentiels d'émission et de persistance atmosphérique variables,
- 3) l'usage sur le territoire étudié.

L'absence d'outil de modélisation intégrant ces processus à des échelles spatio-temporelles adéquates rend difficile l'interprétation des observations de terrain des AASQA et encore plus la simulation de la contamination atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques et donc l'exposition des populations par la voie atmosphérique. Il est également complexe d'évaluer la pertinence des mesures de réduction des utilisations des produits phytopharmaceutiques avant leur mise en œuvre ou d'optimiser l'échantillonnage pour la surveillance de l'exposition des populations. Pourtant, chacun des processus cités fait l'objet de travaux de recherche par différents organismes de recherche ce qui permet d'initier des travaux de modélisation intégrant ces différents maillons. Le projet COPP'R vise donc à intégrer les connaissances sur le devenir des produits phytopharmaceutiques dans l'atmosphère dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE largement utilisé et reconnu pour les autres polluants atmosphériques. Dans le cadre du projet, l'outil de modélisation adapté est testé en situation pour la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA), région dont l'activité agricole est variée, ce qui permet d'étudier différentes situations de contamination atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques.

Objectifs généraux du projet

PROGRAMME SCIENTIFIQUE ET STRUCTURATION DU PROJET

Le projet COPP'R repose sur l'insertion dans le modèle de chimie-transport CHIMERE (co-développé par l'IPSL et l'INERIS et simulant près d'une centaine d'espèces chimiques gazeuses et aérosols y compris ceux surveillés au quotidien mais aussi l'ammoniac issu des activités agricoles) de modules spécifiques aux produits phytopharmaceutiques à savoir l'émission et les transformations chimiques notamment, modules décrivant chacun des processus influençant les concentrations atmosphériques de produits phytopharmaceutiques à une échelle régionale/nationale. Dans un contexte également agricole, CHIMERE avait fait l'objet d'un couplage avec la version ammoniac du modèle d'émission Volt'Air afin de simuler l'impact des émissions d'ammoniac par volatilisation liées aux activités agricoles sur la formation d'aérosols inorganiques (Hamaoui et al., 2014).

Les objectifs initiaux du projet COPP'R étaient donc de :

- **Simuler la contamination de l'atmosphère par les produits phytopharmaceutiques** en lien avec les pratiques agricoles à une échelle régionale et en déterminer les conséquences en termes d'exposition des populations,
- **Interpréter les données ponctuelles** issues des campagnes de mesures des AASQA,
- **Aider à optimiser le protocole d'échantillonnage** des AASQA.

CHOIX DES SUBSTANCES ACTIVES

Dans le cadre de ce projet, 4 substances actives ont été sélectionnées en fonction :

- des résultats de mesures issues de l'Observatoire Régional de Pesticides dans l'air (ORP PACA Corse) des dernières années (2012-2017) ;

- des données des ventes des produits phytopharmaceutiques : étude de la Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés (BNVD), alimentée par les déclarations des bilans annuels de ventes par les distributeurs aux agences et offices de l'eau ;

- du travail récent de l'ANSES (Proposition de modalités pour une surveillance des pesticides dans l'air ambiant, septembre 2017) qui a permis d'établir une liste de substances actives « hautement prioritaires » et « prioritaires » pour la surveillance nationale en métropole, dite liste socle.

Le choix final s'est porté sur deux herbicides : la **pendiméthaline** et le **S-métolachlore**, et deux fongicides : le **folpel** et le **tébuconazole**. Une description des usages de ces 4 substances actives en région PACA est détaillée dans le paragraphe « Inventaires des usages de produits phytopharmaceutiques et des pratiques agricoles en région PACA ». Suite à ces informations recueillies sur la région PACA, deux substances actives, le **S-métolachlore** et le **folpel**, ont in fine fait l'objet d'une simulation avec le modèle CHIMERE dans le cadre de ce projet, les deux autres substances étant plus complexes à étudier avec le modèle de par leur utilisation sur une diversité de cultures, contrairement au S-métolachlore et au folpel qui sont majoritairement utilisés sur maïs et vigne respectivement.

CHOIX DE LA ZONE D'ETUDE

La région de test est la région Provence Alpes Côte d'Azur (PACA). Cette région présente en effet différents avantages : i) une activité agricole variée permettant d'envisager différentes situations de contamination atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques, ii) un observatoire régional de pesticides (ORP PACA) permettant de disposer d'une base de données antérieure au projet (de 2012 à 2017) sur plusieurs sites de la région, iii) une zone d'investigation en partie utilisée lors de la campagne nationale ESCOMPTE « Expérience sur site pour contraindre les modèles de pollution atmosphérique et de transport d'émissions » qui a notamment réuni dans la région des chercheurs pour effectuer des mesures de la pollution atmosphérique afin de récolter des données servant de référence pour le développement et l'amélioration des modèles de prévision de la qualité de l'air, notamment le modèle CHIMERE.

Quelques éléments de méthodologie (et difficultés éventuelles rencontrées)

Le projet COPP'R a permis le développement d'une méthode pour simuler les concentrations atmosphériques de pesticides et son implémentation dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE (co-développé par l'IPSL et l'INERIS et simulant près d'une centaine d'espèces chimiques gazeuses et aérosols y compris ceux surveillés au quotidien mais aussi l'ammoniac issu des activités agricoles). Cette méthode est basée sur un module permettant de simuler la volatilisation des pesticides soit à partir du sol, soit à partir de la couche de pesticides recouvrant la plante. Après leur volatilisation, le transport, la dégradation chimique, le partage gaz-particules et le dépôt des pesticides sont simulés. Cette méthode repose sur la capacité de spatialiser et de temporaliser les applications de pesticides :

- Les enquêtes sur les pratiques agricoles réalisées sur la région PACA ont permis de renseigner le niveau d'utilisation de 4 composés pré-sélectionnés en termes de cultures concernés (S-métolachlore, folpel, tébuconazole et pendiméthaline), avec le type de matériel utilisé, les pratiques d'utilisation sur les principales cultures de la région, les fenêtres d'application et les principales formulations commerciales utilisées.
- L'utilisation de la Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés spatialisée (BNVD-S) a été un atout important pour le projet car elle a permis l'accès à des données spatialisées des usages en termes de quantités, données ensuite post-traitées pour les besoins du projet. Par ailleurs, ces données ont également fourni des informations cruciales sur les usages en zones limitrophes de la zone de simulation. Cela a permis de considérer et de mieux prendre en compte les conditions aux limites.

Résultats obtenus

Les concentrations de deux pesticides ont été simulées sur la France avec un focus sur la région PACA : le S-métolachlore, un herbicide utilisé principalement sur les grandes cultures à un stade précoce de la croissance de la plante et le folpel, un fongicide utilisé principalement pour traiter le mildiou dans les vignobles. Ces deux composés ont été choisis parce qu'ils font partie des pesticides fréquemment détectés en région PACA, parce qu'ils sont majoritairement utilisés sur un type de cultures (permettant ainsi de simplifier les hypothèses sur les usages) et parce qu'ils sont représentatifs de deux types d'émissions : la volatilisation à partir du sol nu dans le cas du S-métolachlore et la volatilisation à partir de la couche de pesticides recouvrant les plantes dans le cas du folpel. Les émissions simulées par CHIMERE ont été comparées aux émissions simulées par le modèle Volt'Air. Les concentrations simulées ont été comparées aux mesures.

La comparaison des émissions calculées par CHIMERE et par Volt'Air a été menée en deux temps : 1) sur un scénario expérimental dans le cas du S-métolachlore et 2) sur la région PACA pour les deux composés. Ces analyses montrent un relatif bon accord entre les deux modèles avec toutefois des incertitudes, notamment pour l'évolution des émissions à long terme (semaines suivant la période d'application). La comparaison des émissions montre que le calcul des émissions de pesticides peut être incertain (notamment pour l'évolution des émissions à long terme). Néanmoins, la

comparaison des premiers résultats du modèle aux mesures de concentrations dans l'atmosphère semble indiquer que le modèle est capable de reproduire l'ordre de grandeur des concentrations dans l'air et peut même capturer la distribution spatiale des concentrations de S-métolachlore sur la France avec une corrélation spatiale (corrélation entre les moyennes temporelles des concentrations mesurées et modélisée sur les mêmes périodes de mesures) de 0,79 (R). La comparaison avec les mesures est cependant limitée car les mesures ne couvrent pas toute la période d'intérêt. Le modèle arrive à reproduire les concentrations. Pour le folpel, la limite de détection élevée (autour de 0,6 ng/m³) rend difficile la comparaison à l'échelle de la France (les concentrations simulées et mesurées sont en dessous de cette limite pour de nombreuses stations). Le modèle parvient néanmoins à reproduire l'ordre de grandeur des concentrations de folpel mesurées sur la région PACA.

Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation

Sorties opérationnelles pour décideurs, applications éventuelles

En proposant un outil de simulation de l'impact de l'utilisation des produits phytopharmaceutique sur la qualité de l'air à des échelles régionales et nationales, le projet COPP'R répond à une des priorités identifiées dans le plan Ecophyto II portant sur l'acquisition de connaissances sur le compartiment aérien. Cet outil apporte une complémentarité à la surveillance nationale des produits phytosanitaires dans l'air ambiant. En effet, si cette surveillance fournit des données permettant l'évaluation du modèle proposé, l'approche de modélisation peut aider en retour à l'interprétation des observations et compléter les données obtenues qui sont par construction locales et ponctuelles. Outre certains développements à poursuivre dans le modèle, il faut toutefois noter la nécessité d'avoir accès à une information relativement précise sur les pratiques afin de limiter les incertitudes des simulations. Une fois ces étapes franchies, le modèle proposé pourra être déployé pour contribuer à l'évaluation de l'exposition de la population générale aux produits phytosanitaires présents dans l'atmosphère, pour appuyer la définition de la stratégie spatio-temporelle de la surveillance ou évaluer la pertinence de mesures de réduction des utilisations des produits phytosanitaires avant leur mise en place ou leur efficacité suite à leur mise en place.

Recommandations

Sur la base des résultats du projet, les différents points suivants ont été identifiés pour améliorer la simulation des concentrations atmosphériques de pesticides en lien avec leur volatilisation depuis la surface traitée :

1. Améliorer la répartition spatio-temporelle des applications de pesticides :
 - Utiliser une base de données de l'utilisation spatialisée des pesticides.
 - Estimer les périodes d'application le plus précisément possible.
2. Améliorer le calcul des émissions de pesticides :
 - Améliorer la représentation des conditions de surface.
 - Pour chaque pesticide, comparer les flux d'émission modélisés à de multiples mesures de flux effectuées dans des conditions différentes.
3. Comparer les résultats du modèle en termes de concentrations dans l'air avec les mesures.

Partenariats mis en place, projetés, envisagés

Le projet COPP'R a permis d'associer les compétences scientifiques et techniques de 6 partenaires, notamment autour d'axe :

- en **agro-équipements** pour les matériels utilisés et les pratiques d'utilisation (Irstea, CRA Occitanie maintenant INRAE),
- **agronomique** en ce qui concerne les pratiques de protection des cultures (Irstea, CRA Occitanie, INRA maintenant INRAE),
- **chimique** pour le devenir atmosphérique des composés (LCE),
- **biophysique** en ce qui concerne les échanges sol/végétation/atmosphère (INRA maintenant INRAE)
- de **modélisation** (INERIS et INRA maintenant INRAE),
- de **météorologie** (AtmoSud, LCE).

Des partenariats locaux (S. Vannier, CRA Vaucluse) pour la connaissance des usages de pesticides en région PACA, et nationaux (L. Malherbe et C. Lescot, INERIS ; P. Martin, INRAE/AgroParisTech ; C. Barbu, R. Ballot, INRAE ; T. Pomeon, ODR/INRAE) pour la mise à disposition des données de spatialisation des ventes de pesticides, ont permis la bonne avancée du projet. Le projet COPP'R a également bénéficié des données de caractéristiques de sol issues du projet « Réalisation de cadastres dynamiques des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée aux échelles régionale et nationale) (projet Ademe cadastre NH₃, 2014 ; Ramanantenasoa et al. 2018) (S. Générmont, INRAE ; J.M. Gilliot, AgroParisTech/INRAE).

Nous les remercions pour leur contribution au projet, leur apport a été précieux.

Pour en savoir plus (quelques références)

F. Couvidat, C. Bedos, N. Gagnaire, M. Carra, B. Ruelle, P. Martin, L. Alletto, A. Armengaud, E. Quivet. 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. *J. Hazard. Mater.* (ISSN: 1873-3336), 424, 127497, 2022. (IF 10.59)

Liste des opérations de valorisations issues du contrat (articles de valorisation, participation à des colloques, enseignement et formation, communication, expertises...)

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES PARUES

C. Mattei, H. Wortham, E. Quivet. Heterogeneous atmospheric degradation of pesticides by ozone: influence of relative humidity and particle type. *Sci. Total Environ.* (ISSN: 0048-9697), 625, 1544-1553, 2018. (IF 7.96)

C. Mattei, H. Wortham, E. Quivet. Heterogeneous degradation of pesticides by OH radicals in the atmosphere: influence of humidity and particle type on the kinetics. *Sci. Total Environ.* (ISSN: 0048-9697), 664, 1084-1094, 2019. (IF 7.96)

C. Mattei, J. Dupont, H. Wortham, E. Quivet. Influence of pesticide concentration on their heterogeneous atmospheric degradation by ozone. *Chemosphere* (ISSN: 0045-6535), 228, 75-82, 2019. (IF 7.09)

C. Mattei, H. Wortham, E. Quivet. Heterogeneous atmospheric degradation of Current-Use Pesticides by nitrate radicals. *Atmos. Environ.* (ISSN: 1352-2310), 211, 170-180, 2019. (IF 4.80)

F. Couvidat, C. Bedos, N. Gagnaire, M. Carra, B. Ruelle, P. Martin, L. Alletto, A. Armengaud, E. Quivet. 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. *J. Hazard. Mater.* (ISSN: 1873-3336), 424, 127497, 2022. (IF 10.59)

PARTICIPATION A DES CONFERENCES

Conférences internationales

C. Mattei, E. Quivet, H. Wortham. Degradation of pesticides adsorbed on atmospheric particles: Influence of humidity on the reaction with OH radicals. *16th Symposium on Pesticide Chemistry*, York (UK), 30 August – 1 September 2017. (best platform presentation sponsored by Enviresearch)

C. Mattei, E. Quivet, H. Wortham. Heterogeneous reactivity of pesticides in the atmosphere: contribution of the different oxidants. *10th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment - 16th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides - 9th MGPR International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries*, Bologna (Italy), 12-14 September 2018. (best young oral presentation sponsored by GRIFA)

Conférences nationales

C. Bedos, N. Gagnaire, M. Carra, B. Ruelle, L. Alletto, F. Couvidat, S. Vannier, A. Armengaud, E. Quivet. COPP'R : modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale. *Colloque « Agriculture et Qualité de l'Air »*, Paris (France), 21-22 March 2019.

Présentation aux ASQAA dans le cadre des programme LCSQA

F. Couvidat. Modélisation régionale des concentrations de pesticides dans l'air, 2020.

F. Couvidat. Modélisation des Pesticides dans CHIMERE : présentation des verrous d'utilisation, 2021

THÈSES

C. Mattei. Réactivité hétérogène de pesticides adsorbés sur des particules modèles : influence des paramètres environnementaux sur les cinétiques. *Ph.D. thesis in environmental sciences: chemistry*. Aix-Marseille University (2019AIXM0181), 2019.

Supervision : E. Quivet, H. Wortham - Financement : bourse ADEME-Région

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

ENSEIGNEMENT / FORMATION

Enseignements/formations dispensés

E. Quivet. Analyse de contaminants : Pesticides. Licence Professionnelle « Méthodes et Techniques d'Analyses Chimiques et Biologiques », IUT Aix-Marseille Université

Résumés

Résumé court

Le projet COPP'R a permis le développement d'une méthode pour simuler les concentrations atmosphériques de pesticides et son implémentation dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE. Les concentrations de deux pesticides ont été simulées sur la France avec un focus sur la région PACA : le S-métolachlore, un herbicide utilisé principalement sur les cultures végétales à un stade précoce de la croissance de la plante, et le folpel, un fongicide utilisé principalement pour traiter le mildiou dans les vignobles.

Afin d'améliorer la simulation des concentrations atmosphériques de pesticides en lien avec leur volatilisation depuis la surface traitée, il sera nécessaire (i) d'améliorer la répartition spatio-temporelle des applications de pesticides – en utilisant une base de données de l'utilisation spatialisée des pesticides et en estimant les périodes d'application le plus précisément possible, (ii) d'améliorer le calcul des émissions de pesticides – en améliorant la représentation des conditions de surface et en comparant, pour chaque pesticide, les flux d'émission modélisés à de multiples mesures de flux effectuées dans des conditions différentes, et (iii) de comparer les résultats du modèle en termes de concentrations dans l'air avec les mesures.

Résumé long

• Contexte général et enjeux scientifiques et techniques

La contamination de l'air par les produits phytopharmaceutiques est avérée, comme en témoignent la littérature ainsi que les résultats des différentes campagnes de mesures menées depuis près de 15 ans par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Cette contamination est source d'impacts sanitaires et environnementaux. La contribution de l'activité agricole à la présence de produits phytopharmaceutiques (PPP) dans l'air ne fait aucun doute. Le niveau de contamination dépend d'un ensemble de processus allant des émissions (pendant le traitement et en post application) jusqu'aux puits atmosphériques (dégradation chimique, dépôts) en passant par le transport atmosphérique. Les concentrations observées sont donc variables selon 1) la distance par rapport à la source, 2) les produits utilisés (et donc les cultures et les pratiques agricoles associées) qui présentent des potentiels d'émission et de persistance atmosphérique variables, et 3) l'usage sur le territoire étudié.

L'absence d'outil de modélisation intégrant ces processus à des échelles spatio-temporelles adéquates rend difficile l'interprétation des observations de terrain des AASQA et encore plus de la simulation de la contamination atmosphérique par les PPP et donc l'exposition des populations par la voie atmosphérique. Il est également complexe d'évaluer la pertinence des mesures de réduction des utilisations des PPP avant leur mise en œuvre ou d'optimiser l'échantillonnage pour la surveillance de l'exposition des populations. Pourtant, chacun des processus cités fait l'objet de travaux de recherche par différents organismes de recherche ce qui permet d'initier des travaux de modélisation intégrant ces différents maillons. Le projet COPP'R vise donc à intégrer les connaissances sur le devenir des PPP dans l'atmosphère dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE. Dans le cadre du projet, l'outil de modélisation

adapté est testé en situation pour la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA), région dont l'activité agricole est variée, ce qui permet d'étudier différentes situations de contamination atmosphérique par les PPP.

• Objectifs

Les objectifs initiaux du projet COPP'R étaient de :

- Simuler la contamination de l'atmosphère par les PPP en lien avec les pratiques agricoles à une échelle régionale et en déterminer les conséquences en termes d'exposition des populations,
- Interpréter les données ponctuelles issues des campagnes de mesures des AASQA,
- Aider à optimiser le protocole d'échantillonnage des AASQA

• Méthodologie

Le projet a permis le développement d'une méthode pour simuler les concentrations atmosphériques de PPP et son implémentation dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE. Cette méthode est basée sur un module permettant de simuler la volatilisation des pesticides soit à partir du sol, soit à partir des plantes. Après leur volatilisation, le transport, la dégradation chimique, le partage gaz-particules et le dépôt des pesticides sont simulés. Cette méthode repose sur la capacité de spatialiser et de temporaliser les applications de PPP :

- Les enquêtes sur les pratiques agricoles réalisées sur la région PACA ont permis de renseigner le niveau d'utilisation de 4 composés pré-sélectionnés en termes de cultures concernées (S-métolachlore, folpel, tébuconazole et pendiméthaline), avec le type de matériel utilisé, les pratiques d'utilisation sur les principales cultures de la région, les fenêtres d'application et les principales formulations commerciales utilisées.
- L'utilisation de la Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés spatialisée (BNVD-S) a été un atout important pour le projet car elle a permis l'accès à des données spatialisées des usages en termes de quantités, données ensuite post-traitées pour les besoins du projet. Par ailleurs, ces données ont fourni des informations cruciales sur les usages en zones limitrophes de la zone de simulation. Cela a permis de considérer et de mieux prendre en compte les conditions aux limites.

• Principaux résultats obtenus

Les concentrations de deux pesticides ont été simulées sur la France avec un focus sur la région PACA : le S-métolachlore, un herbicide utilisé principalement sur les grandes cultures à un stade précoce de la croissance de la plante et le folpel, un fongicide utilisé principalement pour traiter le mildiou dans les vignobles. Ces deux composés ont été choisis parce qu'ils font partie des pesticides fréquemment détectés en région PACA, parce qu'ils sont majoritairement utilisés sur un type de cultures et parce qu'ils sont représentatifs de deux types d'émissions : la volatilisation à partir du sol nu dans le cas du S-métolachlore et la volatilisation à partir de la couche des plantes dans le cas du folpel. Les émissions simulées par CHIMERE ont été comparées aux émissions simulées par le modèle Volt'Air. Les concentrations

simulées dans l'atmosphère ont été comparées aux mesures obtenues par les AASQA.

La comparaison des émissions calculées par CHIMERE et par Volt'Air a été menée en deux temps : 1) sur un scénario expérimental dans le cas du S-métolachlore et 2) sur la région PACA pour les deux composés. Ces analyses montrent un relatif bon accord entre les deux modèles avec toutefois des incertitudes, notamment pour l'évolution des émissions à long terme (semaines suivant la période d'application). La comparaison des émissions montre que le calcul des émissions de pesticides peut être incertain (notamment pour l'évolution des émissions à long terme). Néanmoins, la comparaison des premiers résultats du modèle aux mesures de concentrations dans l'atmosphère semble indiquer que le modèle est capable de reproduire l'ordre de grandeur des concentrations dans l'air et peut même capturer la distribution spatiale des concentrations de S-métolachlore sur la France avec une corrélation spatiale (corrélation entre les moyennes temporelles des concentrations mesurées et modélisées sur les mêmes périodes que les mesures) de 0,79 (R). La comparaison avec les mesures est cependant limitée car les mesures ne couvrent pas toute la période d'intérêt. Le modèle arrive à reproduire les concentrations. Pour le folpel, la limite de détection élevée (autour de 0,6 ng/m³) rend difficile la comparaison à l'échelle de la France (les concentrations simulées et mesurées sont en dessous de cette limite pour de nombreuses stations). Le modèle parvient néanmoins à reproduire l'ordre de grandeur des concentrations de folpel mesurées sur la région PACA.

• **Sorties opérationnelles pour décideurs, applications éventuelles**

En proposant un outil de simulation de l'impact de l'utilisation des produits phytopharmaceutique sur la qualité de l'air à des échelles régionales et nationales, le projet COPP'R répond à une des priorités identifiées dans le plan Ecophyto II portant sur l'acquisition de connaissances sur le compartiment aérien. Cet outil apporte une complémentarité à la surveillance nationale des produits phytosanitaires dans l'air ambiant. En effet, si cette surveillance fournit des données permettant l'évaluation du modèle proposé, l'approche de modélisation peut aider en retour à l'interprétation des observations et compléter les données obtenues qui sont par construction locales et ponctuelles. Outre certains développements à poursuivre dans le modèle, il faut toutefois noter la nécessité d'avoir accès à une information relativement précise sur les pratiques afin de limiter les incertitudes des simulations. Une fois ces étapes franchies, le modèle proposé pourra être déployé pour contribuer à l'évaluation de l'exposition de la population générale aux produits phytosanitaires présents dans l'atmosphère, pour appuyer la définition de la stratégie spatio-temporelle de la surveillance ou évaluer la pertinence de mesures de réduction des utilisations des produits phytosanitaires avant leur mise en place ou leur efficacité suite à leur mise en place.

• **Recommandations**

Sur la base des résultats du projet, les différents points suivants ont été identifiés pour améliorer la simulation des concentrations atmosphériques de pesticides en lien avec leur volatilisation depuis la surface traitée :

1. Améliorer la répartition spatio-temporelle des applications de pesticides :
 - Utiliser une base de données de l'utilisation spatialisée des pesticides.
 - Estimer les périodes d'application le plus précisément possible.

2. Améliorer le calcul des émissions de pesticides :
 - Améliorer la représentation des conditions de surface.
 - Pour chaque pesticide, comparer les flux d'émission modélisés à de multiples mesures de flux effectuées dans des conditions différentes.
3. Comparer les résultats du modèle en termes de concentrations dans l'air avec les mesures.

Mots-clés

Modélisation, CHIMERE, pesticides, S-métolachlore, folpel

Abstracts

Concise abstract

The COPP'R project has allowed the development of a method to simulate the atmospheric concentrations of pesticides and its implementation in the CHIMERE air quality model. The concentrations of two pesticides were simulated over France with a focus on the PACA region: S-metolachlor, a herbicide used mainly on vegetable crops at an early stage of plant growth, and folpet, a fungicide used mainly to treat mildew in vineyards.

In order to improve the simulation of pesticide air concentrations in relation to their volatilization from the treated surface, it will be necessary to (i) improve the spatio-temporal distribution of pesticide applications - using a spatialized pesticide use database and estimating the application periods as accurately as possible, (ii) improve the calculation of pesticide emissions - by improving the representation of surface conditions and by comparing, for each pesticide, modeled emission fluxes to multiple flux measurements made under different conditions, and (iii) compare model results in terms of air concentrations with measurements.

Abstract

• **General context and scientific and technical issues**

The contamination of the atmosphere by plant protection products is proven, as evidenced by the literature as well as the results of the various measurement campaigns carried out for nearly 15 years by the Associations certified for monitoring the quality of the air (AASQA). This contamination is a source of health and environmental impacts. Agricultural activities contribute undoubtedly to the presence of plant protection products in the air. The contamination levels depend on several processes ranging from emissions (during treatment and post-application) to atmospheric sinks (chemical degradation, deposition) through atmospheric transport.

The measured concentrations, therefore, vary according to the distance from the source, the products used (and therefore the crops and associated agricultural practices) which have variable emission potential and atmospheric persistence, and the use in the studied area.

The lack of a modeling tool integrating these processes at appropriate spatio-temporal scales makes it difficult to interpret field AASQA observations and even more to simulate atmospheric contamination by plant protection products and therefore the population exposure via the atmosphere. It is also complex to assess the relevance of measures to reduce the use of plant protection products before their implementation or to optimize sampling for monitoring the population exposure. However, each of the processes mentioned is the subject of research work by different research teams, which makes it possible to initiate modeling work integrating these different links. Therefore, the COPP'R project aims to integrate knowledge on the fate of plant protection products in the atmosphere in the CHIMERE air quality model widely used and recognized for the simulation of the main atmospheric pollutants (ozone, nitrogen dioxide, particles). As part of the project, the modeling tool is adapted and tested for the Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) region which has varied agricultural activities

• **General objectives of the project**

The initial objectives of the COPP'R project were to:

- Simulate the contamination of the atmosphere by plant protection products concerning agricultural practices at a regional scale and determine the consequences on population exposure,
- Interpret data collected during AASQA measurement campaigns,
- Help to optimize the AASQA sampling protocol.

• **Methodology**

The COPP'R project enabled the development of a method to simulate atmospheric concentrations of pesticides and its implementation in the CHIMERE air quality model (co-developed by IPSL and INERIS and simulating near around a hundred gaseous chemical species and aerosols including those daily monitored but also ammonia from agricultural activities). This method is based on a module making it possible to simulate the volatilization of pesticides either from the soil or from the layer of pesticides covering the plant. After their volatilization, transport, chemical degradation, gas-particle partitioning, and deposition of pesticides are simulated. This method is based on the ability to spatialize and temporalize the applications of pesticides:

- The surveys on agricultural practices carried out in the PACA region made it possible to find out the level of use of 4 pre-selected compounds in terms of the crops (S-metolachlor, folpet, tebuconazole, and pendimethalin), with the type of material used, the use practices on these crops, the application periods, and the main commercial formulations used.
- The use of the Spatialized National Data Bank of Sales made by Distributors of plant protection products (BNVD-S) was an important asset for the project because it allowed access to spatialized data of uses in terms of quantities, data then post-processed for the needs of the project. In addition, these data also provided crucial information on uses in areas bordering the simulation area. This made it possible to consider and better take into account the boundary conditions.

• **Main results achieved**

Concentrations of two pesticides were simulated in France with a focus on the PACA region: S-metolachlor, a herbicide used mainly on crops at an early stage of plant growth and folpet a fungicide used mainly to treat the mildew in vineyards. The two compounds were selected because they are among the pesticides frequently detected in the PACA region, because they are mostly used on one type of crops and because they are representative of two types of emissions: volatilization from the bare soil in the case of S-metolachlor and volatilization from the layer of pesticides covering plants. Emissions simulated by CHIMERE were compared to the emissions simulated by the Volt'Air model. The simulated concentrations are compared to AASQA measurements.

The comparison of the emissions calculated by CHIMERE and by Volt'Air was carried out in two steps: 1) on an experimental scenario in the case of S-metolachlor and 2) in the PACA region for both studied compounds. These analyzes show a relatively good agreement between the two models with uncertainties, in particular for the evolution of long-term emissions (weeks following the application period). Nonetheless, the comparison of the first model results to measurements seems to

indicate that the model can reproduce the order of magnitude of concentrations and can even capture the spatial distribution of S-metolachlor concentrations over France (with a spatial correlation of 0.79). The comparison to measurements was however limited as the measurements do not cover all the periods of interest. For folpet, the high detection limit (around 0.6 ng/m³) makes comparison difficult at the national scale (the simulated and measured concentrations are below this limit for many stations). Nevertheless, the model manages to reproduce the order of magnitude of the concentrations of folpet measured in the PACA region.

Although this method has not been applied to pendimethalin and tebuconazole (used in many types of crops which complicates the determination of the spatio-temporal distribution of applications), the project shows that the regional modeling with CHIMERE of atmospheric concentrations is possible and could be extended to compounds other than S-metolachlor and folpet (including pendimethalin and tebuconazole).

• **Operational outputs for decision-makers, possible applications**

With a simulation tool for the impact of the use of plant protection products on air quality at regional and national scales, the COPP'R project responds to one of the priorities identified in the Ecophyto II plan relating to the acquisition of knowledge on the air compartment. This tool complements national monitoring of plant protection products in ambient air. Indeed, if this monitoring provides data allowing the evaluation of the proposed model, the modeling approach can help in return to the interpretation of the observations and supplement the local and periodic measured data. In addition to developments to be pursued in the model, it should however be noted the need to have access to relatively precise information on practices to limit the uncertainties of the simulations. Once these steps are completed, the proposed model can be deployed to contribute to the assessment of the exposure of the general population to plant protection products in the atmosphere, to support the definition of the spatio-temporal monitoring strategy, or to assess the relevance of measures to reduce the use of plant protection products before their implementation or their effectiveness following their implementation.

• **Recommendations**

Based on the results of this study, the following procedure is recommended to improve the simulation of the atmospheric concentrations of pesticides due to volatilization:

1. Improve spatio-temporal pesticide application
 - Use a database of the spatialized usage of pesticides.
 - Estimate application periods as precisely as possible.
2. Improve pesticide emission calculation:
 - Improve the representation of surface conditions.
 - For each pesticide, compare the modeled emission fluxes to multiple flux measurements carried out under different conditions.
3. Compare the results of the model with measurements in terms of atmospheric concentrations.

Keywords

Modeling, CHIMERE, pesticides, S-metolachlor, folpet



Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

**Appel PRIMEQUAL « Agriculture et qualité de l'air :
évaluation, impacts, gestion et décisions »**

Rapport final V3 [Quivet]

Date de la version du rapport : 19/11/2021

Coordinateur du projet :

Quivet Etienne

Laboratoire de Chimie de l'Environnement (UMR 7376 Aix-Marseille Université / CNRS)

case 29 - Saint Charles - 3 Place Victor Hugo - 13003 Marseille

E-mail : etienne.quivet@univ-amu.fr

Action pilotée par les Ministères chargé du développement durable (MTE), de l'agriculture (MAA), de la santé (MSS), et de la recherche (MESRI), avec l'appui financier de l'Office Français pour la Biodiversité (OFB) via les crédits issus de la redevance pour pollutions diffuses attribués au plan Écophyto II+, et en partenariat avec l'Agence de la transition écologique (ADEME) au titre de la co-animation du programme PRIMEQUAL.

Table des matières

Avant-propos	31
Contexte et positionnement du projet	32
Rappels sur les objectifs initiaux du projet.....	32
Organisation du projet	34
Inventaires des usages de produits phytopharmaceutiques et des pratiques agricoles en région PACA.....	36
L'AGRICULTURE EN PACA	36
1. DIVERSITE DE L'AGRICULTURE EN PACA.....	36
2. LA VITICULTURE	39
3. LES CULTURES LEGUMIERES ET LE MARAICHAGE.....	40
4. L'ARBORICULTURE	40
5. LES GRANDES CULTURES	41
6. LES PLANTES A PARFUM, AROMATIQUES ET MEDICINALES (PPAM)	42
7. L'AGRICULTURE BIOLOGIQUE EN PACA.....	43
8. L'ACTIVITE DE CONSEIL PHYTOSANITAIRE	43
METHODOLOGIE : SUBSTANCES D'INTERET ET PRESENTATION DES ENQUETES	45
1. LES SUBSTANCES ACTIVES D'INTERET	45
2. REPARTITION DES USAGES DES SUBSTANCES ACTIVES EN PACA ET IMPACT SUR LES ENQUETES	47
3. METHODOLOGIE : DES ENQUETES « A DIRE D'EXPERTS » POUR CONNAITRE LES PRATIQUES ET LE MATERIEL D'APPLICATION	49
4. CHOIX DE L'ANNEE D'ETUDE.....	51
5. CONTENU DES QUESTIONNAIRES	51
6. DEROULEMENT DES TRAVAUX D'ENQUETE	51
7. BILAN DES REPONSES DE L'ENQUETE	52
8. METHODE D'ANALYSE DES RESULTATS	55
RESULTATS.....	55
1. FRUITS A NOYAUX	55
2. FRUITS A PEPINS.....	58
3. VITICULTURE	61
4. CULTURES LEGUMIERES.....	65
5. GRANDES CULTURES	67
6. PLANTES A PARFUM, AROMATIQUES ET MEDICINALES	68
7. SYNTHESE PAR SUBSTANCE ACTIVE	69
CONCLUSIONS SUR LES USAGES ET LES PRATIQUES EN REGION PACA.....	74
Élaboration des modules « processus » et modélisation régionale	75
PRESENTATION DU MODELE VOLT'AIR ET DES SCENARIOS DE SIMULATION	78
PRESENTATION GENERALE DU MODELE CHIMERE	82
IMPLEMENTATION DU DEVENIR DES PESTICIDES DANS LE MODELE CHIMERE	83
1. LES EMISSIONS	83
2. ÉVOLUTION DES PESTICIDES DANS L'AIR	84
3. LE MODULE D'ÉCHANGE AIR/SOL DE COMPOSES ORGANIQUES SEMI-VOLATILS	87
COMPARAISON DES EMISSIONS SIMULEES PAR VOLT'AIR ET CHIMERE PAR RAPPORT A DES DONNEES EXPERIMENTALES.....	89
1. DONNEES EXPERIMENTALES DE VOLATILISATION DU S-METOLACHLORE	89
2. SCENARIO DE SIMULATION.....	89
3. COMPARAISON DES EMISSIONS.....	90
ANALYSE DES EMISSIONS CALCULEES PAR VOLT'AIR-VEG.....	92
COMPARAISON DES EMISSIONS SIMULEES PAR VOLT'AIR ET CHIMERE SUR LA REGION PACA.....	93
SIMULATION DES CONCENTRATIONS DANS L'ATMOSPHERE DE S-METOLACHLORE ET DE FOLPEL AVEC CHIMERE.....	97
1. COMPARAISON AUX MESURES.....	98

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

2.	RESULTATS DE SIMULATIONS	100
3.	SIMULATION ET COMPARAISON SPATIALE AVEC LES MESURES EFFECTUEES EN FRANCE	101
4.	FOCUS SUR PACA.....	104
Campagne de terrain.....		107
SITE DE PRELEVEMENTS		107
TEMPORALITE DES PRELEVEMENTS		108
PRELEVEMENTS		108
ANALYSES		108
RESULTATS.....		108
Conclusions		112
Références		116
Annexe : textes des publications		120

Avant-propos

Le projet COPP'R a été mis en œuvre par un consortium de 6 partenaires :

1. Laboratoire de Chimie de l'Environnement (Aix-Marseille Université, CNRS, Marseille)
2. Information – Technologies – Analyse environnementale – Procédés agricoles (Université de Montpellier, INRAE, Institut Agro, Montpellier)
3. AGroécologie, Innovations, teRritoires (Université de Toulouse, INRAE, Castanet-Tolosan)
4. Écologie fonctionnelle et écotoxicologie des agroécosystèmes (Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, Thiverval-Grignon)
5. Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des RisqueS (INERIS, Verneuil en Halatte)
6. AtmoSud (AASQA PACA, Marseille)

Pour citer ce document :

Couvidat, F., Bedos, C., Gagnaire, N., Carra, M., Ruelle, B., Martin, P., Alletto, L., Armengaud, A., and Quivet, E.: Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

Contexte et positionnement du projet

La contamination de l'air par les produits phytopharmaceutiques est avérée, comme en témoignent la littérature ainsi que les résultats des différentes campagnes de mesures menées depuis près de 15 ans par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Cette contamination est source d'impacts sanitaires et environnementaux. La contribution de l'activité agricole à la présence de produits phytopharmaceutiques dans l'air ne fait aucun doute. Le niveau de contamination dépend d'un ensemble de processus allant des émissions (pendant le traitement et en post application) jusqu'aux puits atmosphériques (dégradation chimique, dépôts) en passant par le transport atmosphérique. Les concentrations observées sont donc variables selon :

- 1) la distance par rapport à la source,
- 2) les produits utilisés (et donc les cultures et les pratiques agricoles associées) qui présentent des potentiels d'émission et de persistance atmosphérique variables,
- 3) l'usage sur le territoire étudié.

L'absence d'outil de modélisation intégrant ces processus à des échelles spatio-temporelles adéquates rend impossible l'interprétation des observations de terrain des AASQA et encore plus la simulation de la contamination atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques et donc l'exposition des populations par la voie atmosphérique. Il est également complexe d'évaluer la pertinence des mesures de réduction des utilisations des produits phytopharmaceutiques avant leur mise en œuvre ou d'optimiser l'échantillonnage pour la surveillance de l'exposition des populations. Pourtant, chacun des processus cités fait l'objet de travaux de recherche par différents organismes de recherche ce qui permet d'initier des travaux de modélisation intégrant ces différents maillons. Le projet COPP'R vise donc à intégrer les connaissances sur le devenir des produits phytopharmaceutiques dans l'atmosphère dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE largement utilisé et reconnu pour les autres polluants atmosphériques. Dans le cadre du projet, l'outil de modélisation adapté est testé en situation pour la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA), région dont l'activité agricole est variée, ce qui permet d'étudier différentes situations de contamination atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques.

Rappels sur les objectifs initiaux du projet

Programme scientifique et structuration du projet

Le projet COPP'R repose sur l'insertion dans le modèle de chimie-transport CHIMERE (co-développé par l'IPSL et l'INERIS et simulant près d'une centaine d'espèces chimiques gazeuses et aérosols y compris ceux surveillés au quotidien mais aussi l'ammoniac issu des activités agricoles) de modules spécifiques aux produits phytopharmaceutiques à savoir l'émission et les transformations chimiques notamment, modules décrivant chacun des processus influençant les concentrations atmosphériques de produits phytopharmaceutiques à une échelle régionale/nationale. Dans un contexte également agricole, CHIMERE avait fait l'objet d'un couplage avec la version ammoniac du modèle d'émission Volt'Air afin de simuler l'impact des émissions d'ammoniac par volatilisation liées aux activités agricoles sur la formation d'aérosols inorganiques (Hamaoui et al., 2014).

Les objectifs initiaux du projet COPP'R étaient donc de :

- **Simuler la contamination de l'atmosphère par les produits phytopharmaceutiques** en lien avec les pratiques agricoles à une échelle régionale et en déterminer les conséquences en termes d'exposition des populations,
- **Interpréter les données ponctuelles** issues des campagnes de mesures des AASQA,
- **Aider à optimiser le protocole d'échantillonnage** des AASQA.

Choix des substances actives

Quatre substances actives ont été sélectionnées en fonction :

- des résultats de mesures issues de l'Observatoire Régional de Pesticides dans l'air (ORP PACA Corse) des dernières années (2012-2017) ;

- des données des ventes des produits phytopharmaceutiques : étude de la Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés (BNVD), alimentée par les déclarations des bilans annuels de ventes par les distributeurs aux agences et offices de l'eau ;

- du travail récent de l'ANSES (Proposition de modalités pour une surveillance des pesticides dans l'air ambiant, septembre 2017) qui a permis d'établir une liste de substances actives « hautement prioritaires » et « prioritaires » pour la surveillance nationale en métropole, dite liste socle.

Le choix final s'est porté sur deux herbicides : la **pendiméthaline** et le **S-métolachlore**, et deux fongicides : le **folpel** et le **tébuconazole**. Une description des usages de ces 4 substances actives en région PACA est détaillée dans le paragraphe « Inventaires des usages de produits phytopharmaceutiques et des pratiques agricoles en région PACA ». Suite à ces informations recueillies sur la région PACA, deux substances actives, le **S-métolachlore** et le **folpel**, ont in fine fait l'objet d'une simulation avec le modèle CHIMERE dans le cadre de ce projet, les deux autres substances étant plus complexes à étudier avec le modèle de par leur utilisation sur une diversité de cultures, contrairement au S-métolachlore et au folpel qui sont majoritairement utilisés sur maïs et vigne, respectivement.

Choix de la zone d'étude

La région de test est la région Provence Alpes Côte d'Azur (PACA). Cette région présente en effet différents avantages : i) une activité agricole variée permettant d'envisager différentes situations de contamination atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques, ii) un observatoire régional de pesticides (ORP PACA) permettant de disposer d'une base de données antérieure au projet (de 2012 à 2017) sur plusieurs sites de la région, iii) une zone d'investigation en partie utilisée lors de la campagne nationale ESCOMPTE « Expérience sur site pour contraindre les modèles de pollution atmosphérique et de transport d'émissions » qui a notamment réuni dans la région des chercheurs pour effectuer des mesures de la pollution atmosphérique afin de récolter des données servant de référence pour le développement et l'amélioration des modèles de qualité de l'air, notamment le modèle CHIMERE.

Organisation du projet

Management du projet

Le comité de pilotage est composé :

- des membres des 6 partenaires du projet : **C. Bedos**, **N. Gagnaire** (INRA puis INRAE), **F. Couvidat** (INERIS), **M. Carra**, **B. Ruelle** (IRSTEA puis INRAE), **L. Alletto** (CRA Occitanie puis INRAE), **A. Armengaud** (AtmoSud), **C. Mattei**, **E. Quivet** (LCE)),
- d'invités experts extérieurs et/ou partie prenante du projet, avec comme objectif de bénéficier de leur expérience sur cette thématique : **S. Vannier**, représentante de la Chambre régionale d'Agriculture de Provence-Alpes-Côte d'Azur et **S. Agasse**, représentante de l'Assemblée Permanente des Chambres d'Agriculture (APCA),
- des tuteurs du projet : **A. Charron** (PRIMEQUAL au sein du CS et le représentant de l'ADEME), et **A. Messéan** (Ecophyto).

A noter que des réunions avec des collègues de l'INRAE (P. Martin, INRAE/AgroParisTech ; C. Barbu, R. Ballot, INRAE ; T. Pomeon, ODR/INRAE) et de l'INERIS (L. Malherbe et C. Lescot) ont eu lieu quant à l'utilisation de BNVD-S (Banque Nationale des Ventes par Département) spatialisée. Nous avons également bénéficié des données de caractéristiques de sol issues du projet « Réalisation de cadastres dynamiques des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée aux échelles régionale et nationale) (projet Ademe cadastre NH3, 2014 ; Ramanantenasoa et al. 2018) (S. Générmont, INRAE ; J.M. Gilliot, AgroParisTech/INRAE).

Nous les remercions, ainsi que les membres du comité de pilotage, pour leur contribution au projet, leur apport a été précieux.

Programme scientifique et structuration du projet

Le projet est organisé en plusieurs tâches interconnectées (Figure 1) :

1. Réalisation d'un inventaire des usages des produits phytopharmaceutiques et des pratiques agricoles en région PACA ;
2. Élaboration des modules "processus" à intégrer dans CHIMERE ;
3. Implémentation des modules "processus" dans CHIMERE ; Confrontation des mesures de terrain et des sorties du modèle ;
4. Campagne de mesures sur la région PACA.

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

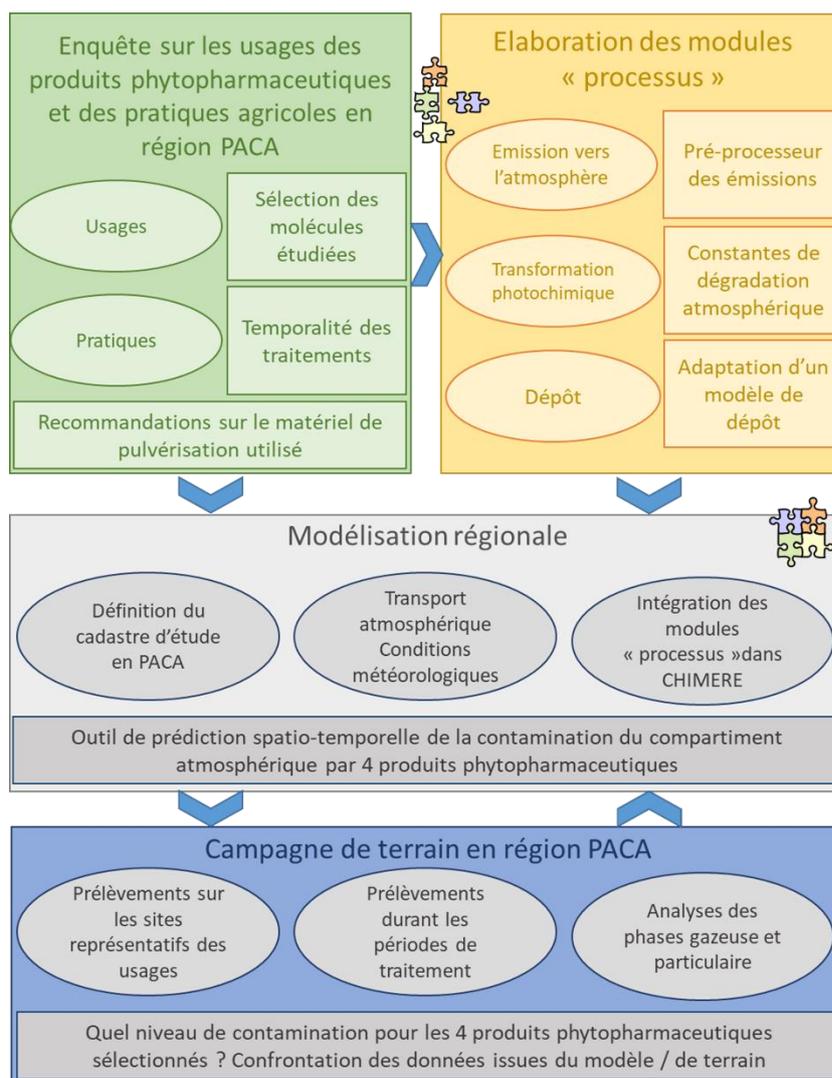


Figure 1 : Organigramme technique du projet COPP'R

Le présent rapport présente les résultats obtenus dans le cadre du projet sur les 3 volets suivants :

- 1) les enquêtes pratiques agricoles sur la région PACA,
- 2) la modélisation, en regroupant les lots « Élaboration des modules processus » et « Modélisation régionale » qui ont été menés de front,
- 3) la campagne de terrain de 2019.

Inventaires des usages de produits phytopharmaceutiques et des pratiques agricoles en région PACA

L'objectif de cet inventaire est de décrire les pratiques agricoles et les usages en PACA (quantités utilisées, calendriers de traitement, agroéquipements utilisés pour les traitements et les pratiques) des 4 substances actives sélectionnées pour le projet, à savoir deux herbicides : la pendiméthaline et le S-métolachlore, et deux fongicides : le folpel et le tébuconazole.

L'agriculture en PACA

1. Diversité de l'agriculture en PACA

La région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) se caractérise par une zone littorale très urbanisée et de grands espaces naturels. Seul un quart du territoire est mis en valeur par l'agriculture dont près de deux tiers de surfaces herbagères (AGRESTE-PACA 2014). Le nombre d'exploitations agricoles est de 20 340 en 2015 occupant 798 000 ha de la surface agricole utile (SAU) soit 25% de la surface du territoire de la région (Figure 2).

L'agriculture régionale marque nettement ses spécificités par la présence de cultures permanentes (fruits et vigne), de surfaces herbagères et une moindre représentation des grandes cultures (Figure 3).

Des productions à haute valeur ajoutée sont présentes en région PACA : plus d'un tiers des exploitations est spécialisé en viticulture, 22% en arboriculture, 6% en maraîchage, 6% en horticulture, 12% en grandes cultures – plantes à parfum aromatiques et médicinales (PPAM) (AGRESTE-PACA 2014).



Figure 2 : Répartition de la surface du territoire de la région PACA en 2015 (source : AGRESTE-PACA 2016)

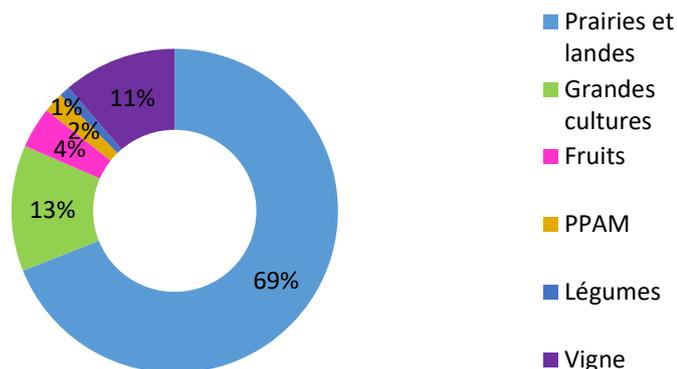


Figure 3 : Répartition de la surface agricole en PACA en 2015 (source : (AGRESTE-PACA 2016))

Chaque département a ses spécificités agricoles (Figure 4 et Figure 5). L'activité agricole des Hautes-Alpes, Alpes-de-Haute-Provence et Alpes-Maritimes est adaptée aux contraintes naturelles alpines avec une dominance des systèmes extensifs ovin et bovin.

Dans les Alpes-de-Haute-Provence et les Hautes-Alpes, l'arboriculture est présente. Il s'agit de la production de pommes et poires dans la vallée de la Durance.

L'activité agricole du Vaucluse s'articule autour de trois productions majeures : vins, fruits et légumes. Le Vaucluse est notamment le premier producteur national pour la cerise, le raisin de table et la truffe. Deux productions majeures sont présentes dans le Var : vigne et fleurs. Dans les Bouches-du-Rhône, l'activité agricole est marquée par les légumes, les fruits et le riz.

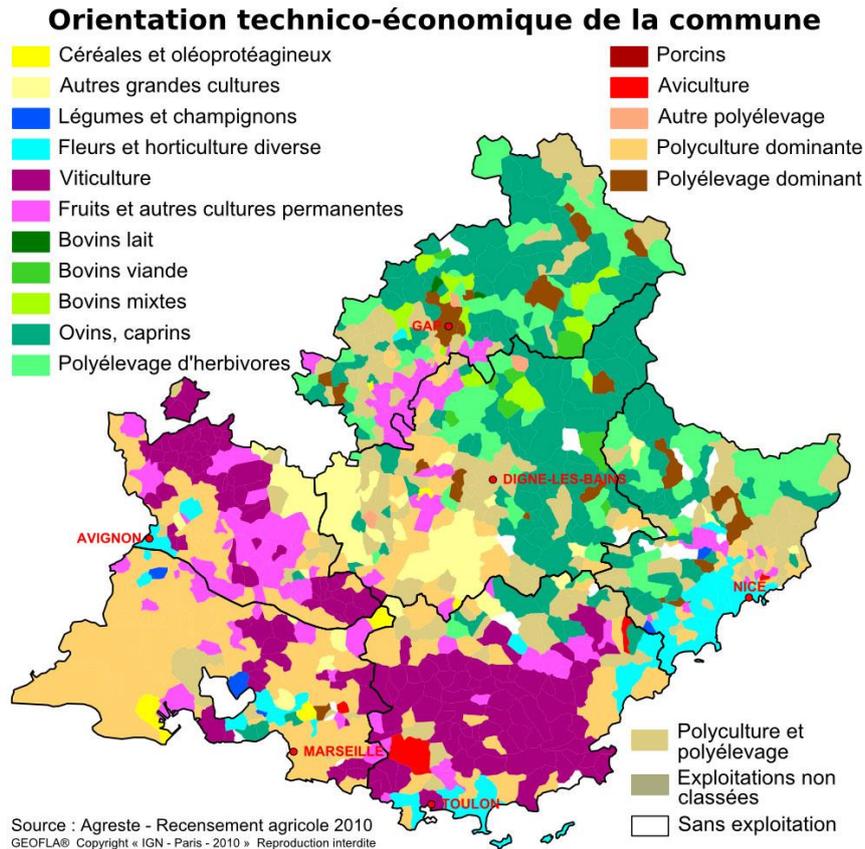


Figure 4 : Orientation technico-économique des exploitations (Agreste, recensement agricole 2010).
NB : Les raisins de table sont classés dans les « fruits »

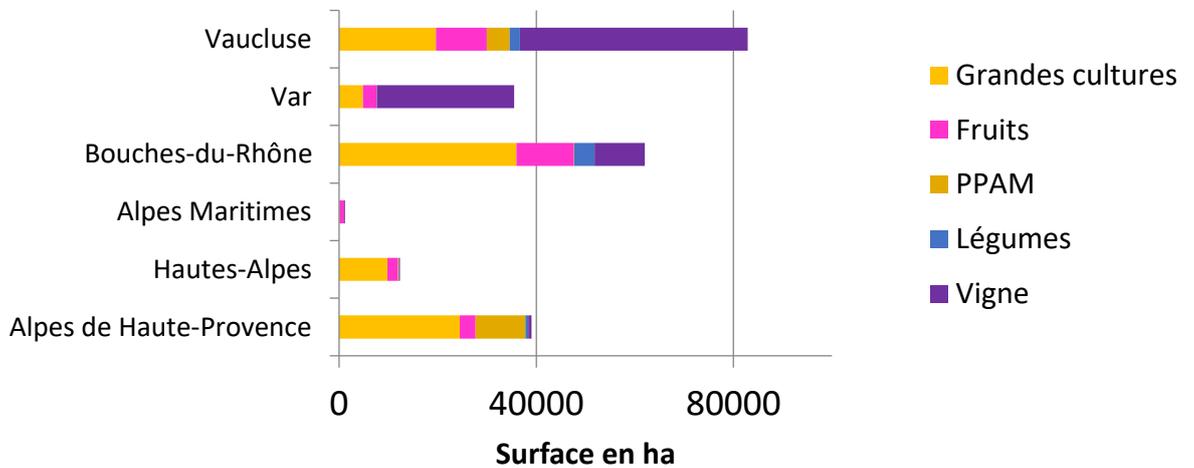


Figure 5 : Répartition des surfaces cultivées par département en 2015 (hors surfaces herbagères) (AGRESTE-PACA 2016). NB : Les raisins de table sont classés dans les « fruits »

La région PACA présente ainsi une très grande diversité de cultures donc une multitude de situations d'usage et d'expositions aux produits phytosanitaires différentes.

2. La viticulture

Implantée sur 86 000 ha et présente dans les six départements, la viticulture fait partie intégrante de l'histoire des territoires de la région PACA. Elle recouvre 11% de la SAU de la région. Avec 900 millions d'euros par an, la viticulture est la 1^{ère} source de chiffre d'affaire agricole régional (AGRESTE-PACA 2016).

Les appellations prédominent pour valoriser la production viticole régionale (Figure 6). En effet, 96% de la production viticole est produite sous des Appellations d'Origines Protégées (AOP) et des Indications Géographiques Protégées (IGP). Les vins rouges et rosés représentent 90% des volumes régionaux. Le Vaucluse (55%) et le Var (32%) sont les principaux départements producteurs, avec 87% des surfaces viticoles de la région (AGRESTE-PACA 2017).

En région PACA, la viticulture biologique (certifiée ou en conversion) représente 19% du vignoble avec 16 285 ha en 2015. Avec 13 358 ha, les départements du Vaucluse et du Var représentent respectivement 56% et 26% des surfaces viticoles en bio de la région (AGRESTE-PACA 2017).

Livrer à une coopérative est la pratique majeure : 69% des exploitations viticoles produisent du raisin à destination des caves coopératives alors que 23% vinifient en cave particulière. Les autres sont tournées vers des négociants (AGRESTE-PACA 2017).

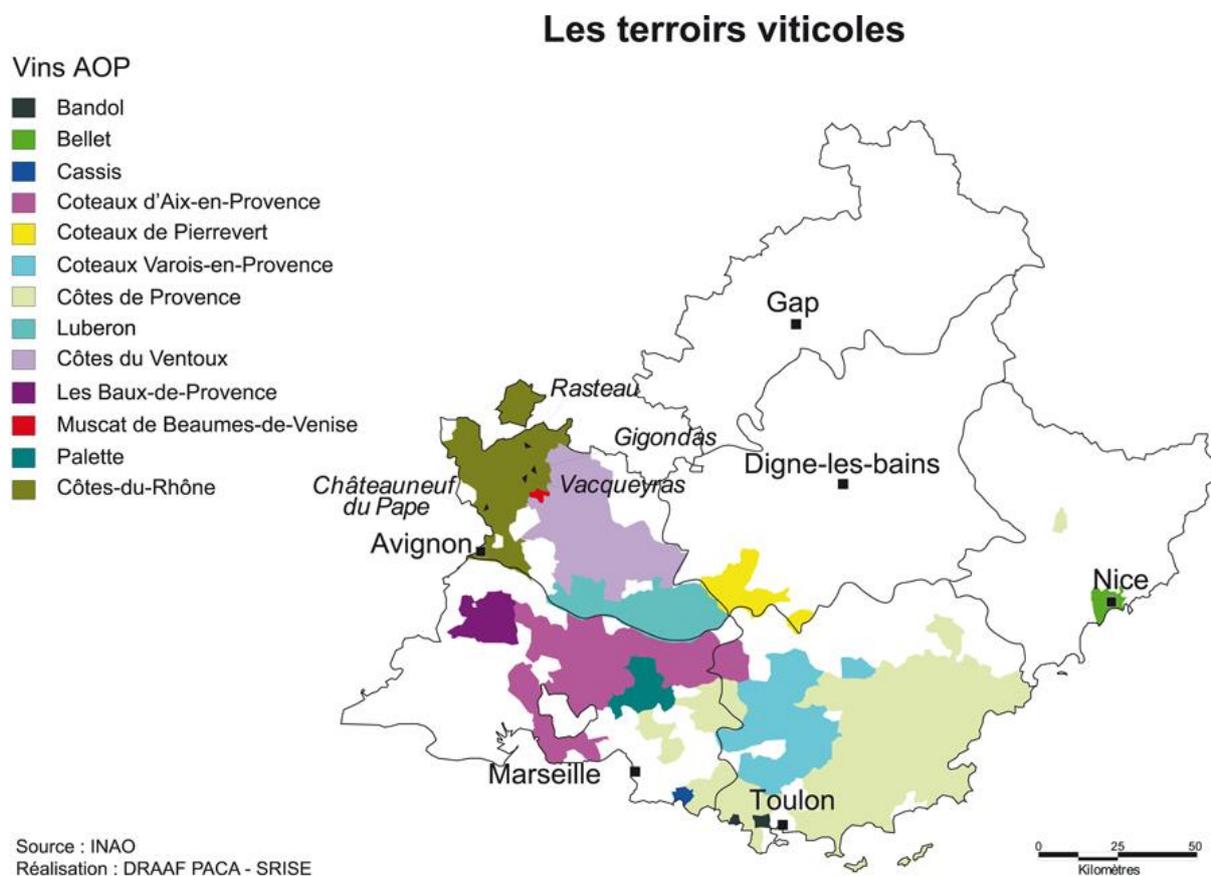


Figure 6 : Les terroirs viticoles de la région PACA

3. Les cultures légumières et le maraîchage

Les cultures légumières, le maraîchage et l'horticulture sont des cultures importantes pour le territoire, pas au niveau des superficies, mais d'un point de vue économique et de représentativité territoriale.

Une large majorité des légumes sont cultivés sous serres froides (65%), 12% sous serres chauffées et 23% en plein air.

Les cultures légumières sont dominées par la culture du melon, des salades et de la tomate (Figure 7). En plus des cultures légumières présentées dans la Figure 7, 800 ha de pommes de terre étaient cultivées en 2015 en PACA (AGRESTE-PACA 2016).



Figure 7 : Répartition de surfaces (ha) en légumes en PACA en 2015 (AGRESTE-PACA 2016)

4. L'arboriculture

Parmi les exploitations arboricoles, un quart sont spécialisées dans les fruits à pépins, 21% dans les fruits à noyaux et près de 44% dans l'oléiculture (AGRESTE-PACA 2016).

Provence-Alpes-Côte d'Azur est la 1^{ère} région productrice de pommes et de cerises, la 2^{ème} région productrice de pêches-nectarines et la 3^{ème} d'abricots. Figurant parmi les régions leader en arboriculture, l'agriculture de PACA contribue pour 30% au chiffre d'affaires de la France métropolitaine en fruits (AGRESTE-PACA 2016).

Les surfaces régionales en fruits sont consacrées principalement à la culture de pomme et d'olive. Les départements producteurs de fruits à noyaux sont le Vaucluse et les Bouches-du-Rhône. Les départements producteurs de fruits à pépins sont d'une part le Vaucluse, les Bouches-du-Rhône et d'autre part les Hautes-Alpes et les Alpes-de-Haute-Provence (Figure 8 et Figure 9).

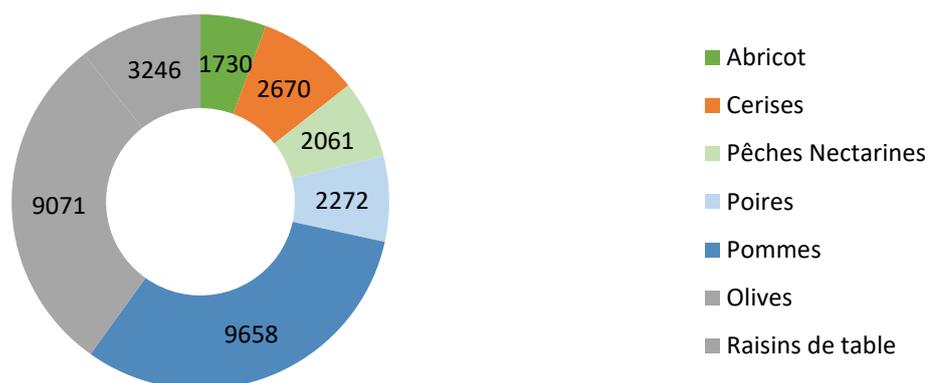


Figure 8 : Répartition de surfaces en fruits (ha) en région PACA en 2015 (AGRESTE-PACA 2016)

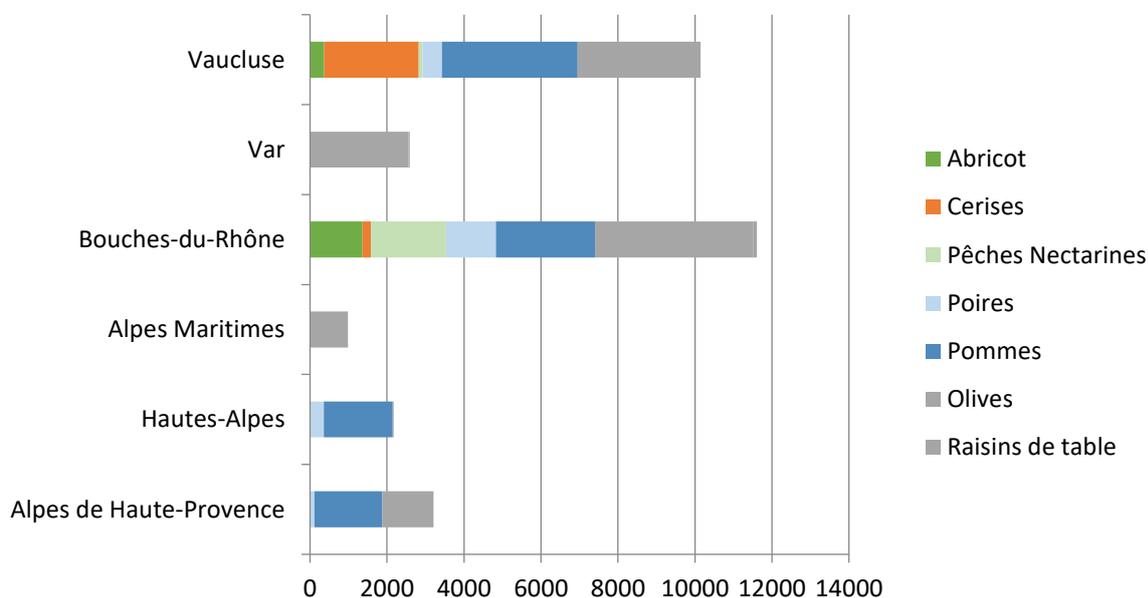


Figure 9 : Répartition des surfaces en fruits par département en 2015 (AGRESTE-PACA 2016)

5. Les grandes cultures

Les grandes cultures occupent une place importante dans les grandes plaines régionales (Figure 11). La surface moyenne des exploitations spécialisées atteint 110 ha en céréales irriguées. Le blé dur est la céréale la plus cultivée dans la région, sur un total de 35 745 ha (soit sur 45% de la surface en céréales). Le riz, spécificité des Bouches-du-Rhône, est la troisième céréale produite. Les oléagineux et protéagineux sont relativement peu cultivés (12 244 ha) (Figure AGRESTE-PACA 2016).

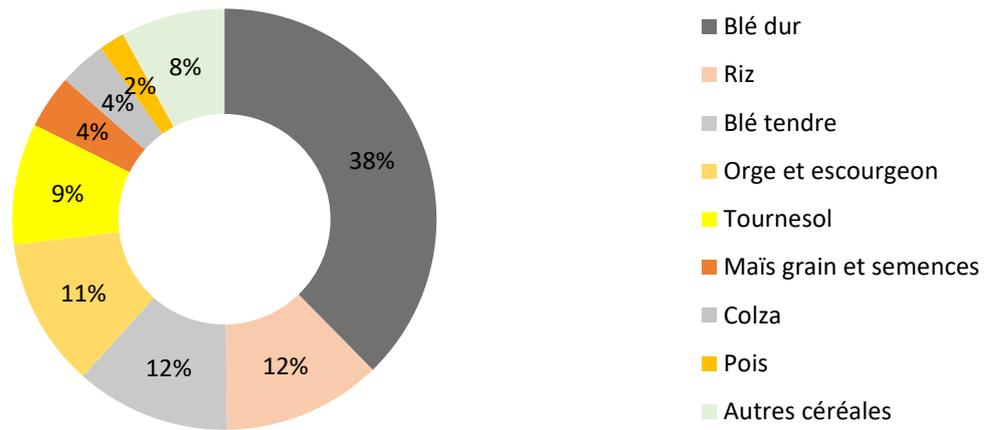


Figure 10 : Répartition des surfaces en céréales et oléo-protéagineux en 2015 (AGRESTE-PACA 2016)

SURFACES EN CÉRÉALES EN 2010 PAR GÉOTERROIR EN PROVENCE-ALPES-CÔTE D'AZUR

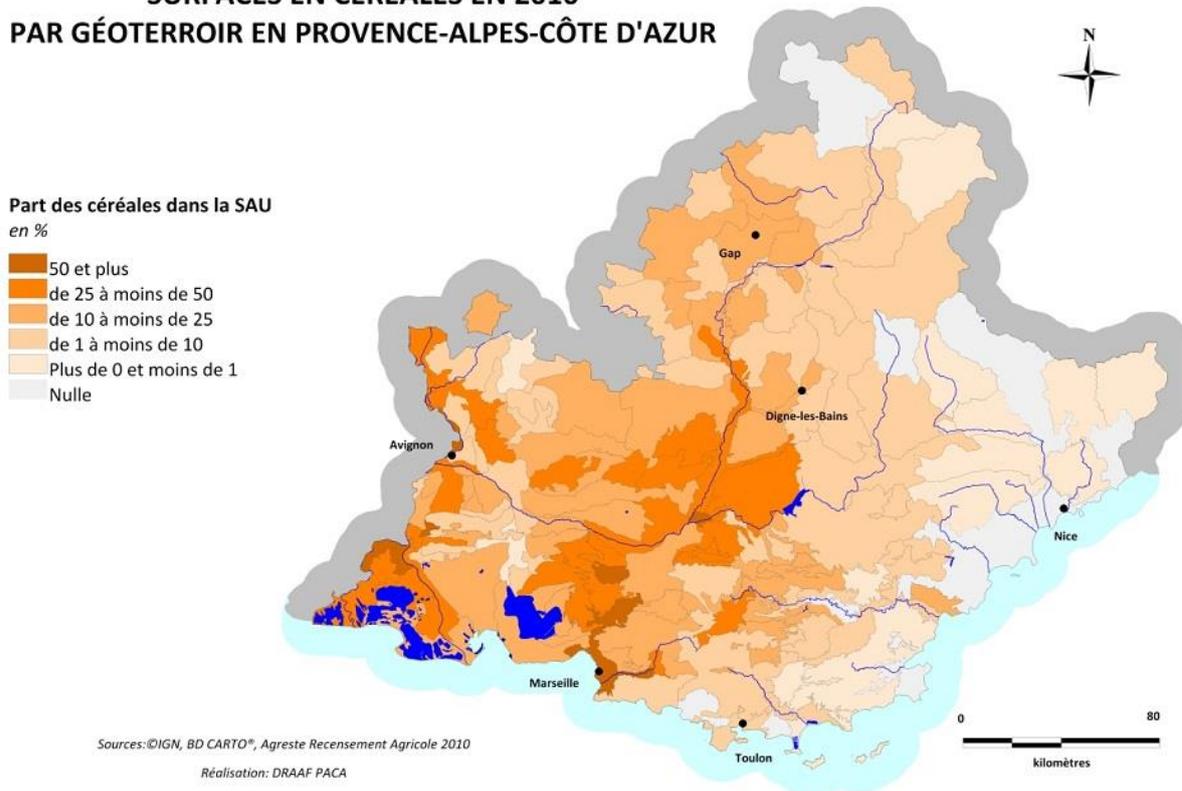


Figure 11 : Localisation des surfaces en céréales en PACA

6. Les plantes à parfum, aromatiques et médicinales (PPAM)

Les PPAM sont cultivées essentiellement dans les Alpes-de-Haute-Provence (10 145 ha) et dans le Vaucluse (4 661 ha). Le lavandin est cultivé sur 73% des surfaces (AGRESTE-PACA 2016).

7. L'agriculture biologique en PACA

Fin 2016, 19,4% de la SAU régionale est cultivée en agriculture biologique (AB). Les surfaces en agriculture biologique sont en progression depuis 10 ans (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). L'agriculture biologique concerne toutes les productions. En particulier, 19% du vignoble est conduit en AB (Bio-de-Provence-Alpes-Côte-d'Azur 2017).

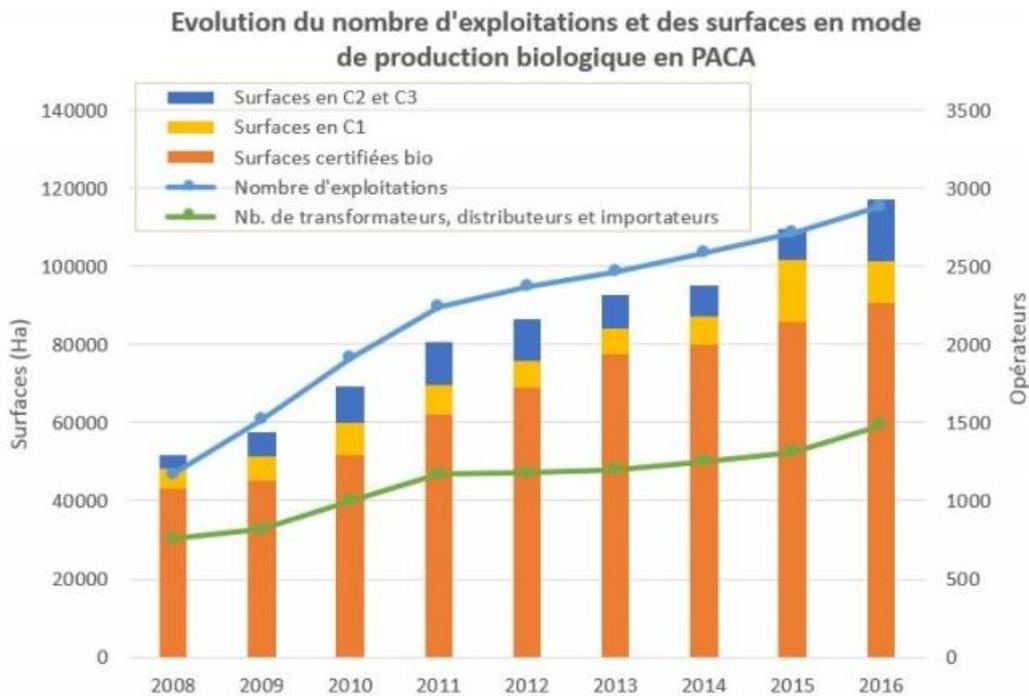


Figure 12 : Evolution du nombre d'exploitations et des surfaces en Agriculture Biologique en PACA (Bio-de-Provence-Alpes-Côte-d'Azur 2017)

Les surfaces en agriculture biologique ne sont pas concernées par les résultats présentés dans ce rapport.

8. L'activité de conseil phytosanitaire

Compte tenu des multiples réglementations et des éléments techniques qui les caractérisent, le choix d'un produit phytosanitaire et le déclenchement ou non d'un traitement restent des activités complexes pour l'agriculteur.

Ce dernier doit en effet tenir compte à la fois des caractéristiques techniques du produit (formulation, efficacité, rémanence, spectre d'action, mélanges autorisés ou non...) mais aussi de ses caractéristiques environnementales (zone non traitée (ZNT), protection des abeilles) et de santé (délais de rentrée, délais avant récolte, phrases de risque).

Aussi, bien que restant en dernier ressort maître de sa décision, l'agriculteur est souvent amené au cours de son processus de réflexion à **faire appel à un ou des**

conseillers phytosanitaires, qui vont orienter ou définir son choix. On distingue communément :

- Les conseillers indépendants, qui appartiennent à des organisations de type Chambres départementales d'agriculture ou qui travaillent en privé ;
- Les conseillers-vendeurs de produits phytosanitaires, issus des structures coopératives et du négoce.

Ces deux types de conseillers et d'organisations prodiguent des **conseils écrits et/ou oraux**, mais rédigent également des **bulletins techniques de conseils** en saison.

Tous ces bulletins s'appuient désormais sur les observations issues du BSV (Bulletin de Santé du Végétal), mis en place dans le cadre du plan Ecophyto et dont l'objectif affiché est de fournir à l'agriculteur en saison une information fiable et objective de l'état sanitaire des cultures, afin de le rendre plus autonome dans sa décision ou non de traiter (AGRESTE-PACA 2017, AGRESTE-PACA 2018).

Ces organismes et ces conseillers jouent donc un rôle important dans l'utilisation ou non de certaines spécialités commerciales et des substances actives associées.

Le bulletin de santé du végétal est une synthèse hebdomadaire de l'état phytosanitaire et une analyse du risque lié aux bioagresseurs pour un territoire et une production donnée. Il est basé sur des observations et des piégeages, la détermination des stades phénologiques des cultures et des seuils de nuisibilité et la modélisation du développement des maladies et ravageurs. Dans le cadre du réseau de surveillance biologique du territoire, il est financé par le plan ECOPHYTO. Il est principalement diffusé par les Directions régionales en charge de l'agriculture (Draaf) et les Chambres régionales d'agriculture (CRA). Par exemple pour l'année 2017 l'ensemble des BSV des cultures de la région PACA peuvent être consulté sur le site suivant : <http://draaf.paca.agriculture.gouv.fr/Bulletin-de-Sante-du-Vegetal-BSV>

L'agriculture en PACA - Ce qu'il faut retenir :

La région, par ses conditions climatiques (peu de précipitations et nombre de jours de vent important) est relativement moins tributaire des traitements phytosanitaires fongicides et herbicides que la moyenne nationale. De plus, 69% de la SAU est représentée par des surfaces herbagères. Ces surfaces ne sont pas concernées par l'utilisation de produits phytosanitaires.

- ¼ seulement de la surface totale de la région PACA est cultivée
- Un contraste important entre les départements de plaine qui accueillent l'essentiel des productions cultivées et les départements alpins où l'élevage domine
- Des productions très variées et localement emblématiques
- Une augmentation de la production en agriculture biologique facilitée par des conditions climatiques favorables (vent et ensoleillement)
- Un réseau important de conseillers spécialisés intervenant auprès des agriculteurs

Méthodologie : substances d'intérêt et présentation des enquêtes

4. Les substances actives d'intérêt

Parmi les substances actives retrouvées dans l'air par l'Observatoire Régional Pesticides et commercialisées sur la zone (donc potentiellement utilisées) ont été choisis deux herbicides, à savoir : la pendiméthaline et le S-métolachlore, et deux fongicides, à savoir : le folpel et le tébuconazole.

- **La pendiméthaline : un herbicide anti dicotylédones et anti graminées annuelles**

La pendiméthaline est un herbicide de la famille chimique des toluidines. Il inhibe la division cellulaire empêchant la levée des graines germées ou bloquant le développement de très jeunes plantules. L'humidité du sol (pluie ou irrigation) est nécessaire pour une bonne activité. Son champ d'activité s'étend à un grand nombre de dicotylédones et de graminées (panic, sétaire, digitale). Il a une assez longue persistance d'action (ACTA 2017).

La pendiméthaline est homologuée sur une large gamme de cultures : la plupart des grandes cultures (blé, tournesol, pois, sorgho), la vigne, les fruits à pépins, les cultures légumières (ail, échalote, céleri, carotte, chou, melon, tomate, poireau, oignon, potiron...), les plantes à parfum.

- **Le S-métolachlore : un herbicide printanier**

Le S-métolachlore est un herbicide organochloré. Utilisé en pré-levée des adventices, le S-métolachlore dispose d'une efficacité et d'une régularité d'action contre les graminées estivales (panics, sétaires, digitales...) accompagnées d'une persistance d'action idéale. Appliqué au sol en post-levée des adventices jusqu'en post-émergence précoce, il est absorbé par les jeunes pousses et par les racines. L'effet phytotoxique résulte de la rupture des cellules membranaires dans les zones de forte croissance cellulaire des adventices, juste après la germination.

Le S-métolachlore est homologué en grandes cultures (maïs, tournesol et sorgho) et en cultures légumières (haricot vert, flageolet, pois mangetout).

- **Le tébuconazole : un fongicide**

Le tébuconazole est un fongicide de la famille chimique des triazoles. Rapidement absorbé par le végétal, le tébuconazole est doté de propriétés systémiques : il migre lentement dans la plante. Il en résulte une répartition très régulière de la substance active dans les organes végétaux traités. Son mécanisme d'action particulier pour un triazole (deux sites d'action distincts sur la biosynthèse des stérols) explique son large spectre d'efficacité sur un grand nombre de champignons de plantes cultivées. Ainsi il est homologué en grandes cultures (blé dur, blé tendre, orge, seigle, colza, avoine). Il est également homologué en cultures légumières (ail, asperge, poireau, céleri branche, céleri, melon, chou et chou-fleur, échalote) ainsi qu'en viticulture. Sur fruits à pépins, les usages du produit HORIZON ARBO à base de tébuconazole ont été retirés début 2016. Les usages sur fruits à noyaux ont été

conservés. Sur fruits à pépins et à noyaux, un nouveau produit à base de tébuconazole et fluopyram a été lancé en début de campagne 2016, il s'agit du LUNA EXPERIENCE. Sa persistance d'action peut aller jusqu'à 8 semaines.

- **Le folpel : un fongicide anti-mildiou**

De la famille chimique des dicarboximides, le folpel est un fongicide actif sur un grand nombre de champignons parasites. Il est doté d'une bonne persistance et d'une action stimulante sur la végétation. Il s'hydrolyse lentement dans l'eau mais rapidement à la chaleur en milieu alcalin.

Homologué en vigne, il est utilisé contre le mildiou de la vigne, l'escoriose et le rougeot parasitaire. Il a également une action intéressante contre la pourriture grise, l'oïdium et le black-rot. C'est un fongicide multisites qui agit préventivement et par contact sur la germination du mildiou.

Il est également homologué sur le mildiou de la pomme de terre et de la tomate.

Le folpel et le tébuconazole sont souvent associées à d'autres substances actives pour former le produit commercial. Par exemple en vigne les agriculteurs utilisent du SARMAN F qui contient du cymoxanil et du folpel.

- **Synthèse des usages possibles sur les cultures présentes en PACA**

Les homologations des substances actives retenues permettent d'identifier les cultures sur lesquelles portera finalement l'étude. Le Tableau 1 résume les usages autorisés (en 2017) des quatre substances actives étudiées. Les cases grisées correspondent aux usages non autorisés.

Tableau 1 : Les usages possibles des 4 substances actives étudiées

	Folpel	Tébuconazole	S-métolachlore	Pendiméthaline
Vigne	Cuve et table	Cuve et table		Vignes installées
Fruits à noyaux		Abricot, pêche, cerise		
Fruits à pépins		Pomme		Pomme
PPAM				Origan, thym, romarin, sarriette
Grandes cultures		Blé, orge, colza	Maïs, Tournesol, Sorgho	Blé, triticales, orge, pois, maïs, tournesol
Cultures légumières	Tomate, pomme de terre	Ail, asperge, poireau, cèleri, chou, chou-fleur, échalote	Flageolet, Haricot vert (Mange-tout)	Chou, oignon, melon, panais, persil, poireau, tomate, pois, potiron, salsifis

Aucune des substances actives choisies n'est homologuée sur les cultures suivantes : lavande, lavandin, olive, riz. Malgré leur importance économique en région PACA, ces productions ne sont donc pas concernées par l'étude.

5. Répartition des usages des substances actives en PACA et impact sur les enquêtes

Comme évoqué précédemment, la BNVD est la base de données qui rassemble les informations déclarées concernant les ventes de produits phytosanitaires par les distributeurs suite à la mise en place de la redevance pour pollutions diffuses. Cette redevance répond aux exigences de la loi sur l'eau de décembre 2006.

La BNVD par département des années 2014, 2015 et 2016 permet dans un premier temps de caractériser les ventes de produits et de choisir des substances actives effectivement commercialisées en PACA.

Elle a cependant pour limite de sur-représenter l'usage des substances actives dans certains départements, dès lors que le siège social d'un « gros distributeur » y est rattaché, alors que son espace de vente rayonne aussi sur les départements limitrophes (Sud-Drôme, Gard...).

Par exemple, les graphiques présentant la pendiméthaline (Figure 13), le S-métolachlore (Figure 14), le tébuconazole (Figure 15) et le folpel (Figure 16) sont de ce fait uniquement indicatifs et non représentatifs de la situation réelle, notamment pour le Vaucluse qui est sur-représenté. La BNVD spatialisée, prochainement disponible, permettra ultérieurement d'être plus précis sur cette question importante de la spatialisation des usages.

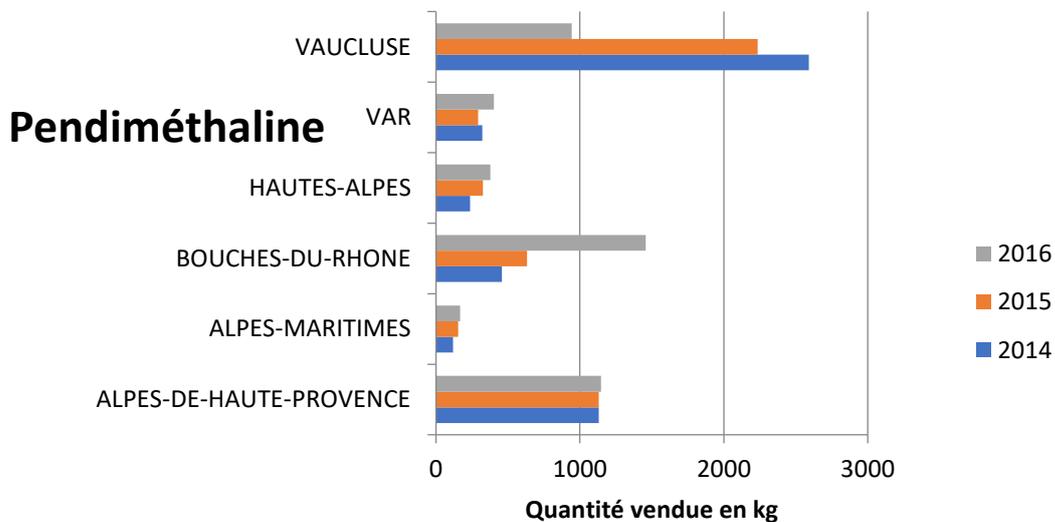


Figure 13 : Quantité de pendiméthaline vendue par département en 2014, 2015 et 2016 (source : BNVD par département)

La pendiméthaline est vendue dans tous les départements de PACA (Figure 13).

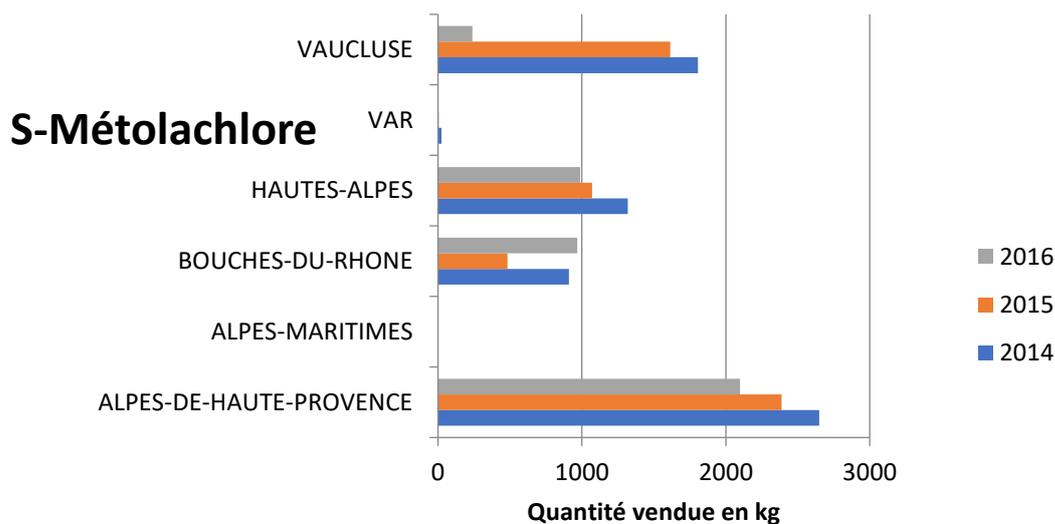


Figure 14 : Quantité du S-métolachlore vendue par département en 2014, 2015 et 2016 (source : BNVD par département)

Le S-métolachlore est principalement vendu dans les départements où la culture du maïs est présente (Figure 14).

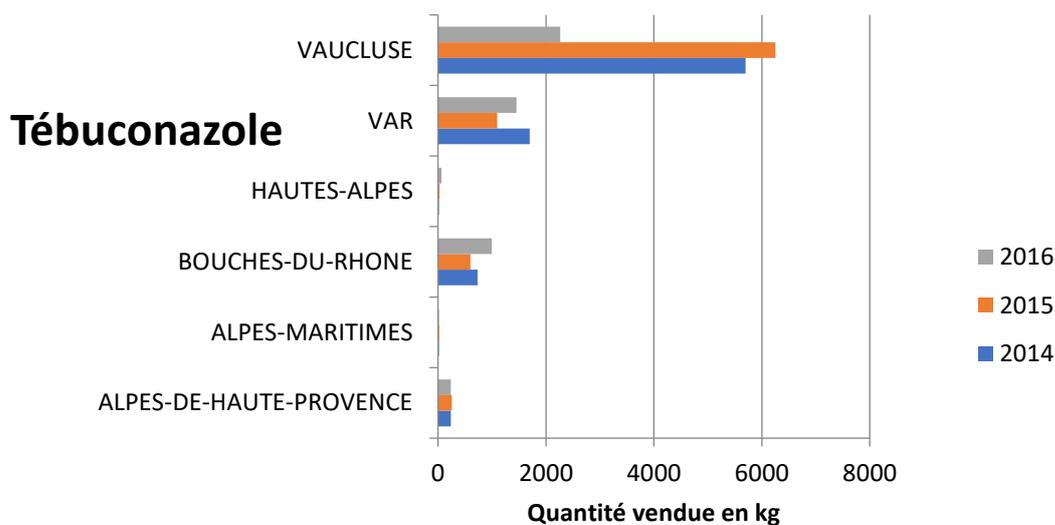


Figure 15 : Quantité du tébuconazole vendue par département en 2014, 2015 et 2016 (source : BNVD par département)

Le tébuconazole est principalement vendu dans le département du Vaucluse (Figure 15).

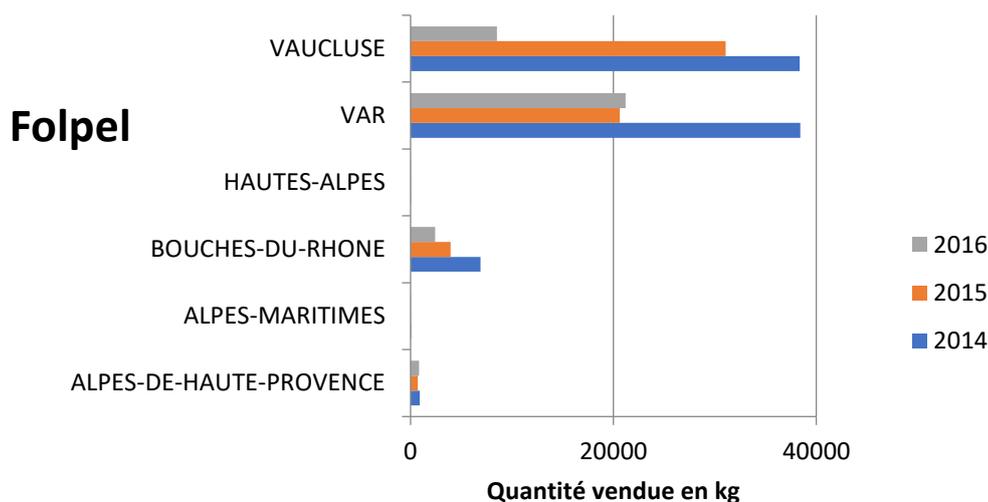


Figure 16 : Quantité du folpel vendue par département en 2014, 2015 et 2016 (source : BNVD par département)

Le folpel est davantage vendu dans le Vaucluse et le Var, où la vigne est plus présente que dans les autres départements (Figure 16).

Tableau 2 : Evolution des quantités totales (kg) vendues en PACA entre 2014 et 2016

Année	Folpel	Pendiméthaline	S-Métolachlore	Tébuconazole
2014	84 669	4 855	6 703	8 395
2015	56 408	4 769	5 560	8 254
2016	33 030	4 491	4 295	5 028

Pour toutes les substances actives, les quantités vendues sont variables d'une année sur l'autre. Entre 2014 et 2016, les quantités totales vendues en PACA ont baissé pour les quatre substances actives (Tableau 2).

D'après ces données et les données d'occupation des sols présentés en première partie, il a été décidé d'enquêter sur les principaux départements agricoles de la zone : Var (83), Bouches-du-Rhône (13), Vaucluse (84) et Alpes-de-Haute-Provence (04).

6. Méthodologie : des enquêtes « à dire d'experts » pour connaître les pratiques et le matériel d'application

Pour les principales cultures de la région (grandes cultures, viticulture, fruits à noyaux, fruits à pépins, cultures légumières, PPAM) sur lesquelles sont homologuées les SA choisies, la connaissance des calendriers de traitement des agriculteurs a posteriori ou des conseils de traitement a priori permettent d'identifier les périodes et le nombre d'utilisation des différents produits commerciaux rattachés à ces substances actives.

Des experts ont ainsi été sollicités pour connaître les calendriers de traitement. Il s'agit des conseillers des chambres d'agriculture des filières, les techniciens des coopératives d'approvisionnement et distributeurs de produits phytosanitaires, les

ingénieurs des instituts techniques (IFV - Institut Français de la Vigne et du Vin, ARVALIS Institut du végétal, CRIEPPAM Centre Régionalisé Interprofessionnel d'Expérimentation en Plantes à Parfum Aromatiques et Médicinales), des CETA (centre d'études techniques agricoles) et des caves coopératives viticoles. En effet, comme mentionné auparavant, les conseillers constituent une source d'information et de déclenchement des traitements. Ils ont donc une vision générale de la filière et de l'utilisation des produits.

Le parti pris de cette étude a donc consisté à les interroger « à dire d'expert », puis à regrouper et recouper ces dires, considérant :

- D'une part qu'à l'échelle de la région PACA il était impossible de réaliser une enquête directe auprès des agriculteurs regroupant suffisamment de personnes pour qu'elle soit représentative de chaque filière ;
- D'autre part que le conseil phytosanitaire, d'où qu'il émane, est suivi par les agriculteurs et que les conseillers ont des retours permanents sur les réalisations et les résultats de leurs conseils.

En parallèle, les bilans phytosanitaires de l'année d'étude rédigés par les chambres d'agriculture et les bulletins de santé du végétal ont permis de caractériser la situation phytosanitaire de l'année étudiée (pression parasitaire).

D'autre part, les travaux antérieurs réalisés par IRSTEA, l'IFV et le CTIFL (Centre Technique Interprofessionnel des Fruits et Légumes) montrent que les pertes environnementales (quantités de SA émises vers l'air ou vers le sol) lors des traitements sont très variables en fonction du type de buses (classiques ou anti-dérive), du type de pulvérisateur utilisé (pneumatique, porté, projeté) et des pratiques d'utilisation de ces machines. La connaissance des matériels utilisés pour appliquer les produits phytosanitaires ainsi que les pratiques d'utilisation sur la zone font donc partie intégrante de cette étude. Il s'agit de **réaliser un inventaire des principaux agroéquipements utilisés** à partir d'enquêtes réalisées auprès des conseillers en agroéquipements des chambres d'agriculture du secteur, des instituts techniques, des CETA et caves coopératives.

Pour mémoire des travaux antérieurs menés par les instituts, la répartition air/sol/végétation cible de la pulvérisation en fonction du type de pulvérisateur est détaillée dans la Figure 1 (Hulin et al., 2021).

	% parc	Annual Crops and Open Field Vegetables												Low Perennial crops								High perennial crops															
		ACOFV												LPC								HPC															
		HA			HB			FIA			FIB			HA		HB		FIA		FIB		HA		HB		FIA		FIB									
		Soil	Target	Air	Soil	Target	Air	Soil	Target	Air	Soil	Target	Air	Soil	Target	Soil	Target	Soil	Target	Soil	Target	Soil	Target	Soil	Target	Soil	Target										
Reference	80	80	0	20	60	20	20	50	30	20	20	60	20	80	0	20	80	0	20	80	0	20															
Optimized	20	90	0	10	80	10	10	50	40	10	5	90	5	90	0	10	90	0	10	90	0	10															
Reference	80																																				
Optimized	19																																				
Optimum	1																																				
Reference	90																																				
Optimized	7																																				
Optimum	3																																				
		82	0	18	64	18	18	50	32	18	17	66	17	82	0	18	82	0	18	28	25	48	10	64	26	82	0	18	82	0	18	10	22	68	10	52	38

Figure 17 : Répartition détaillée entre sol/cible/air des produits pulvérisés selon le procédé de pulvérisation, le type de culture, le type de substance et le stade de la culture au moment du traitement (HA : traitement herbicide pré levée stade A, HB : traitement herbicide post levée stade B, FIA : traitements fongicides et insecticides précoces stade A, FIB : traitements fongicides et insecticides normaux stade B)

7. Choix de l'année d'étude

Pour simplifier la démarche d'enquête, notamment sur la partie concernant les calendriers de traitement, une année civile d'étude a été retenue. **L'année 2017 semblait la plus indiquée.** La méthodologie à dire d'expert nécessite en effet une « mémoire des évènements » qu'il nous semblait plus facile de mobiliser si elle était récente.

8. Contenu des questionnaires

Un questionnaire a été élaboré pour chaque filière enquêtée. Chaque questionnaire a été organisé autour des parties suivantes :

- Identification de la personne enquêtée et zone d'expertise
- Pour chaque SA : caractérisation des calendriers de traitement (usages des SA, spécialités commerciales utilisées, doses utilisées, fréquence d'utilisation, période d'utilisation)
- Inventaire des matériels de pulvérisation utilisés (type de pulvérisateurs, type de buses utilisées) et des pratiques d'utilisation (période de traitement dans la journée, temps de chantier, nombre de rangs traités par passage etc.)
- Evolution des pratiques entre 2014 et 2017 et caractérisation de l'année 2017 en termes de conditions climatiques et de pression parasitaire.

9. Déroulement des travaux d'enquête

Le déroulement des travaux d'enquête est résumé dans la Figure 18. Des questionnaires ont été construits par filière de production et soumis à la chambre régionale d'agriculture PACA pour une première expertise et tests auprès de quelques conseillers. Ensuite, ces questionnaires ont été diffusés par mail à des contacts ciblés définis avec l'aide de la chambre d'agriculture en février 2018. Ainsi plus de 70 envois par mails ont été effectués.

Comme souvent ce procédé a généré peu de retour (environ 10% de retour dans notre cas), c'est pourquoi en complément des réponses par mail, des entretiens téléphoniques ont été réalisés en mars, avril et mai 2018. Le faible taux de réponses aux envois par mail peut également s'expliquer par une charge de travail très importante des personnes enquêtées et par le contenu des questionnaires, très pointu et pour lequel certains conseillers n'avaient pas l'expertise.

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

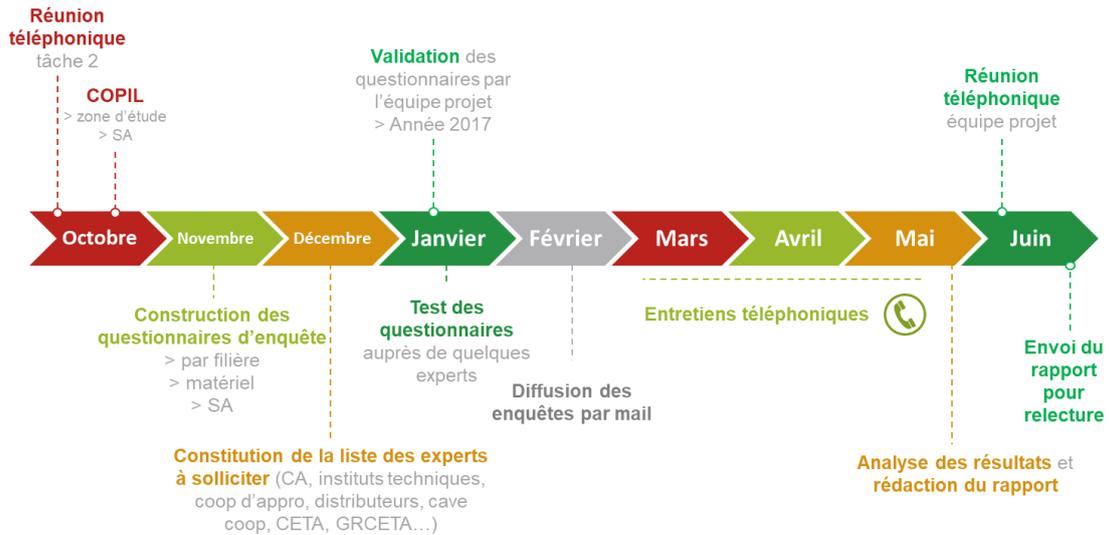


Figure 18 : Déroulement des travaux d'enquêtes

10. Bilan des réponses de l'enquête

Au total, 80 personnes ont été contactées. 44 ont répondu à l'enquête et 90% d'entre elles ont fait l'objet d'un entretien téléphonique.

Le bilan des réponses à l'enquête est résumé dans trois figures :

- La Figure 19 présente, par filière de production, le nombre de réponses obtenues.
- La Figure 20 présente, par filière de production, le nombre de réponses obtenues par type de structure.
- La Figure 21 présente, par filière de production, le nombre de réponses obtenues par département. La catégorie « PACA » correspond aux experts ayant apporté des réponses pour l'ensemble de la Région.

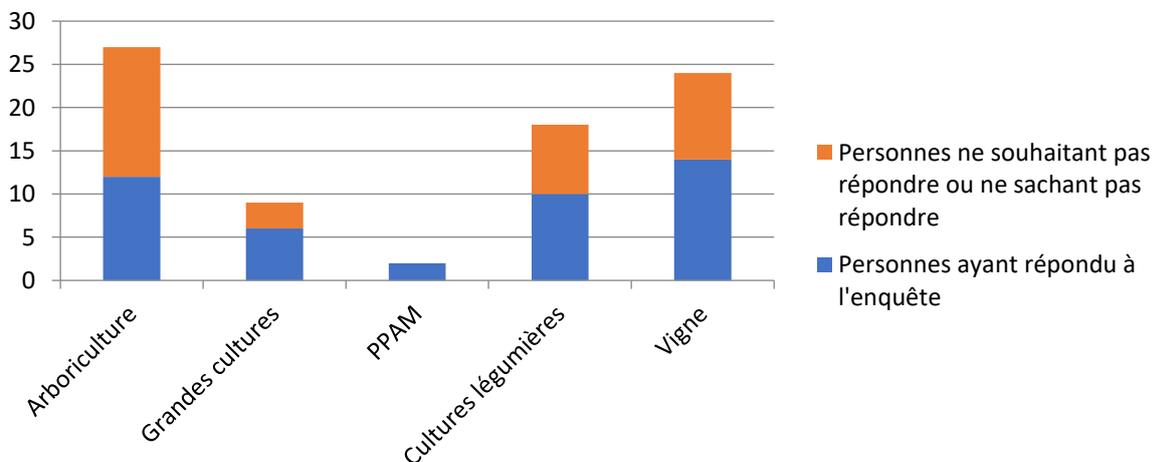


Figure 19 : Nombre de personnes ayant été contactées et ayant répondu à l'enquête par filière de production.

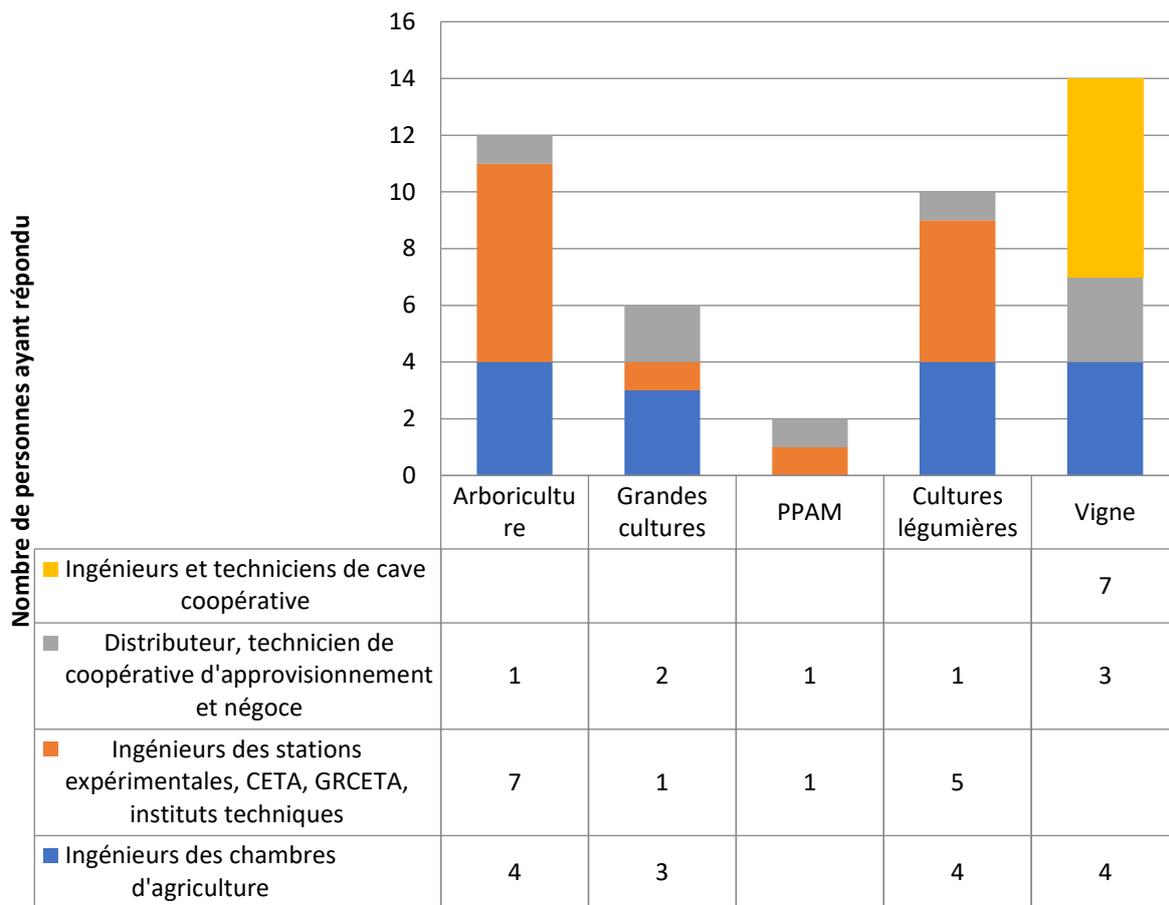


Figure 20 : Nombre de réponses par filière de production et type de structures professionnelles

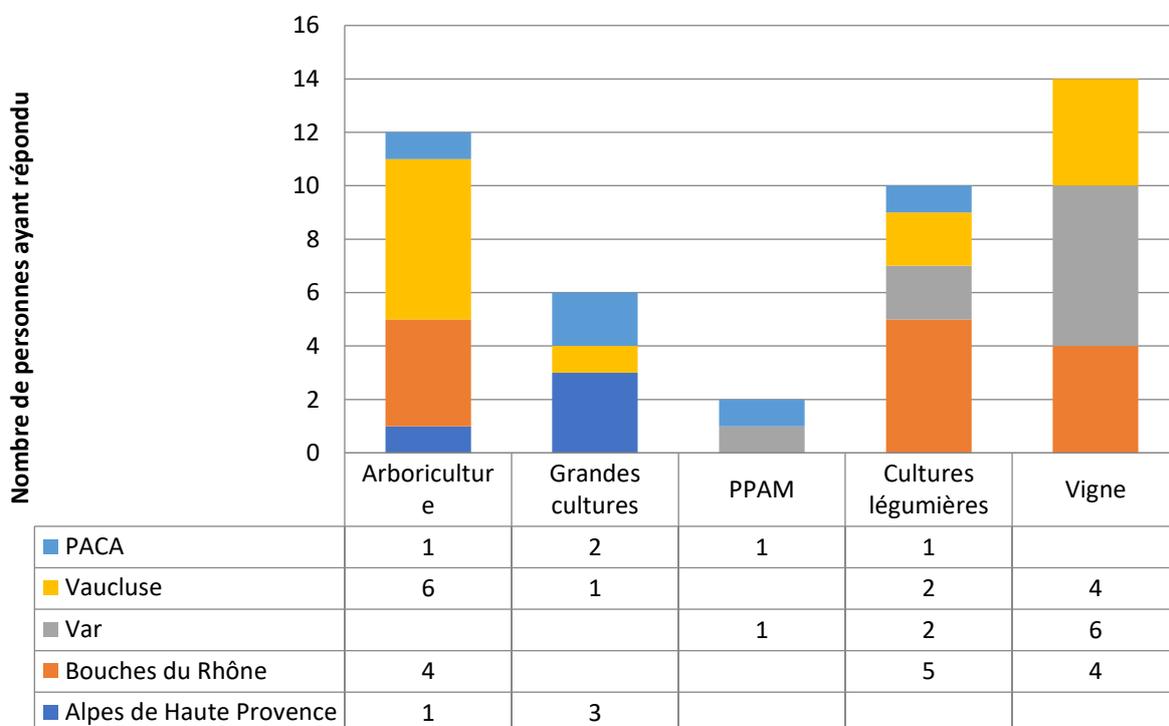


Figure 21 : Nombre de réponses par filière de production et par département

Le nombre de personnes interrogées dépend de l'importance de la filière dans la région et donc de la présence d'experts sur la zone. Pour toutes les filières, ce sont principalement les structures d'appui à l'agriculture qui ont été enquêtées : stations expérimentales, instituts techniques, chambres d'agriculture, CETA (Centre d'Etudes Techniques Agricoles) et GRCETA (Groupement Régional des Centres d'Etudes Techniques Agricoles), caves coopératives viticoles, DRAAF/SRAL. Ces structures ont l'avantage d'être indépendantes de la vente des produits phytosanitaires. De plus, les conseillers suivent régulièrement des groupes d'agriculteurs et ont donc une vision assez représentative des pratiques d'utilisation. Ils ont aussi du recul sur l'état sanitaire de l'année d'enquête (2017) et sur l'évolution des pratiques de 2014 à 2017. Les enquêtes ont aussi été menées auprès de distributeurs et coopératives d'approvisionnement de produits phytosanitaires avec l'inconvénient qu'ils donnent des réponses très sectorisées. En effet, d'un point de vue géographique, les distributeurs couvrent bien souvent une petite surface et ne sont pas forcément représentatifs de ce qu'il se passe sur tout un département ou toute la région. De plus, les distributeurs de produits phytosanitaires ont bien souvent des réponses pertinentes en ce qui concerne les calendriers de traitements mais ne sont pas en mesure de répondre aux aspects « agroéquipements et pratiques d'utilisation ». Ils sont également parfois réticents pour répondre à ces questionnaires.

En arboriculture, que ce soit en fruits à noyaux ou fruits à pépins, la plupart des réponses récoltées sont issues des stations expérimentales, des CETA ou GRCETA, ou des chambres d'agriculture. Le réseau Production Fruitière Intégrée a été sollicité pour répondre à l'enquête. Toutefois, de nombreux conseillers et techniciens interrogés n'étaient pas en mesure de répondre à nos enquêtes notamment sur la partie « agroéquipement ».

En viticulture, la majorité des réponses collectées est issue des techniciens des chambres d'agriculture et des caves coopératives nombreuses sur la zone d'étude. Les enquêtes ont porté sur les départements des Bouches-du-Rhône, du Var et du Vaucluse qui sont les trois principaux départements viticoles de PACA.

En cultures légumières, il a été décidé en COPIL de se limiter aux cultures légumières de plein champ (transferts vers l'air plus importants) ce qui limite les réponses car la plupart des structures d'accompagnement suivent plutôt les cultures sous abri. La majorité des réponses récoltées viennent des CETA (nombreux en particulier dans les Bouches-du-Rhône) et des techniciens des chambres d'agriculture. Comme en arboriculture et en viticulture la majorité des techniciens ne savent pas très bien répondre aux questions concernant les agroéquipements.

En grandes cultures, peu de structures d'accompagnement indépendantes de la vente de produits phytosanitaires sont présentes sur la région PACA. Une part plus importante de distributeurs a donc été sollicitée.

En PPAM, le Centre Régionalisé Interprofessionnel d'Expérimentation en Plantes à Parfum Aromatiques et Médicinales (CRIEPPAM) ainsi qu'une coopérative ont été contactés pour ce qui concerne la filière PPAM et plus particulièrement les espèces romarin, thym, sarriette et origan sur lesquelles la pendiméthaline est homologuée. Ce sont des cultures mineures en région PACA. Elles sont cultivées principalement dans l'Ouest du Var, les Bouches-du-Rhône et les Alpes-de-Haute-Provence. Les autres PPAM ne sont pas concernées par l'étude.

11. Méthode d'analyse des résultats

Les réponses apportées par les experts sont souvent qualitatives ou par fourchette. A partir de ces réponses, des tendances peuvent être observées et des valeurs moyennes calculées.

Cependant, le faible nombre de résultats obtenus ne permet pas de réaliser des traitements statistiques poussés. En particulier, les données recueillies concernant les périodes de traitement dans la journée donnent des tendances mais mériteraient d'être affinées.

Méthodologie - Ce qu'il faut retenir :

- Quatre SA retenues pour la modélisation, 2 fongicides (tébuconazole et folpel) et 2 herbicides (pendiméthaline et S-métolachlore) ;
- Des enquêtes à dire d'expert pour couvrir l'ensemble de la région, des filières et des pratiques culturales – Un focus sur les 4 départements les plus producteurs – 44 conseillers ayant répondu à l'enquête sur 80 contactés ;
- Un questionnaire centré sur l'usage des SA retenues et leur mode d'application.
- Un zoom sur l'année 2017, en estimant sa représentativité

Résultats

Les résultats ci-dessous sont une synthèse des réponses recueillies auprès des experts interrogés sur les agroéquipements utilisés en région PACA pour réaliser les traitements phytosanitaires et les pratiques d'utilisation des quatre substances actives étudiées.

1. Fruits à noyaux

1.1. Les fongicides

- **La situation phytosanitaire en 2017**

En fruits à noyaux, l'année 2017 peut être qualifiée de précoce. Sur ces productions, le **tébuconazole** peut être utilisé pour lutter contre les monilioses (HORIZON ARBO). En 2017, quelle que soit l'espèce, la pression en moniliose des fleurs et des fruits a été limitée du fait des conditions climatiques peu favorables au développement du champignon (BSV, 2017).

En revanche, la pression en oïdium a été importante en 2017 en raison des conditions favorables au développement de la maladie et a pu entraîner l'utilisation du LUNA EXPERIENCE contenant du tébuconazole.

Les deux produits commerciaux contenant du tébuconazole généralement utilisés dans la zone sont les suivants :

- HORIZON ARBO (tébuconazole, dose homologuée : 0,05 kg/hL, 1 application par an avec au maximum une dose de 0,75 kg/ha)

- LUNA EXPERIENCE (tébuconazole (200 g/L) + fluopyram (200 g/L), dose homologuée : 0,5 L/ha avec 1 à 2 traitements max selon stade BBCH)

- **Un matériel de traitement unique : l'aéroconvecteur axial**

En fruits à noyaux, les traitements fongicides sont réalisés avec des aéroconvecteurs axiaux.



Figure 22 : Aéroconvecteur dans un verger

Dans les jeunes vergers, les aéroconvecteurs (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**22) sont couramment utilisés tous les rangs. Ils sont rarement utilisés tous les deux rangs.

En vergers adultes, les aéroconvecteurs sont systématiquement utilisés tous les rangs. La vitesse d'avancement peut varier de 5 km/h à 7 km/h. **On peut retenir le chiffre moyen de 5 km/h.** Le temps moyen nécessaire au traitement d'un hectare de verger est donc de 1 h environ

Pour toutes les personnes enquêtées, l'usage des buses anti-dérive est très peu répandu en arboriculture. Les raisons données par les personnes interrogées sont les suivantes :

- peu de recul des producteurs sur l'efficacité des buses
- pulvérisateurs non équipés de buses anti-dérive à l'achat

Concernant les périodes de traitement privilégiées dans la journée pour réaliser les traitements fongiques, deux situations se distinguent selon les secteurs géographiques et les types d'exploitations. Lorsque les traitements sont réalisés par la main d'œuvre salariée des exploitations, ils ont rarement lieu la nuit. C'est souvent le cas en région PACA. Pour des questions d'hygrométrie, ils sont préférentiellement réalisés le matin ou en fin d'après-midi/soirée. La Figure 23 résume schématiquement les périodes de la journée privilégiées pour la réalisation des traitements phytosanitaires.

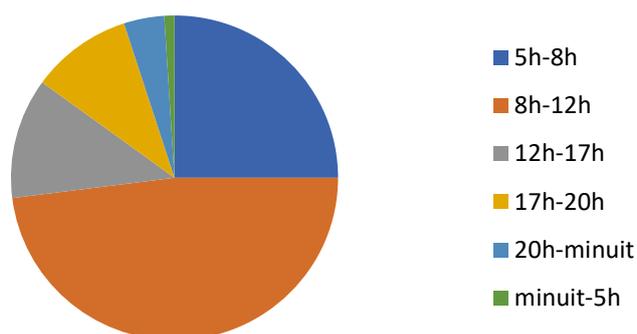


Figure 23 : Périodes de traitement privilégiées dans la journée (dire d'experts)

- **Tébuconazole : une substance active rarement utilisée**

Le tébuconazole n'est pas une substance active conseillée dans le guide production fruitière intégrée. Elle est rarement utilisée par les producteurs de fruits. Lorsqu'elle est utilisée, c'est principalement contre les monilioses. Le calendrier d'utilisation est résumé dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Calendrier d'utilisation du tébuconazole en fruits à noyaux pour 2017

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Cerise					1 à 2 applications (30 jours)							
Abricot			1 application									
Pêcher						2 applications (7 à 14 jours)						

Les périodes d'application varient en fonction de la précocité des variétés.

Généralement, aucune modulation de doses n'est réalisée en fruits à noyaux.

- **Évolution entre 2014 et 2017**

Entre 2014 et 2017, peu d'évolutions ont été recensées au niveau des pulvérisateurs utilisés et des pratiques d'utilisation. En effet, la conduite des vergers en gobelet n'est pas propice à l'utilisation d'autre type de pulvérisateurs tels que pulvérisateurs à flux tangentiels.

Il existe de nombreuses alternatives au tébuconazole donc ce n'est pas une SA très utilisée aujourd'hui. LUNA EXPERIENCE est homologué depuis 2016. Cela a conduit à une diminution de l'utilisation de l'HORIZON ARBO.

1.2. Les herbicides

La substance active concernée dans notre étude est la pendiméthaline. Elle n'est pas homologuée en fruits à noyaux.

- **Un traitement essentiellement sous le rang**

Pour les traitements herbicides, des rampes de désherbage sont utilisées à une vitesse d'avancement moyenne de 5 km/h. Cela correspond à un temps de chantier de 1 h/ha. Elles sont couramment équipées de buses anti-dérive.

90% des vergers sont désherbés uniquement sous le rang. Pour 1 ha de verger, cela correspond à environ un tiers de la surface. Les autres sont soit désherbés chimiquement en plein, soit en zéro herbicides.

L'utilisation des capots de désherbage se répand (Figure 24). 40% des utilisateurs en sont équipés mais ce chiffre est variable en fonction des secteurs (entre 20 et 60%).



Figure 24 : Capot de désherbage

Pour le désherbage, les traitements ont lieu dans la journée, sans période vraiment privilégiée (Figure 25).

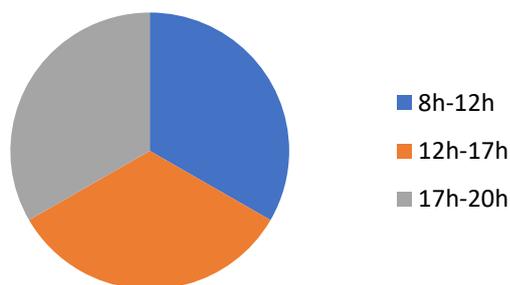


Figure 25 : Périodes de traitement privilégiées pour les traitements herbicides

- **Evolution entre 2014 et 2017**

Depuis les cinq dernières années, des efforts de réglage des rampes de désherbage sont réalisés par les producteurs. Par ailleurs, le travail du sol en inter-arbres se développe beaucoup, notamment avec l'arrêt prochain du glyphosate et l'apparition de phénomènes de résistance aux herbicides. Concernant la pendiméthaline, l'interdiction de substances comme le glyphosate pourrait modifier l'utilisation de cette substance.

2. Fruits à pépins

2.1. Les fongicides

- **La situation phytosanitaire en 2017**

L'année 2017 a été exceptionnellement précoce avec une floraison en avance de 15 jours environ par rapport à la normale. L'oïdium est bien présent au cours de la saison 2017 ainsi que la tavelure (BSV, 2017).

- **Les agroéquipements utilisés pour les traitements fongicides et plages horaires de traitements dans la journée : prédominance des aéroconvecteurs.**

En vergers de pommiers, l'usage d'un type de pulvérisateurs dépend du secteur géographique en PACA (Figure 28). Dans le Vaucluse, le parc de pulvérisateurs est constitué à 95% d'aéroconvecteurs. 5% des producteurs possèdent un pulvérisateur pneumatique tangentiel (Figure).



Figure 26 : Pulvérisateur pneumatique à flux tangentiel

Dans les Bouches-du-Rhône, le parc de pulvérisateurs est constitué à 100% d'aéroconvecteurs.

Dans ces deux départements, la vitesse d'avancement est en moyenne de 5 km/h avec un temps de chantier moyen de 45 min à 1 h par hectare.

Dans les Alpes-de-Haute-Provence, le parc de pulvérisateurs est un peu différent avec 30% de pulvérisateurs à double turbine (Figure). Ils sont utilisés à une vitesse assez rapide (6-7 km/h). Ce type de pulvérisateur est utilisé tous les 2 rangs même en verger adulte.



Figure 27 : Pulvérisateur à double turbine

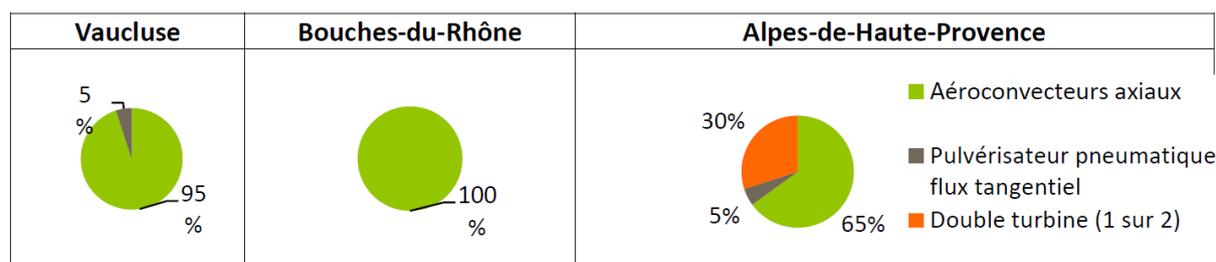


Figure 28 : Répartition du parc de pulvérisateurs en fruits à pépins en région PACA

Comme pour les fruits à noyaux, pour toutes les personnes enquêtées, l'usage des buses anti-dérive est très peu répandu en arboriculture. Les raisons données par les personnes interrogées sont les suivantes :

- peu de recul des producteurs sur l'efficacité des buses
- pulvérisateurs non équipés de buses anti-dérive à l'achat

Les traitements ont préférentiellement lieu dans la journée, en particulier le matin (Figure 29).

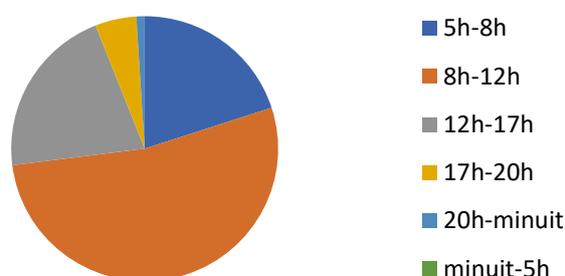


Figure 29 : Périodes de traitement privilégiées dans la journée (dire d'experts)

La présence de filets Alt'Carpo au-dessus des vergers conduit également à une potentielle limitation de la dérive lors de la pulvérisation.

- **Tébuconazole : une SA très rarement utilisée**

Le fongicide HORIZON ARBO n'est plus homologué en fruits à pépins depuis 2016. Donc il n'est plus dans les programmes de traitements en 2017. Le LUNA EXPERIENCE (spécialité commerciale associant fluopyram et tébuconazole, dose homologuée : 0,75 L/ha avec 200 g/L de tébuconazole) est homologué depuis 2016 avec une application par an autorisée en fruits à pépins. Ce produit n'est quasiment pas utilisé.

En fruits à pépins, de manière générale pour la protection fongique, certains producteurs réalisent des modulations de doses en fonction de la hauteur traitée. En particulier, les jeunes vergers ne sont pas traités à dose pleine (mais les enquêtes n'ont pas permis de le quantifier).

- **Évolutions entre 2014 et 2017**

La perte d'AMM (autorisation de mise sur le marché) pour l'HORIZON ARBO en 2016 pour les fruits à pépins (résistance tavelure aux IBS) et la réduction du nombre d'applications du tébuconazole a modifié l'usage de la substance active.

2.2. Les herbicides

- **Les agroéquipements utilisés pour les traitements herbicides**

Les traitements herbicides sont réalisés avec des rampes de désherbage (70%) et des rampes de désherbage avec capots (30%).

Elles sont couramment équipées de buses anti-dérive. En moyenne, la vitesse d'avancement est de 4-5 km/h. Cela correspond à un temps de chantier allant de 45 min à 1 h par hectare.

Pour le désherbage, les traitements ont lieu dans la journée, sans période vraiment privilégiée, comme en fruits à noyaux (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

- **Pendiméthaline : une SA rarement utilisée**

Les traitements herbicides à base de pendiméthaline sont réalisés avec les produits suivants : PROWL 400 ou BAROUD SC (400 g/L de pendiméthaline). C'est une SA peu utilisée pour cet usage (0 à 10% des surfaces désherbées chimiquement). Lorsqu'elle est utilisée, c'est une fois par an, en mars/avril et uniquement sur le rang (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Tableau 4 : Calendrier d'utilisation de la pendiméthaline en fruits à pépins

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Fruits à pépins			1 application									

3. Viticulture

3.1. Les fongicides

- **La situation phytosanitaire en 2017**

Globalement sur les trois départements enquêtés, pour le mildiou en 2017 la pression a été faible (période très sèche de mai à décembre) et moyenne à forte pour l'oïdium. Il n'y pas eu de pression black-rot contrairement à l'année 2015.

- **Les agroéquipements utilisés pour les traitements fongicides et plages horaires de traitement dans la journée**

En viticulture en région PACA les vignes sont très majoritairement traitées avec des voûtes pneumatiques 4 mains 4 canons du type de la photo ci-dessous (Figure) :



Figure 30 : Pulvérisateur de type voûte pneumatique 4 mains 4 canons dans une vigne

Certains viticulteurs utilisent des lances en début de végétation et certains ont des aéroconvecteurs axiaux ou tangentiels, il y a très peu d'appareils traitant en face par face ou avec des panneaux récupérateurs (Figure 31).

**Face par face avec
panneaux récupérateurs**



Face par face à jet porté



**Aéroconvecteur à flux
tangential**



Figure 31 : Autres types de pulvérisateurs viticoles

La vitesse de traitement est en général comprise entre 4 et 5 km/h soit 45 min à 1 h pour traiter un hectare.

Concernant le matériel de pulvérisation et les pratiques quelques différences sont à noter entre les trois départements viticoles :

- **Matériel de pulvérisation**

En dehors des premiers traitements réalisés parfois à la lance, les principaux types de matériels utilisés sur les différents départements de PACA sont en pourcentage (Figure 32) :

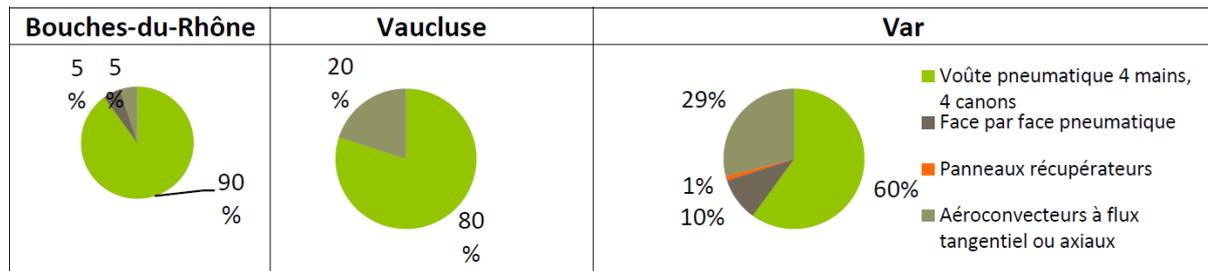


Figure 32 : Répartition du parc de pulvérisateurs viticoles en PACA

○ **Les pratiques de pulvérisation**

En début de végétation les traitements sont faits tous les 4 rangs (jusqu'à 8 feuilles étalées) en général ou dans de rares cas à la lance puis ensuite ils se font tous les 3 rangs ou tous les 2 rangs. En pleine végétation les traitements sont réalisés tous les 3 rangs ou 1 rang sur 2.

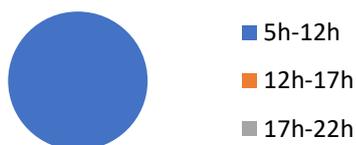
○ **Période de traitement dans la journée**

En début de saison tant qu'il ne fait pas chaud, les traitements sont généralement réalisés le matin de 7 h à 12 h. Dans certains secteurs très ventés de PACA à cause du mistral, il faut traiter en début de journée avant que le vent se lève (en général avant 10 h). Ensuite lorsqu'il fait plus chaud dans la saison à partir de mi-juin les traitements ont lieu beaucoup plus tôt le matin et en fin de journée.

Il y a aussi les questions de voisinage qui doivent être prise en compte. Ainsi dans certaines zones comme dans le Var où il y a beaucoup de campings (ex : Brignole, Golfe de St Tropez, Fos sur Mer, Presqu'île de Giens, Hyères, Saint-André-de-Figuière), les domaines viticoles traitent majoritairement le matin (6-10 h) et la pulvérisation confinée se développe aux abords des campings. En dehors des touristes il y a aussi les résidents, ainsi dans le secteur de Berre il n'y a pas de traitements la nuit pour ne pas gêner les riverains. Dans les zones moins touristiques ou avec moins de public aux abords des parcelles (ex : Cotignac), les traitements ont lieu principalement le soir, la nuit ou très tôt le matin.

Les situations étant très variables il est très difficile de définir précisément des plages horaires de traitements. On peut retenir schématiquement la répartition suivante (Figure 33) :

Début mai à mi-juin



Mi-juin à fin juillet

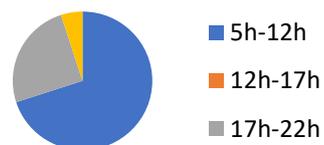


Figure 33 : Périodes de traitement privilégiées dans la journée pour les traitements fongicides en viticulture

- **Tébuconazole : une SA utilisée pour la lutte anti-oïdium en viticulture**

Il est très utilisé en viticulture conventionnelle dans les trois départements pour lutter contre l'oïdium car il est moins cher que certaines autres substances actives et de plus il a un effet sur le black-rot pour lequel la pression peut être importante certaines années (ex : 2015). Il est appliqué 1 fois ou 2 fois maximum dans la saison pour éviter les résistances (Tableau 5). Lorsqu'il est appliqué plusieurs fois dans la saison, il est alterné avec d'autres substances actives. Les cadences de traitements sont de 14 jours. Son positionnement se situe selon les exploitations entre le début de végétation (ex : 5 à 6 feuilles sur Carignan, cépage sensible à l'oïdium) ou un peu plus tard pour les cépages moins sensibles et la nouaison ou la fermeture de la grappe selon les cas.

Tableau 5 : Calendrier d'utilisation du tébuconazole en viticulture

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Vigne					1 à 2 applications							

Les produits commerciaux utilisés varient d'un vignoble à l'autre en fonction des distributeurs présents sur les zones concernées (CAPL, établissements Perret, Agrotech 84, Soufflet Vigne...). Les produits les plus couramment utilisés sont : MAYANDRA, ABILIS, PHYSALIS, FORMOSE, EOLE... (200 g/L de tébuconazole avec une dose homologuée de 0,4 à 0,5 L/ha).

- **Folpel : une SA couramment utilisée pour la lutte anti-mildiou de la vigne**

Il est utilisé couramment sur les trois départements pour lutter contre le mildiou de la vigne en général une fois ou deux fois durant la saison mais son utilisation est déconseillée par les techniciens du fait de sa toxicité car il est CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique). Il est généralement appliqué en encadrement de la floraison jusqu'à nouaison (Tableau 6). Ensuite les traitements sont faits avec du cuivre ou avec d'autres spécialités commerciales associant par exemple du metirame de zinc + fosetyl al (ex : Sillage) ou du fosetyl al + mancozèbe.

Tableau 6 : Calendrier d'utilisation du folpel en viticulture

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Vigne					1 à 2 applications							

Les principaux produits commerciaux utilisés sont : FANTIC F, FOLTAN FL, FOLPAN 80 WG, MIKAL, SARMAN, PANTHEOS, VALIANT... (480 g/kg de folpel avec une dose homologuée de 2 kg/ha).

Le folpel n'est jamais appliqué seul il est associé avec du cymoxanil ou du benalaxyl ou du fosetyl ou du dimethomorphe par exemple.

A noter que lorsque les traitements fongicides sont réalisés en début de végétation beaucoup de viticulteurs adaptent la pulvérisation au développement végétatif (ex : fermeture des canons ou des mains du haut) ou bien font des réductions de doses en appliquant OPTIDOSE (IFV, 2014), au cours de la saison.

- **Évolutions entre 2014 et 2017**

Entre 2014 et 2017, les évolutions sont fortes car les techniciens ne prescrivent plus les CMR (cas du folpel, H 351) de plus les viticulteurs font aussi attention de ne pas utiliser des produits nocifs pour leur santé ou celle de ceux qui les entourent. Ainsi on constate une nette diminution de l'utilisation du folpel. Le tébuconazole présente également une certaine toxicité (H 361 d), certains conseillers ne vont plus le prescrire également en 2018. Lorsque les coopératives font des achats groupés de produits phytosanitaires la toxicité est parfois prise en compte actuellement ce qui n'était pas le cas encore récemment.

3.2. Les herbicides

- **Les agroéquipements utilisés pour les traitements herbicides et plages horaires de traitement dans la journée**

Sur les trois départements il n'y a pratiquement plus de désherbage en plein. La pratique la plus courante (70 à 80%) en viticulture conventionnelle est le désherbage sous le rang soit $\frac{1}{3}$ de la surface désherbée chimiquement par hectare avec du travail du sol en inter rang ou travail du sol en inter rang + enherbement un rang sur deux ou un rang sur trois pour permettre le passage du pulvérisateur.

A noter qu'avec les progrès technologiques, les outils de travail du sol sous le rang sont de plus en plus précis et performants ce qui entraîne une diminution de l'utilisation des herbicides même sous le rang. De plus en 2017 en région PACA, 19% du vignoble est conduit en AB (Bio-de-Provence-Alpes-Côte-d'Azur 2017) avec même 25% du vignoble en AB dans les Bouches-du-Rhône, ces surfaces ne reçoivent donc aucun herbicide. Ainsi on peut estimer à 30% le travail du sol intégral. Les rares zones qui sont encore désherbées en plein sont les zones très caillouteuses (ex : secteur de Châteauneuf du Pape).

Pour les applications herbicides les appareils utilisés sont des rampes du commerce (60%) avec ou sans capot de désherbage ou bien des rampes fabriquées par les viticulteurs ou des lances. Certains désherbages sont réalisés avec des quads. Les buses anti-dérive sont couramment utilisées (60%). La vitesse d'avancement est en général comprise entre 4 et 5 km/h.

- **Pendiméthaline : une SA peu utilisée en viticulture**

Elle est peu utilisée sur les trois départements, les résultats techniques ne sont pas très bons avec cet herbicide. C'est un herbicide de pré-levée utilisé à une dose max de 6 L/ha (avec 400 g/L de SA). En pré-levée, les viticulteurs utilisent le plus souvent du KATANA sur les vignes adultes ou du CENT 7 sur les plantiers. Le glyphosate est très utilisé en post levée en fin février-début mars et aussi en taches ensuite en juin. Lorsque la pendiméthaline est utilisée, elle est appliquée une fois seulement en fin février et jusqu'au 15 mars et les traitements ont lieu du matin au soir en évitant les périodes de vent (Tableau 2).

Les produits commerciaux les plus utilisés sont le PROWL 400 ou le BAROUD SC.

Tableau 2 : Calendrier d'utilisation de la pendiméthaline en viticulture

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Vigne		1 seule application fin-février- 15 mars										

- **Evolution entre 2014 et 2017**

Concernant les herbicides il faut noter une très forte diminution de leur utilisation au profit du travail du sol sous le rang et en inter rang. Ceci est lié à la disparition de certains herbicides, à la conversion en agriculture biologique de certaines surfaces et au climat méditerranéen qui ne favorise pas la pousse de l'herbe. La pendiméthaline est peu utilisée en viticulture dans la région PACA.

4. Cultures légumières

Il faut noter que l'APREL (Association Provençale de Recherche et d'Expérimentation Légumière <http://www.aprel.fr/>) édite des fiches phytosanitaires par culture. Ces fiches sont utilisées par les conseillers de chambre d'agriculture et de CETA pour leurs préconisations.

4.1. Les fongicides

- **Les agroéquipements utilisés pour les traitements fongicides et plages horaires de traitement dans la journée**

La majorité des traitements fongiques est réalisée avec des rampes (sur melon, carottes...), certains agriculteurs traitent avec des lances ou voire parfois avec des atomiseurs pneumatiques à dos cela dépend du type de cultures légumières à traiter. Les buses anti dérive sont conseillées mais il semble que peu de personnes en utilisent. Globalement en cultures légumières il faudrait que les constructeurs de pulvérisateurs adaptent les machines car souvent les appareils de traitement ne sont pas adaptés aux différents types de cultures.

Les traitements fongiques ont lieu majoritairement le matin entre 8 h et 12 h (90%) et parfois le soir entre 17 h et 20 h (10%).

- **Usages et calendrier de traitements**

En cultures légumières, le tébuconazole est utilisé pour lutter contre les rouilles, la septosporiose, l'alternaria, l'oïdium selon le calendrier suivant (Tableau 8).

Tableau 8 : Calendrier d'utilisation du tébuconazole en cultures légumières

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Melon					Au moins 1 traitement (Physalis)							
Céleri branche									1 fois (Tebucur 250)			
Choux								1 fois en août ou septembre suivant la date de plantation (Horizon EW)				
Asperge						1 fois ou 2 fois (Horizon EW)						
Poireau	1 à 2 fois en fonction de la date de plantation (Horizon EW)								1 à 2 fois en fonction de la date de plantation (Horizon EW)			

Le folpel : selon les enquêtes menées, il n'est pas utilisé en cultures légumières de plein champ ni en tomates d'industrie suivis par la Sonito (SOciété Nationale Interprofessionnelle de la *TO*mate).

Il n'a pas été possible d'obtenir de réponse concernant son utilisation en pommes de terre (ex : sur la zone des pommes de terre de Pertuis).

- **Evolution entre 2014 et 2017**

Depuis ces dernières années, les utilisations du tébuconazole et du folpel sont en très forte diminution car les conseillers ne préconisent plus ces substances actives à cause de leur toxicité. Ils préconisent par exemple du soufre pour l'oïdium ou des produits de bio contrôle (ex : Limocide).

4.2. Les herbicides

- **Les agroéquipements utilisés pour les traitements herbicides**

Pour le désherbage en cultures légumières, des rampes sont utilisées en général équipées de buses anti-dérive.

- **Pendiméthaline : calendriers des traitements**

Sur les deux substances actives herbicides étudiées seule la pendiméthaline est utilisée principalement sur carotte et choux selon le calendrier suivant (Grandes cultures).

Tableau 3 : Calendrier d'utilisation de la pendiméthaline en cultures légumières

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Choux								1 application avant plantation				
Carotte		1 application après le semis du 15 février à mi-juillet (PROWL 400)									1 fois au semis	

- **Evolutions entre 2014 et 2017**

Il y a de moins en moins de substances actives disponibles en désherbage des cultures légumières. Les herbicides sont de moins en moins utilisés au profit du paillage pour les cultures plantées (ex : melon) ou du travail du sol. Pour les cultures

semées (ex : carottes) les herbicides à large spectre ont tendance à disparaître ce qui oblige les agriculteurs à mélanger plusieurs produits.

5. Grandes cultures

- **La situation phytosanitaire en 2017**

L'année 2017 est une année de faible pression en maladies en grandes cultures.

- **Les agroéquipements utilisés pour les traitements phytosanitaires**

En grandes cultures, les traitements sont réalisés avec des rampes à jet porté que ce soit pour les traitements fongicides ou herbicides. La largeur des rampes est en moyenne de 20 m mais peut varier de 12 à 36 m). La plupart se situe entre 18 et 24 m

Les vitesses d'avancement utilisées sont en moyenne de 8 km/h (entre 6 et 10 km/h).

On peut retenir un temps de chantier moyen de 20 minutes par hectare, qui varie selon la largeur des équipements.

Les buses anti-dérive sont couramment utilisées en grandes cultures. Il s'agit principalement de buses à fente (110° d'angle). Leur usage s'est répandu depuis une dizaine d'années suites aux actions des conseillers des chambres d'agriculture et des instituts techniques.

Il n'y a pas de règle générale pour une période privilégiée pour les traitements. C'est principalement lorsque les conditions d'hygrométrie sont requises que les agriculteurs traitent : le matin ou en fin de journée.

5.1. Les fongicides

- **Calendriers de traitements concernant les substances actives étudiées**

Très peu de traitements fongicides réalisés dans la région PACA sur les productions céréalières du fait du climat et d'une pression maladies relativement faible par rapport à d'autres régions de France. La plupart des agriculteurs ne réalisent pas ou peu de traitements fongicides sur leurs cultures.

Sur blé, le tébuconazole est utilisé 1 fois dans l'itinéraire technique, au stade 2 nœud/fin floraison (mai) (avec une application de 1 L/ha avec 250 g/L de SA). Il est utilisé contre la rouille brune du blé. Le tébuconazole est peu utilisé en céréales car ce ne sont pas les cultures principales dans les rotations. Cette substance est principalement utilisée sur pois-chiche et pois, donc sur de faibles surfaces en région PACA.

5.2. Les herbicides

Le S-métolachlore (ALISEO GOLD SAFENEUR) est couramment utilisé sur maïs fin avril – début mai. Une seule application à la dose homologuée de 2,1 L/ha avec 915 g/L de s.a.

La pendiméthaline (PROWL 400, BAROUD SC, NIRVANA) est généralement peu utilisée sur céréales. Elle est utilisée en protéagineux (pois, féverole, tournesol) avec une application par an.

- Pour le tournesol et le sorgho (application de 3 à 3,3 L/ha, 400 g/L de SA), la pendiméthaline est utilisée en avril/mai pour le semis
- Pour le pois (application à 3 L/ha), la pendiméthaline est utilisé en désherbage de rattrapage au semis à l'automne (octobre-novembre)

Quel que soit la culture, cette substance est peu utilisée. Elle n'est pas prioritaire dans les programmes de traitement. Elle est utilisée en rattrapage.

Ces quatre substances actives sont généralement utilisées selon le calendrier en Tableau 10 :

Tableau 10 : Calendrier de traitements en grandes cultures

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Tébuconazole												
Céréales (Blé)												
S-Métolachlore												
Maïs												
Pendiméthaline												
Tournesol, Sorgho												
Pois												

De plus, ces substances sont très généralement utilisées à la dose homologuée ou en mélange à dose réduite.

- **Evolutions entre 2014 et 2017**

Depuis 2014, l'utilisation des buses anti-dérive sur les rampes a augmenté.

Dans la région PACA, la culture du pois protéagineux se développe et peut expliquer des évolutions de l'utilisation de la pendiméthaline.

Le tébuconazole est une substance qui n'est plus vraiment utilisée dans les programmes de traitement. Des phénomènes de résistance apparaissent et aujourd'hui il s'agit plutôt de trouver des alternatives à l'utilisation de cette substance.

Entre 2014 et 2017, en fonction des conditions climatiques, la pression parasitaire peut varier ce qui peut conduire à une évolution des doses employées par exemple.

6. Plantes à parfum, aromatiques et médicinales

La pendiméthaline est homologuée sur certaines plantes aromatiques que sont : la sarriette, le thym, le romarin et l'origan. Ces cultures représentent des très petites surfaces sur la zone d'étude et sont installées pour 4 à 5 ans. Les autres substances actives ne sont pas homologuées en PPAM ou non utilisées s'agissant de fongicides.

- **Les agroéquipements utilisés pour les traitements herbicides avec la pendiméthaline**

Les pulvérisateurs utilisés sont des rampes (type grandes cultures) de 6 à 10 m. La technologie est du jet projeté. L'utilisation des buses anti-dérive est en progression.

Les vitesses d'avancement sont en moyenne de 7-8 km/h.

- **Calendriers de traitements herbicides**

Le PROWL 400 est utilisé principalement sur sol nu et préparé avant la plantation à l'automne (septembre-octobre) ou au printemps (février-avril). En pré-plantation, son usage est courant par les producteurs. En revanche, il est rarement utilisé dans le cas de cultures déjà installées.

Dans tous les cas, il est utilisé au maximum 1 fois par an à la dose de 1,5 L/ha.

- **Evolutions entre 2014 et 2017**

Aucune évolution n'est à noter concernant l'utilisation de ces substances ou du matériel utilisé.

7. Synthèse par substance active

Pour chaque substance active étudiée, les fiches suivantes résument les principaux résultats issus des travaux d'enquêtes.

Tébuconazole

Principaux produits commerciaux utilisés

Cerise	LUNA EXPERIENCE	200	0.5	100
Cerise	HORIZON ARBO	250	0.75	187.5
Pêche	LUNA EXPERIENCE	200	0.5	100
Pêche	HORIZON ARBO	250	0.5	125
Abricot	LUNA EXPERIENCE	200	0.5	100
Abricot	HORIZON ARBO	250	0.5	125
Pommier	LUNA EXPERIENCE	200	0.5	100
Vigne	MAYANDRA	200	0.5	100
Vigne	ABILIS	225	0.25	56.25
Vigne	PHYSALIS = NATIVO	500	0.16	80
Vigne	FORMOSE = CORAIL	250	0.4	100
Vigne	EOLE = STARPRO	430	0.25	107.5
Melon	PHYSALIS = NATIVO	500	0.3	150
Céleri	PHYSALIS = NATIVO	500	0.4	200
Choux	PHYSALIS = NATIVO	500	0.4	200
Asperge	PHYSALIS = NATIVO	500	0.4	200
Poireau	PHYSALIS = NATIVO	500	0.4	200
Céréales	HORIZON EW	250	1	250

Usages

Fruits à noyaux : monilioses – 1 application par an autorisée

Fruits à pépins : maladies de conservation, oïdium, tavelure : usage très rare – 1 application par an autorisée (Luna)

Vigne : oïdium, black rot, rougeot parasitaire – très utilisé en saison

Cultures légumières : rouilles, septoriose, alternaria, oïdium

Grandes cultures : septoriose et rouille brune du blé + rouille du pois chiche et du pois

Tous les produits commerciaux à base de tébuconazole sont classés CMR, c'est une des raisons qui explique leur utilisation réduite en région PACA, les conseillers évitant de l'inclure dans leur programme de traitement dès lors que des alternatives existent.

Périodes d'utilisation

Répartition des périodes d'utilisation dans l'année selon les productions (nombre d'applications) – Rose : fruits à noyaux, Vert : vigne, Bleu : cultures légumières, Orange : Grandes cultures

janvier	février	mars	avril	mai	juin	juillet	août	septembre	octobre	novembre	décembre
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
				Cerise (1 à 2)							
		Abricot (1)			Pêche (1 à 2)						
				Vigne (1 à 2)							
				Melon (1)							
								Céleri (1)			
							Choux (1)				
					Asperge (1 à 2)						
	Poireau (1 à 2)										
				Céréales (1)							

Ce qu'il faut retenir :

Le tébuconazole est une substance active présente dans de nombreux produits homologués sur toutes les productions de PACA ou presque.

Compte tenu des calendriers de cultures, il est susceptible d'être utilisé presque toute l'année. Son usage est cependant réduit, du fait notamment de sa toxicité, sauf en vigne où le prix des produits et leur polyvalence le rend très concurrentiel.

Folpel

Principaux produits commerciaux utilisés

Espèce	Produit commercial	Composition de la spécialité en SA (g/L ou g/kg)	Dose homologuée (L/ha ou kg/ha)	Quantité de SA par ha (g/ha)
Vigne	FANTIC F	480	2	960
Vigne	FOLTAN FL	500	3	1500
Vigne	FOLPAN 80 WDG	800	1.9	1520
Vigne	MIKAL	250	4	1000
Vigne	SARMAN	334	3	1002
Vigne	PANTHEOS	600	2	1200
Vigne	VALIANT	250	3	750

Usages

Vigne : mildiou – très utilisé en saison

Tous les produits commerciaux à base de folpel sont classés CMR, c'est une des raisons qui explique leur utilisation réduite en région PACA, les conseillers évitant de l'inclure dans leur programme de traitement dès lors que des alternatives existent.

Périodes d'utilisation

Répartition des périodes d'utilisation dans l'année selon les productions (nombre d'applications) – Vert : vigne

janvier	février	mars	avril	mai	juin	juillet	août	septembre	octobre	novembre	décembre
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
					Vigne (1 à 2)						

Ce qu'il faut retenir :

Le folpel est une substance active couramment utilisée en viticulture en région PACA pour lutter contre le mildiou.

Il est généralement utilisé en encadrement de la floraison jusqu'à la nouaison (mai-juin).

Son usage se réduit du fait notamment de sa toxicité.

Pendiméthaline

Principaux produits commerciaux utilisés

Espèce	Produit commercial	Composition de la spécialité en SA (g/L ou g/kg)	Dose homologuée (L/ha ou kg/ha)	Quantité de SA par ha (g/ha)
Pomme	PROWL 400 = BAROUD SC	400	6	2400
Vigne	PROWL 400 = BAROUD SC	400	6	2400
Chou	PROWL 400 = BAROUD SC	400	3.3	1320
Carotte	PROWL 400 = BAROUD SC	400	2	800
Tournesol	PROWL 400 = BAROUD SC	400	3.3	1320
Sorgho	PROWL 400 = BAROUD SC	400	3	1200
Pois	NIRVANA	250	4.5	1125
PPAM	PROWL 400 = BAROUD SC	400	1.5	600

Usages

La pendiméthaline est un herbicide de pré-levée. Son champ d'activité s'étend à un grand nombre de dicotylédones et de graminées (panic, sétaire, digitale). Il a une assez longue persistance d'action.

Périodes d'utilisation

Répartition des périodes d'utilisation dans l'année selon les productions (nombre d'applications) – Rose : fruits à noyaux, Vert : vigne, Bleu : cultures légumières, Orange : Grandes cultures, Gris : Plantes à Parfum, Aromatiques et Médicinales

janvier	février	mars	avril	mai	juin	juillet	août	septembre	octobre	novembre	décembre
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Pommes (1)									
	Vigne (1)										
							Choux (1)				
	Carotte (1)									Carotte (1)	
			Tournesol (1)								
			Sorgho (1)								
									Pois (1)		
	PPAM (1)								PPAM (1)		

Ce qu'il faut retenir :

La pendiméthaline est une substance active homologuée sur une large gamme de cultures de PACA. Elle est cependant peu utilisée car il existe d'autres herbicides plus efficaces. Les méthodes alternatives à l'utilisation des herbicides se développent (travail du sol, enherbement, paillage...). En cultures pérennes, la pendiméthaline est utilisée au printemps. En grandes cultures et cultures légumières, elle est utilisée au printemps et à l'automne.

S-métolachlore

Principaux produits commerciaux utilisés

Espèce	Produit commercial	Composition de la spécialité en SA (g/L ou g/kg)	Dose homologuée (L/ha ou kg/ha)	Quantité de SA par ha (g/ha)
Maïs	ALISEO GOLD SAFENEUR/DUAL GOLD SAFENEUR	915	2.1	1921
Maïs	CALIBRA	400	3.75	1500
Maïs	MERCANTOR GOLD	960	2	1920
Sorgho	MERCANTOR GOLD	960	1.4	1344
Tournesol	MERCANTOR GOLD	960	1.4	1344

Usages

Le S-métolachlore est couramment utilisé sur maïs au moment du semis. Il est plus rarement utilisé sur tournesol et sorgho.

Périodes d'utilisation

Répartition des périodes d'utilisation dans l'année selon les productions (nombre d'applications) – Orange : Grandes cultures

janvier	février	mars	avril	mai	juin	juillet	août	septembre	octobre	novembre	décembre
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
				Maïs (1)							
				Sorgho (1)							
				Tournesol (1)							

Ce qu'il faut retenir :

Le S-métolachlore est couramment utilisé sur maïs. Cette culture ne fait pas partie des cultures majoritaires en PACA.

Conclusions sur les usages et les pratiques en région PACA

Ce travail d'enquête a uniquement été illustré dans ce rapport par deux des molécules sélectionnées, les fongicides folpel et tébuconazole. Toutefois, les quatre substances actives sur lesquelles les enquêtes ont porté (folpel, tébuconazole, pendiméthaline, S-métolachlore) sont retrouvées depuis plusieurs années dans les prélèvements d'air réalisés par AtmoSud, l'Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) de la région PACA. Les enquêtes qui ont été menées auprès d'experts sur les pratiques d'utilisation de ces substances actives sur les principales cultures de la région PACA (arboriculture, viticulture, grandes cultures, cultures légumières et PPAM) dans les quatre principaux départements producteurs (Alpes-de-Haute-Provence, Bouches-du-Rhône, Var, Vaucluse) ont permis de mettre en évidence plusieurs points.

Concernant les deux substances actives fongicides, le tébuconazole est principalement utilisé en arboriculture et en viticulture, le folpel en viticulture. Ces deux substances ayant des profils toxicologiques défavorables elles sont de moins en moins prescrites par les organismes de conseil et donc de moins en moins utilisées par les agriculteurs depuis 2014.

Concernant les herbicides, la pendiméthaline est également peu utilisée sur les différentes cultures. Le S-métolachlore est utilisé en maïs, culture présente mais non majoritaire dans la région. Il faut noter que d'une manière générale l'utilisation des herbicides est en réduction depuis 2014 du fait du développement d'outils de travail du sol plus performants (ex : travail du sol sous le rang en vigne), de la disparition de nombreuses substances actives, du développement de méthodes alternatives permettant de ne pas utiliser d'herbicides (ex : paillage en culture de melon...) et de l'augmentation des surfaces en agriculture biologique.

Les utilisations de ces quatre substances d'une zone à l'autre peuvent varier en fonction des pressions des bioagresseurs (ex : 2017 est une année de faible pression de mildiou en vigne car la pluviométrie a été très faible), des prescriptions des organismes de conseils et des produits phytosanitaires commercialisés par les distributeurs de la zone et des cultures présentes.

Les matériels d'application de ces quatre substances sont assez homogènes d'une zone à l'autre de la région PACA. Les matériels utilisés et leurs pratiques d'utilisation (vitesse d'avancement, type de buses, périodes d'application) sont en général mal connus par les experts interrogés. Plusieurs experts ont indiqué que ces questions sont importantes et qu'il serait nécessaire de faire des formations pour les agriculteurs. Il y a peu de conseiller agroéquipement dans les différentes chambres d'agriculture de PACA, il est fait appel au conseiller agroéquipement du Gard. De plus dans certaines zones le matériel est très ancien et vétuste. Il nécessiterait un renouvellement et des aides pour ces nouvelles acquisitions.

Suite à ces informations recueillies sur la région PACA, deux substances actives, le **S-métolachlore** et le **folpel**, ont *in fine* fait l'objet d'une simulation avec le modèle CHIMERE dans le cadre de ce projet, les deux autres substances étant plus complexes à étudier avec le modèle de par leur utilisation sur une diversité de cultures, contrairement au S-métolachlore et au folpel qui sont majoritairement utilisés sur maïs et vigne, respectivement.

Élaboration des modules « processus » et modélisation régionale

Les briques élémentaires décrivant chacun des processus spécifiques aux produits phytopharmaceutiques (émissions, dégradation) ont été intégrées au modèle de chimie-transport CHIMERE pour permettre une modélisation régionale avec CHIMERE. Dans la structuration du projet, l'élaboration des modules « processus » et la modélisation sont donc étroitement liées. Elles ont donc été traitées en concertation, ce qui permet de s'assurer de la compatibilité des développements sur toute la chaîne de développement.

Le schéma (Figure 34) suivant décrit la démarche mise en œuvre.

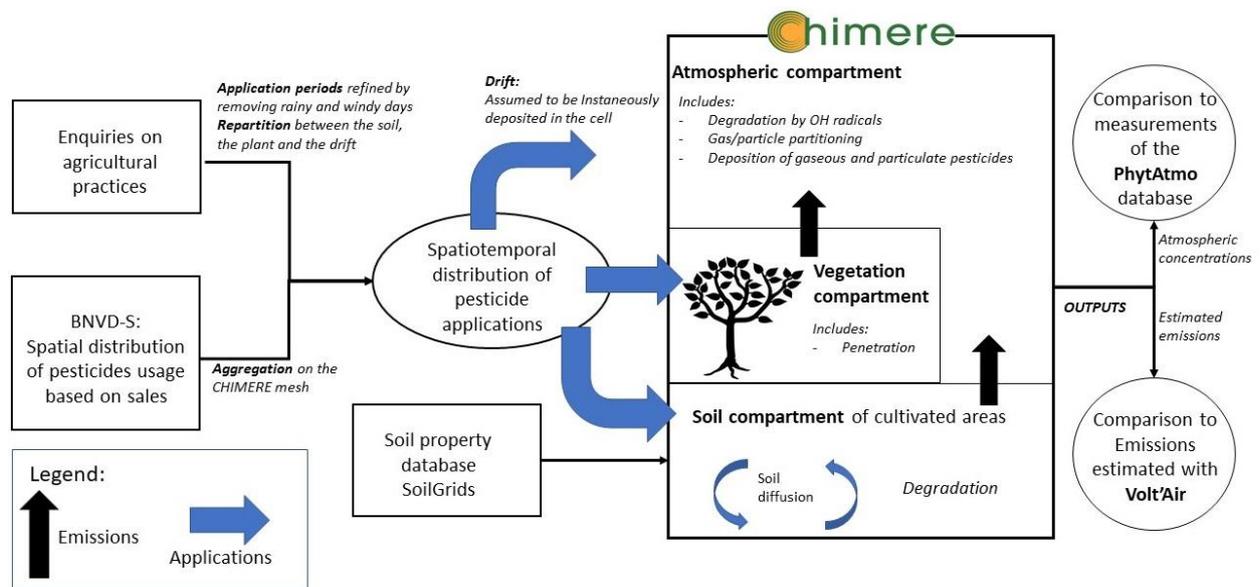


Figure 34 : Schéma de l'organisation des simulations avec CHIMERE indiquant l'origine des données requises.

La zone de simulation choisie est illustrée sur la Figure 35 ci-dessous avec des mailles de 2 km X 2 km environ.

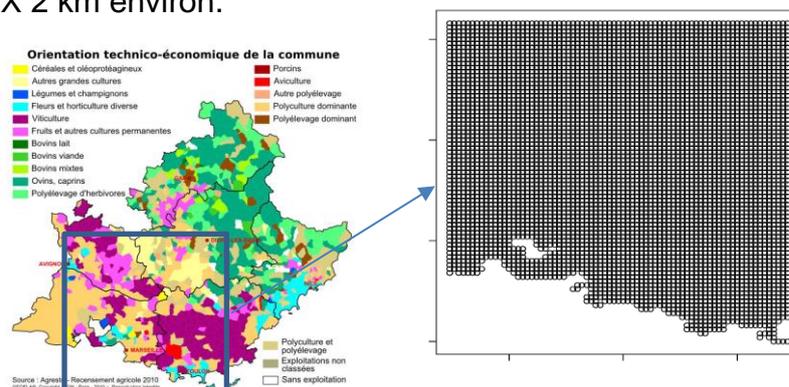


Figure 35 : Répartition spatiale des cultures en PACA (gauche) et zone de simulation avec maille de 2x2 km (droite)

Les données d'entrées concernant les pratiques s'appuient sur les résultats de l'enquête sur les usages en régions PACA présentée plus haut.

Afin de renseigner les quantités de composés utilisées spatialement, nous nous sommes appuyées sur les données de la Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés spatialisée (BNVD-S), fournies par l'INERIS et l'INRAE pour les besoins de ce projet (Carles et al., 2015).

Brièvement, la spatialisation des ventes de produits phytosanitaires s'appuie sur les ventes aux professionnels déclarées par chaque vendeur et agrégées au niveau national (tous vendeurs confondus) par code postal de l'acheteur. La BNVD-S, actualisée chaque année, a été initiée en 2013. Pour spatialiser les ventes, on en désagrège le contenu au niveau de chacun des îlots d'occupation du sol constitutif du code postal. L'information peut alors être ré-agrégée selon l'étendue spatiale considérée. La désagrégation s'appuie sur une carte d'occupation du sol à haute résolution qui intègre les déclarations de surfaces faites par les agriculteurs (Registre Parcellaire Graphique RPG) chaque année pour toucher les aides PAC (Politique Agricole Commune). L'ensemble des parcelles d'une exploitation n'est affecté qu'à un seul code postal, celui du siège de l'exploitation, estimé par la commune regroupant le maximum des surfaces de l'exploitation. La carte est complétée avec les infrastructures pouvant faire l'objet de traitements phytosanitaires (aéroports, cimetières, routes, stades...) obtenue dans les bases de l'IGN. Les espaces agricoles ne faisant pas l'objet de déclarations PAC (essentiellement vigne, maraîchage...) sont reconstitués en combinant les statistiques agricoles avec la base CORINE Land Cover. La désagrégation des ventes se fait dans chacun des polygones constitutifs du code postal considéré. Chaque produit vendu ne sera affecté qu'aux surfaces pour lesquelles il est homologué en prenant en compte les différences de doses homologuées dans les facteurs de répartition (un même produit pouvant être autorisé pour différentes surfaces cartographiées à des doses différentes).

Afin de bien comprendre comment les données sont spatialisées, nous avons rencontré les équipes développant la BNVD-S. Nous avons ainsi pu identifier quelques points de discussion en lien avec l'utilisation des données issues de la BNVD-S dont nous avons besoin :

- Points de vigilance soulevés : le fait qu'une des clefs de répartition des usages sur le territoire porte sur les cultures sur lesquelles les substances sont homologuées ne permet pas de prendre en compte les usages spécifiques locaux (une molécule homologuée n'est pas forcément utilisée sur la culture). Cela peut créer un biais sur la répartition alors estimée, notamment pour les composés homologués sur plusieurs cultures présentes en PACA.
- Les données spatialisées à l'échelle nationale permettent d'évaluer le niveau d'utilisation local en PACA par rapport aux usages limitrophes et d'analyser ainsi les potentiels problèmes de conditions aux limites du domaine simulé à considérer.

L'équipe de la BNVD-S a transmis pour les besoins du projet la distribution spatiales des ventes de S-métolachlore et de folpel sur la France et sur le domaine de simulation retenu sur la région PACA pour l'année 2014 (année disponible au début du projet et pour laquelle des données de concentrations dans l'air étaient disponibles en PACA (Désert et al., 2018) et en France) ainsi qu'illustré sur la Figure 36. Pour les besoins de la modélisation, l'hypothèse est faite que les produits achetés sont utilisés dans l'année et selon un calendrier renseigné grâce aux enquêtes sur les pratiques.

Modélisation de la CONTAMINATION de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

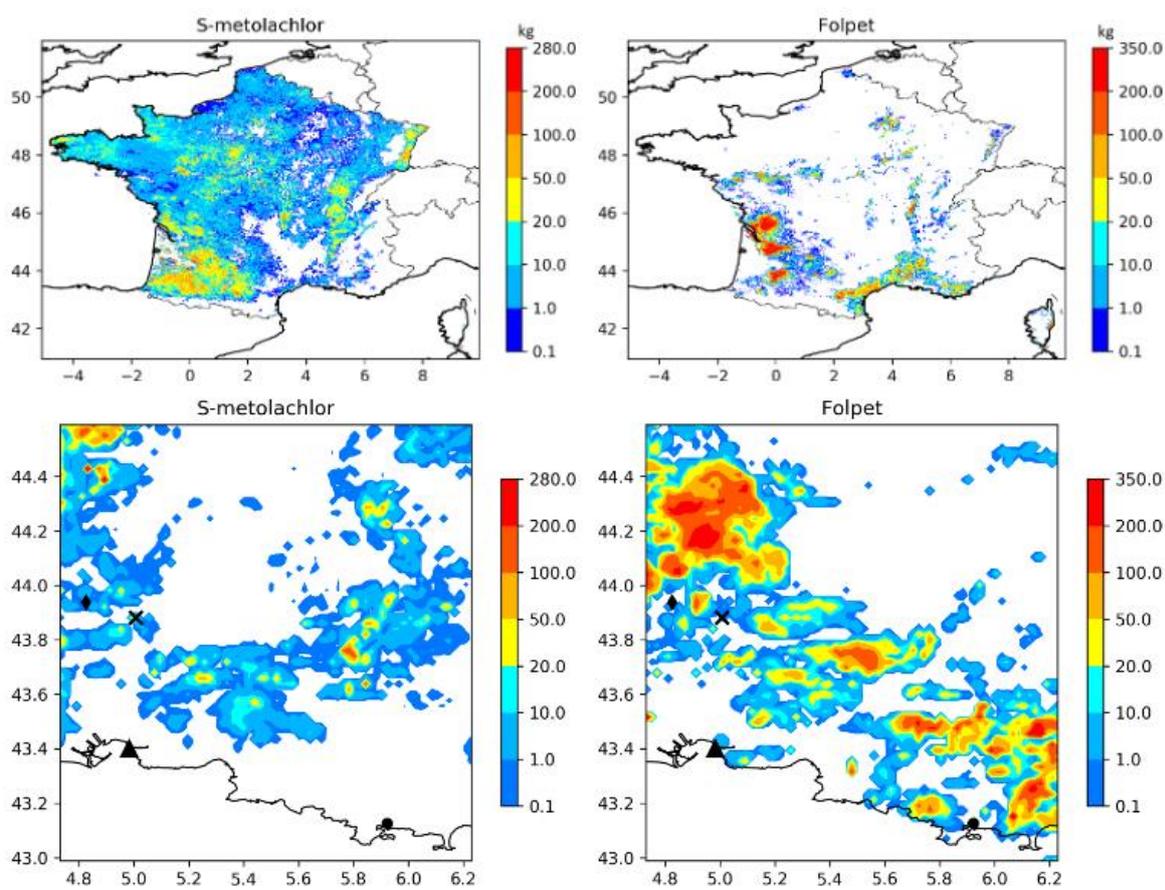


Figure 2 : Données de vente de pesticides spatialisées (utilisée comme données d'usage de pesticides) sur la France (haut) et sur le domaine de simulation PACA retenu dans l'étude. Les symboles montrent la position des stations de mesures disponible sur PACA pour l'année 2014. ◆ : Avignon, x : Cavailon, ▲ : Port-de-Bouc et ● : Toulon.

Le S-métolachlore et le folpel ont été choisis pour commencer les développements et notamment le calcul des émissions car 1) le S-métolachlore est appliqué sur sol nu, ce qui permet de commencer par un cas plus simple qu'une application sur couvert végétal, cas par ailleurs déjà étudié expérimentalement par une des équipes partenaires dans le cadre d'un projet antérieur et 2) le S-métolachlore et le folpel sont appliqués essentiellement sur un type de cultures en PACA (maïs et vigne respectivement), ce qui simplifie également l'estimation des quantités utilisées par maille.

Les simulations des émissions de S-métolachlore et de folpel ont également été réalisées avec le modèle Volt'Air à l'échelle de la région PACA, le modèle Volt'Air ayant été développé pour décrire la volatilisation des pesticides à l'échelle parcellaire et prenant en compte les conditions du milieu à cette échelle (Cf. ci-dessous).

On considère que le S-métolachlore est appliqué sur sol nu, généralement en utilisant une rampe projetée avec buses classiques standard. Une répartition sol/plante/air du produit est appliquée selon Hulin et al. (2021) soit 80% de la dose apportée sur le sol utilisée pour la volatilisation et 20% de perte aérienne. Pour le folpel, la technique de pulvérisation la plus courante en PACA est la pulvérisation par jet, ce qui donne d'après Hulin et al. (2021), 30% de perte dans air lors application, 10% au sol et 60% sur la feuille.

Temporalité des applications en fonction des conditions météo

Les enquêtes sur les pratiques ont permis d'identifier des créneaux horaires possibles de traitements selon des plages privilégiées dans la journée). Pour le S-métolachlore, il s'agit des plages suivantes 8-12 h et 17-20 h. Selon ces contraintes, la probabilité globale de traitements à 10 h et/ou 17 h est appliquée à la dose totale reçue sur la maille d'étude pour la répartir sur la période d'application possible (15 avril-15 mai).

Pour le folpel, la modalité de deux applications est retenue dans la plage horaire 8h-12h avec une application sur les conditions climatiques le permettent à 10h sur la période allant du 1^{er} mai au 30 juin. Pour Volt'Air, les simulations sont lancées sur une période plus longue en pré période d'application afin d'initialiser le modèle pour le contenu en eau du sol. Ainsi, dans le cas du folpel, les simulations couvrent la période du 15 mars au 1er juillet.

Afin d'affiner la temporalité des applications au sein des périodes de traitements identifiées par les enquêtes sur les pratiques nous avons considéré que l'application de produits phytosanitaires ne peut être envisagée sous certaines conditions climatiques, notamment un vent inférieur à une vitesse seuil de 19 km/h (réglementaire). Ainsi, la probabilité de traitement liée à la vitesse du vent P_{vent} est considérée nulle si la vitesse du vent est supérieure à 19 km/h. Nous faisons également l'hypothèse qu'au-dessus d'un seuil de cumul de pluie, l'agriculteur ne peut pas intervenir sur la parcelle. La probabilité d'application en fonction d'une quantité de pluie P_{pluie} est exprimée de la manière suivante : si le cumul de pluie est inférieur à 5mm/jour, la probabilité d'appliquer est :

$$P_{pluie} = e^{-(0.69 * \text{quantité de pluie})}$$

sinon

$$P_{pluie} = 0$$

La probabilité globale d'application sur la période possible est alors obtenue par le produit de la probabilité liée au vent par la probabilité liée à la pluie

$$P_{globale} = P_{vent} * P_{pluie}$$

Elle est ensuite discrétisée sur la période d'application possible de la substance, pour avoir à chaque pas de temps horaire possible, la dose de ce composé appliquée, $Quantité_{Subs_i(t)}$, en kg/ha, à partir de la quantité totale, $Quantité_{totale_Subs}$, selon l'équation :

$$Quantité\ de\ produit\ (t)\ en\ kg/ha = (P_{globale}(t) / \sum P_{globale}) * Quantité\ totale\ de\ produit\ en\ kg/ha$$

Présentation du modèle Volt'Air et des scénarios de simulation

Volt'Air-Veg est un modèle mécaniste prédictif, qui permet de décrire le bilan d'énergie, les flux de chaleur, d'eau (selon différentes fonctions de pédotransfert, dont celle de Van Genuchten, utilisée dans le cadre de cette étude) et de volatilisation des pesticides depuis le sol et le couvert végétal à l'échelle d'une parcelle. L'échelle temporelle est infra-horaire avec un pas de temps de calcul variable en ce qui concerne les transferts dans le sol (fonction de l'intensité de pluie notamment). Volt'Air-Veg est

issus du couplage entre le modèle Volt'Air, Garcia et al. 2014) et Surf atm (Lichiheb et al., 2016).

$$F_{volat,soil} = Ku^* a_i C \left(\frac{0.3 x}{z_0} \right)^{b_i}$$

avec $F_{volat,soil}$ le flux de volatilisation ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$), u^* la vitesse de friction (m/s), K la constante de Von Karman (=0.4), a_i et b_i deux coefficients du modèle d'advection (sans dimension), C la concentration atmosphérique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), x le fetch (m) et z_0 la longueur de rugosité (m).

Concernant les applications depuis un sol nu, la volatilisation des pesticides dans l'air est calculée par l'approche d'advection locale (voir équation ci-dessus) couplée au modèle d'équilibre physico-chimique de Jury (Jury et al., 1983) décrivant l'adsorption du pesticide entre le gaz et l'eau sur la base de la loi de Henry et la phase eau/sol sur la base du coefficient d'adsorption K_d calculé comme le produit de la fraction organique du sol et de la valeur K_{oc} du composé, équilibres supposés être instantanés pour une solution idéale selon l'équation ci-dessous.

$$C_T = \rho_s C_s + a_w C_{aq} + a_a C_g$$

avec C_T la concentration totale du pesticide dans le compartiment du sol, C_s , C_g et C_{aq} , les concentrations dans la phase solide, dans la phase gazeuse et dans les phases aqueuses respectivement, $\rho_{s,ref}$ la densité du sol, a_w et a_a la teneur en eau volumétrique du sol (m^3/m^3) et la teneur en air dans les pores du sol (m^3/m^3) respectivement.

La volatilisation depuis le couvert végétal est calculée grâce à un schéma résistif. La pénétration du composé dans la feuille doit être pris en compte afin d'estimer la proportion de composé résiduel sur la surface de la feuille disponible à la volatilisation. La description ici sélectionnée est basée sur une description via différents compartiments et des paramétrisations de l'adsorption et de la pénétration des composés à partir des propriétés physico-chimiques des composés selon les résultats expérimentaux de Lichiheb et al. (2015). En bref, la quantité totale de pesticides dans les différents compartiments de la feuille, Q_{tot} ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) est donnée par l'équation suivante (Lichiheb et al. (2016)) :

$$Q_{tot} = Q_{s;nad} + Q_{s;ad} + Q_i$$

avec Q_i la quantité de pesticide accumulée dans le tissu foliaire ($\mu\text{g}/\text{m}^2$), $Q_{s;nad}$ la quantité de pesticide non adsorbée sur la surface de la cuticule et $Q_{s;ad}$ la quantité de pesticide adsorbée sur la surface de la cuticule ($\mu\text{g}/\text{m}^2$). Seule la fraction de masse dans la phase non adsorbée est supposée disponible pour la volatilisation. L'adsorption des pesticides sur la cuticule et leur pénétration ultérieure sont calculées grâce à des relations dérivées des résultats expérimentaux et des propriétés physico-chimiques des composés.

Le flux de volatilisation ($\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$) est donné par l'équation suivante :

$$F_{volat,leaf} = - \frac{1}{R_b} (C_{top} - C_{s,eff})$$

avec R_b la résistance de la couche limite du couvert végétal (s/m), C_{top} les concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans l'air près du sommet du couvert végétal (calculées en fonction de la concentration de pesticides dans l'air au niveau de référence, de la résistance aérodynamique au-dessus de la canopée et de $C_{s,eff}$) et $C_{s,eff}$ la concentration dans l'air juste au-dessus de la feuille (calculée en fonction de la pression de vapeur du composé à saturation et de la quantité de pesticide disponible pour la volatilisation $Q_{s,nad}$). L'effet de la formulation du pesticide sur la volatilisation et la pénétration dans les feuilles peut être pris en compte selon une approche empirique. Ce modèle a été développé pour calculer la volatilisation du pesticide après une application sur une culture homogène bien développée. Dans cette étude, nous avons utilisé ce modèle pour l'application dans les conditions de la vigne car aucun modèle n'est disponible jusqu'à présent pour décrire la volatilisation des pesticides à partir de la vigne.

A noter que la relation d'adsorption introduite a été développée lors d'une application de fongicides sur feuilles de blé et sur la gamme de valeurs de K_{ow} suivante $2,43 < \log K_{ow} < 3,85$. Ainsi, pour $\log K_{ow} < 2,43$, l'adsorption est considérée nulle, et pour $\log K_{ow} > 3,85$, l'adsorption est considérée comme totale. Le $\log K_{ow}$ du folpel étant de 3,02, ce composé est dans la gamme de valeur de $\log K_{ow}$ explorée par cette paramétrisation.

Scénarios de simulation avec Volt'Air-Veg dans le cadre de COPP'R

Le domaine d'application de ce module porte sur 4 départements de la région PACA : Var (83), Bouches-du-Rhône (13), Vaucluse (84), Alpes de Haute Provence (04) résolu selon des pixels de 2 km de côté, ce qui représente 5183 mailles en excluant la mer. Le modèle Volt'Air-Veg calcule des émissions sur les mailles du domaine sur lesquelles une culture traitée est présente. Cette estimation des quantités de substances apportées sur la culture par maille se fait par l'utilisation des informations tirées de la Base Nationale de Vente des Distributeurs qui a été Spatialisée (BNVD-S).

Les données météo ont été fournies sur la même échelle à savoir une grille de 2km*2 km par l'INERIS à partir des données issues du modèle de prévision ECMWF - CEPMMT (européen).

Les données sol sont issus 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, 2014 ; Ramanantenasoa et al. 2018). Elles sont issues du croisement de deux bases de données :1). En ce qui concerne la spatialisation des sols, la carte des sols d'Europe au 1 / 1 000 000^{ème} (**ESDB**) et 2) Pour ce qui est des attributs des sols, la base de données de la FAO : *Harmonized World Soil Database (HWSD)* (« HWSD » 2014) pour compléter les informations présentes dans la base ESDB. Les variables de la base HWSD utilisées par le modèle Volt'Air sont celles de la couche TOPSOIL (0-30 cm).

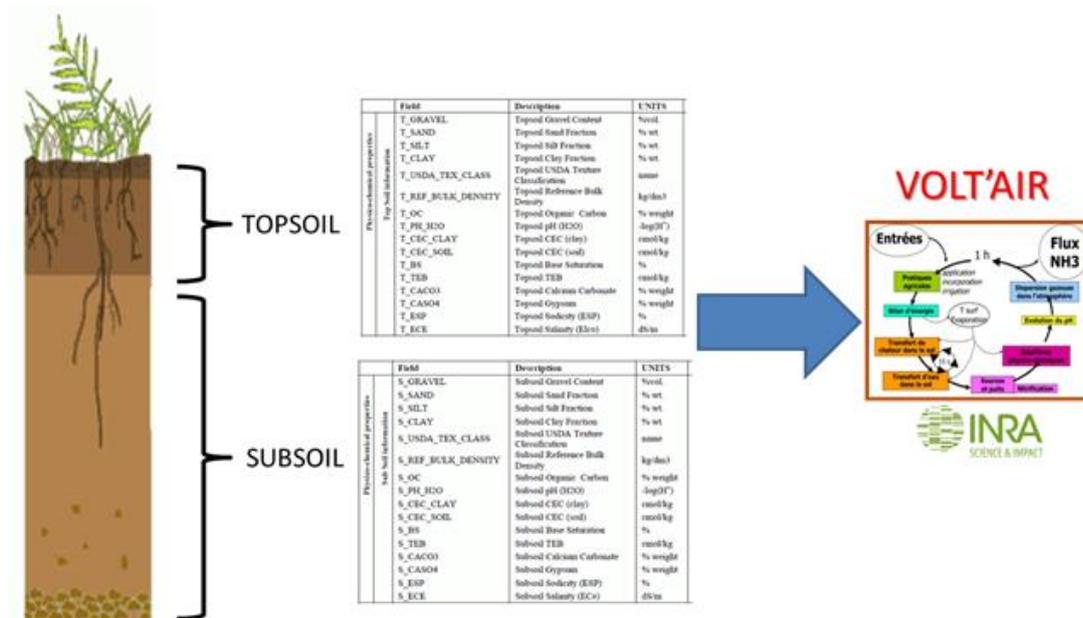


Figure 33 : les principales variables de la base HWSD (« HWSD » 2014) (source projet Ademe cadastre NH3, 2014)

Les variables de la base HWSD utilisées dans le cadre de ce projet sont les suivantes : la texture du sol, sa densité apparente, ainsi que les paramètres nécessaires à la fonction de pédo-transfert de Van Genuchten, i.e., la teneur en eau volumique au point de flétrissement, la teneur en eau volumique à la capacité au champ, la teneur en eau volumique à saturation, la teneur en eau volumique résiduelle, alpha, n et la conductivité hydraulique à saturation. Cette base de données fournit également une information sur la teneur en matière organique du sol. Cependant, la valeur indiquée dans cette base de données étant différentes de celle utilisée par CHIMERE, nous avons choisi de ne conserver que cette dernière, la valeur de la teneur en matière organique influençant le flux de volatilisation via une adsorption plus ou moins accrue dans le sol.

Un traitement de l'ESBD a permis de générer 90 combinaisons de type de sol qui sont classées par unité cartographique selon leur représentativité par taux d'occupation de la surface. En croisant ces plages de sols avec les zones agricoles de Corine Land Cover 2006 et les limites des Petites Régions Agricoles (PRA), les types de sol sont identifiés dans les espaces agricoles de chaque PRA par surface. Ainsi, pour chaque maille (identifiées grâce à leur latitude/longitude) sont renseignés les éléments suivants : les surfaces, les identifiants SOIL90_ID correspondant et leur PCAREA associé (i.e., le pourcentage en surface de chaque sol dans sa PRA : $PCAREA = SURFACE / SURF_TOTAL * 100$). Nous avons retenu les sols majoritaires pour chaque maille à partir des maximums des valeurs MIN_SURF_P et MIN_PCAREA et avons récupéré ainsi l'identifiant SOIL90_ID correspondant nous permettant alors pour chaque maille d'avoir les variables des propriétés du sol nécessaire à Volt'Air en la croisant à la table SOIL90ID.

Traitements des données BNVD pour Volt'Air

Les surfaces traitées dans chaque maille ont été obtenues à partir de la BNVD-S et ont été utilisées pour calculer la dimension de la parcelle traitée, variable nécessaire pour le calcul du flux de volatilisation depuis un sol nu. A cela s'ajoute des tests dépendants des doses apportées et des dimensions minimales de parcelle qui sont nécessaires pour que le modèle Volt'Air fonctionne dans son domaine de validité. A l'issue de ces tests, sera donc utilisé le calcul de la surface provenant de la BNVD-S ou d'un calcul d'une nouvelle surface en fonction des doses appliquées / dimension minimale de la parcelle.

Deux options de simulations de Volt'Air ont été définies :

- Option 1 : dose fixée à une valeur moyenne de 1,9 kg/ha et 1,2 kg/ha pour respectivement le S-métolachlore et le folpel, puis recalcul d'une surface traitée pour conserver la quantité totale censée être appliquée sur la maille (simulations réalisées pour confrontation aux calculs d'émission de CHIMERE)
- Option 2 : calcul de dose correspondant aux données issues de la BNVD-S (via le ratio de quantité utilisée sur la maille et de la surface traitée) et selon si cette valeur est dans une gamme réaliste de dose (à dire d'experts), cette valeur est conservée et sinon, un recalcul est fait en imposant une dose de 1,9 kg/ha et 1,2 kg/ha pour respectivement le S-métolachlore et le folpel. Cette deuxième option a été testée pour le folpel avec la gamme entre 0,225 et 1,52 kg/ha.

Présentation générale du modèle CHIMERE

Le modèle CHIMERE (Couvidat et al., 2018) est un modèle de chimie-transport développé par le CNRS et l'INERIS classiquement utilisé pour réaliser des prévisions de qualité de l'air (www.prevoir.org) mais également pour des études de scénarios de réductions d'émissions (Bessagnet et al., 2014). C'est un code informatique qui réunit un ensemble d'équations représentant le transport et la transformation d'espèces chimiques et qui permet de quantifier l'évolution d'un panache de polluants en fonction du temps sur différents domaines (de l'urbain au continental). À partir de données de météorologie et de flux d'émissions, CHIMERE permet de calculer des champs tridimensionnels horaires de concentrations de polluants dans l'atmosphère. De par les données d'entrée utilisées, le nombre d'équations à résoudre et la physico-chimie qui y est représentée, CHIMERE est un modèle méso-échelle c'est-à-dire simulant la troposphère (de la surface à 20 hPa environ 10 km d'altitude) pour une résolution horizontale de 1 à 100 km et sur des domaines d'étude allant de la ville au continent. Le modèle CHIMERE intègre un schéma chimique comprenant plus d'une centaine de réactions chimiques. Il permet de modéliser la formation et l'évolution des particules atmosphériques de quelques nanomètres à 10 µm. Les aérosols dans CHIMERE sont constitués d'espèces primaires émises directement par les activités humaines, sulfate, nitrate, ammonium mais également naturelle comme les sels marins. Plus d'une centaine de composés gazeux sont modélisés dont l'ozone, les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre.

La météorologie est une donnée essentielle en entrée du modèle, elle peut provenir du centre Européen de prévision météorologique à moyen terme ou bien être simulée à partir du modèle WRF (*Weather Research and Forecasting*). Dans le cadre du projet COPP'R, les données du centre européen ont été utilisées. Enfin, CHIMERE étant un modèle régional, des données de conditions limites issues d'un modèle de chimie globale sont utilisées pour les simulations sur le domaine européen.

Implémentation du devenir des pesticides dans le modèle CHIMERE

Pour traiter du cas des pesticides dans le modèle CHIMERE (et plus généralement des pesticides), le modèle a dû être adapté et certains processus ajoutés (émission par dérive, émission par volatilisation, dégradation dans l'air, partition gaz/particule des pesticides dans l'air et son dépôt sec).

1. Les émissions

La description des émissions vers l'atmosphère requiert la description des :

- émissions par dérive aérienne c'est-à-dire la dispersion par le vent des gouttelettes de spray au moment du traitement ;
- émissions par volatilisation en post application.

Pour prendre en compte la dérive dans CHIMERE, des tests ont été réalisés en considérant des gouttelettes provenant de la dérive (majoritairement constituées d'eau : 97% volumique d'eau) supposées avoir un diamètre d'environ 150 μm (ce qui correspond aux particules de plus bas diamètre). La cinétique d'évaporation de l'eau depuis les gouttelettes (menant à des particules de plus petite taille) de la dérive est prise en compte, mais celle-ci est très lente par rapport à la durée de transport des gouttelettes dans l'air. Ainsi, des simulations montrent que les gouttelettes se déposent sur l'ensemble des surfaces de la maille dans le pas de temps. Cela revient à supposer que les gouttelettes issues de la dérive se déposent sur l'ensemble des surfaces à proximité des zones agricoles où ont été appliquées le produit à l'intérieur de la maille.

Comme la résolution de CHIMERE (de quelques kilomètres) n'est pas suffisante pour calculer le transport de la dérive (qui peut être transporté sur quelques dizaines de mètres ou tout au plus quelques centaines de mètres), il a été choisi de ne pas prendre en compte la dérive directement dans CHIMERE. Des modèles sont spécifiquement développés dans la communauté pour décrire la dérive à l'échelle locale et en prenant en compte les facteurs importants, relatifs aux techniques de pulvérisation, aux conditions météorologiques locales ainsi qu'à la configuration spatiale (par exemple, la présence d'infrastructures paysagères proches des parcelles traitées). Toutefois, dans le cadre du projet. Les émissions indirectes liés à la dérive sont prises en compte via la volatilisation des quantités déposées par dérive. CHIMERE simule donc uniquement les concentrations dues à la volatilisation. Les résultats de CHIMERE pourraient être complétés par l'utilisation de modèles cités ci-dessus pour calculer les concentrations de pesticides à proximité des surfaces traitées.

Pour la description de l'émission par volatilisation, plusieurs options pourraient être utilisées :

- Estimer les émissions avec Volt'Air, en générer un pré-processeur des émissions à fournir à CHIMERE pour calculer les concentrations dans l'air résultantes. Les dépôts et les réémissions sur les surfaces non traitées sont gérés par CHIMERE avec un module de dépôt sec et de réémissions (décrit plus bas). Auquel cas, CHIMERE doit être modifié pour pouvoir prendre en compte des données d'émissions fournis par le modèle Volt'Air. C'est la solution proposée et développée dans le projet.

- Intégrer le modèle d'émission Volt'Air dans le modèle CHIMERE pour traiter l'ensemble des échanges air/sol (dépôt, volatilisation depuis les surfaces agricoles).

Cette solution aurait été la solution idéale mais demande beaucoup de travaux du côté de CHIMERE et de Volt'Air.

- Utiliser un module dans CHIMERE et décrivant les échanges entre l'atmosphère, le sol et la végétation ont été rajouté.

La première solution était celle initialement prévue mais c'est finalement la solution consistant à utiliser un module d'échange qui a été retenue. Cette option a plusieurs avantages, elle permet de prendre en compte que les échanges sont bi-directionnels, ils peuvent aller dans le sens de l'émission si le sol est fortement contaminé par rapport à l'atmosphère (cas des surfaces traitées aux pesticides) ou dans le sens du dépôt sec si le sol est peu contaminé (cas des surfaces non traitées).

Cependant, pouvoir utiliser un module d'échange dans CHIMERE a nécessité de nombreux développements. Il a été nécessaire de :

- mettre en place un traitement des données de la BNVD-S pour CHIMERE
- modifier les entrées et sorties du CHIMERE pour lire de nouvelles bases de données (notamment sur les propriétés du sol) et pour écrire les concentrations dans le sol et sur le couvert végétal.
- mettre en place une méthode numérique adaptée pour résoudre les équations de volatilisation et de diffusion dans le sol
- ajouter un calcul de température des feuilles qui était absent de CHIMERE
- ajouter le calcul des flux de volatilisation

Au final le module d'échange de composés organiques semi-volatils de Couvidat et al. (2021) a été utilisé pour simuler la volatilisation de pesticides depuis le sol. L'utilisation de ce module permet de prendre en compte la déposition des pesticides dans la phase gazeuse. Le module a été modifié dans le cadre du projet COPP'R pour prendre en compte la volatilisation depuis la couche de pesticides recouvrant les plantes sur la base des paramétrisations utilisées dans Volt'Air (Lichiheb et al., 2016).

2. Évolution des pesticides dans l'air

2.1. Transformations chimiques

Dans l'atmosphère, les pesticides sont essentiellement répartis entre les phases gazeuse et particulaire ce qui va influencer leur devenir atmosphérique. La plupart des pesticides utilisés actuellement étant semi-volatils, ils se retrouvent adsorbés à la surface de particules atmosphériques, qui sont alors le siège de réactions hétérogènes. Les estimations pour la dégradation atmosphérique des pesticides ne prennent que rarement en compte la phase particulaire mais seulement la phase gazeuse. De ce fait, une meilleure connaissance de la réactivité hétérogène des pesticides est cruciale afin de mieux comprendre leur devenir, leurs impacts environnementaux et sanitaires et de simuler leur comportement.

L'objectif est de disposer des constantes cinétiques pour les phases gazeuse et particulaire liées à la réactivité photochimique directe (lumière) et indirecte (ozone, radicaux OH et NO₃) pour les composés étudiés. Ces données cinétiques peuvent être obtenues via la littérature, la modélisation ou expérimentalement. La thèse de C. Mattei (2019), financée par l'ADEME et la région PACA et associée au projet COPP'R, a

notamment permis d'étudier l'influence de plusieurs facteurs (humidité, nature de la surface, concentration) sur la réactivité des pesticides en phase particulaire. Ces travaux sont disponibles sous forme de publications (Mattei et al., 2018, 2019a,b,c) en Annexe.

2.2. Radicaux OH

Actuellement, les constantes de réactivité avec les radicaux OH en phase gazeuse sont estimées dans CHIMERE pour l'essentiel à l'aide de données théoriques issues du programme AOPWIN (*Atmospheric Oxidation Program for Microsoft Windows*) d'EPI suite (Meylan et Howard, 1993). La Figure 37 présente une comparaison entre les données de modélisation via AOPWIN en fonction des données obtenues expérimentalement. Les données cinétiques obtenues via le modèle AOPWIN montrent des accords acceptables en l'absence de données expérimentales.

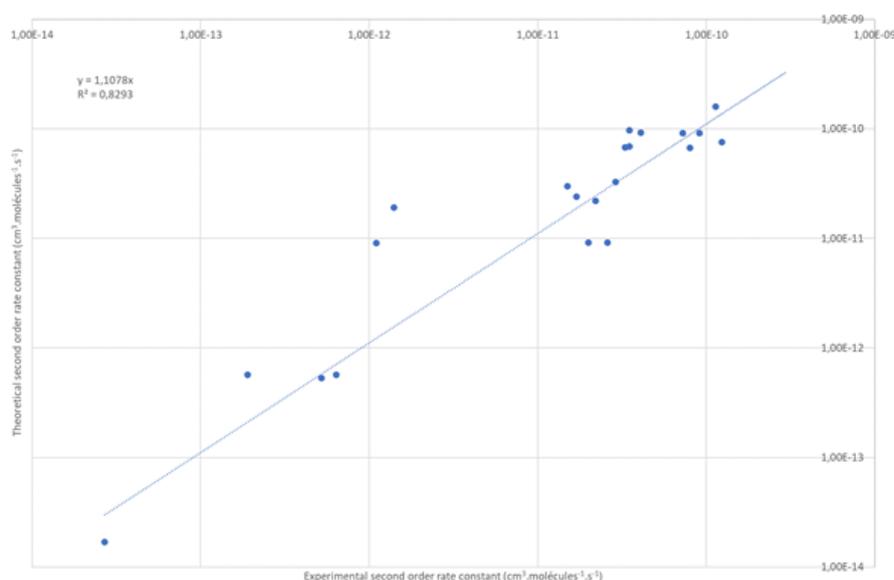


Figure 37 : Comparaison des données cinétiques de dégradation par les radicaux OH obtenues expérimentalement et par modélisation (AOPWIN)

Concernant la phase particulaire, plusieurs supports (silices hydrophile et hydrophobe) et plusieurs humidités (de 0% à 80%) ont été testées dans le cadre de ce projet lors de la détermination des constantes de réactivité afin d'estimer la variabilité des résultats en fonction des conditions expérimentales. Cette variabilité a notamment été estimée pour une des molécules sélectionnées : la pendiméthaline (Mattei et al., 2019a). Pour les 3 autres molécules, les expérimentations n'ont été conduites qu'à 55% d'humidité et un seul support (silice hydrophobe). Les résultats montrent qu'il existe jusqu'à 2 ordres de grandeur de différence entre les constantes cinétiques en phase gazeuse (de l'ordre de 10^{-11} $\text{cm}^3/\text{molécules}/\text{s}$) et en phase particulaire (de l'ordre de 10^{-13} $\text{cm}^3/\text{molécules}/\text{s}$).

Ces études ont montré que les cinétiques de dégradation par les radicaux OH en phase particulaire étaient lentes par rapport à celles en phase gazeuse. Ainsi seules ces dernières ont été prises en compte dans la phase de modélisation (les réactions hétérogènes pouvant être difficile à représenter dans un modèle de qualité de l'air). En conclusion, une constante cinétique de dégradation par les radicaux OH de $1,57 \times 10^{-11}$ $\text{cm}^3/\text{molécules}/\text{s}$ a été utilisée pour le folpel. Concernant le S-métolachlore, les données cinétiques obtenues par modélisation ($5,59 \times 10^{-11}$ $\text{cm}^3/\text{molécules}/\text{s}$) sont très

proches de celles obtenues expérimentalement ($6,83 \times 10^{-11}$ cm³/molécules/s, Chao et al., 2018). Ce sont donc ces dernières qui seront utilisées dans le modèle CHIMERE.

2.3. Ozone

Les constantes de réactivité en phase gazeuse vis-à-vis de l'ozone ne sont disponibles théoriquement que pour quelques molécules. En effet, le modèle AOPWIN ne considère que quelques molécules possédant une double liaison éthylénique comme potentiellement réactive avec l'ozone.

Les constantes de réactivité en phase particulaire ont été déterminées pour les 4 molécules sélectionnées dans le cadre de ce projet. Seule la pendiméthaline a fait l'objet d'expérimentation plus avancée concernant l'influence du support et de l'humidité (Mattei et al., 2018) et de la concentration (Mattei et al., 2019b).

Il n'a pu être mis directement en relation les données cinétiques en phases gazeuse et particulaire pour ces molécules. Toutefois, des études précédentes conduites au laboratoire (Socorro et al., 2015) ont montré que les constantes cinétiques obtenues en phase gazeuse et en phase particulaire sont du même ordre de grandeur : perméthrine $2,3 \times 10^{-19}$ cm³/molécules/s (phase gazeuse) et $(6,0 \pm 0,2) \times 10^{-19}$ cm³/molécules/s (phase particulaire) ; deltaméthrine $2,2 \times 10^{-19}$ cm³/molécules/s (phase gazeuse) et $(8,0 \pm 0,2) \times 10^{-19}$ cm³/molécules/s (phase particulaire).

Considérant les constantes cinétiques déterminées expérimentalement en phase particulaire vis-à-vis de l'ozone (folpel, $2,3 \times 10^{-20}$ cm³/molécules/s et S-métolachlore, $5,5 \times 10^{-20}$ cm³/molécules/s), la réactivité avec l'ozone a été considérée comme négligeable pour les 2 molécules concernées par la modélisation dans CHIMERE.

2.4. Radicaux NO₃

Il n'existe pas de modèle prédictif pour la réactivité des molécules organiques vis-à-vis des radicaux NO₃ dans les phases gazeuse et particulaire. Expérimentalement, peu de données sont disponibles dans la littérature, soit à cause du moindre intérêt porté pour la réactivité vis-à-vis des radicaux NO₃ (principal oxydant nocturne dans la troposphère), soit à cause des difficultés expérimentales engendrées par ce type d'étude.

La génération des radicaux NO₃ au laboratoire de façon stable aux concentrations souhaitées s'est effectivement avérée difficile. Dans ces conditions, parmi les 4 molécules sélectionnées, seule la pendiméthaline a pu être étudiée en phase particulaire (Mattei et al., 2019c) sur de la silice hydrophobe à 40% HR pour une constante cinétique égale à $(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-15}$ cm³/molécules/s.

Les données cinétiques ne sont pas disponibles pour les 2 molécules retenues pour la modélisation dans CHIMERE. La réactivité vis-à-vis des radicaux NO₃ dans les phases gazeuse et particulaire a donc été négligée.

L'étude qui portait également sur d'autres molécules a toutefois montré que compte tenu des concentrations en radicaux NO₃, cette réactivité nocturne pouvait être tout aussi importante que la réactivité vis-à-vis des radicaux OH. Il serait donc intéressant d'approfondir l'étude de cette réactivité par la suite.

2.5. Répartition entre les phases gazeuse et particulaire

Bien que le modèle AEROWIN (Bidleman et Harner, 2000; Boethling et al., 2004) estime la fraction adsorbée sur la phase particulaire à seulement 14% pour le folpel et 5% pour le S-métolachlore, ce partage gaz/particule peut limiter la quantité de folpel et de S-métolachlore dégradé par les radicaux OH. Il est donc nécessaire de le prendre en compte. Pour traiter le partage gaz-particule des composés organiques, CHIMERE utilise le module thermodynamique *Secondary Organic Aerosol Processor* (SOAP : Couvidat et Sartelet, 2015). Ce module calcule la condensation des composés organiques à partir de données thermodynamiques (comme la pression de vapeur saturante du composé) sur les phases aqueuses et organiques des particules en utilisant la structure moléculaire du composé pour prendre en compte certains processus (comme l'influence sur le partage des interactions entre composés organiques ou l'interaction avec les composés inorganiques).

3. Le module d'échange air/sol de composés organiques semi-volatils

Le dépôt sec de composé organique gazeux (absorption par le sol de composé organique à l'état gazeux) ainsi que les éventuelles réémissions ont été également ajouté dans le modèle CHIMERE, ce qui n'était pas prévu initialement mais il nous est apparu important de le prendre en compte. CHIMERE ne prend en effet en compte que le dépôt sec de composés à l'état particulaire. Ce processus peut représenter un « puits » significatif des concentrations de pesticide principalement gazeux (comme le S-métolachlore). Le module présenté ici se base sur Couvidat et Bessagnet (2021) qui ont développé un module d'échange de composés organiques semi-volatils entre l'atmosphère, le sol et la végétation pour étudier l'impact de ces échanges sur la formation d'aérosols organiques.

Pour prendre en compte, le dépôt sec des composés organiques gazeux, les échanges entre l'air et le sol ainsi que le transport vertical de composés dans le sol et la dégradation dans le sol selon l'approche de Gusev et al. (2005). Le flux d'échange entre l'air et le sol F_{as} est représenté de la manière suivante :

$$F_{as} = \frac{C_a - C_T/R_g}{R_a + R_b + R_{c,sol}}$$

Avec C_a la concentration dans l'air de composé organique gazeux, C_T la concentration totale (dissoute dans l'eau du sol + présente sous forme gazeuse dans le sol + absorbée sur la matière organique du sol), R_g le ratio entre la concentration totale dans le sol et la concentration sous forme gazeuse dans le sol, R_a la résistance aérodynamique, R_b la résistance quasi-laminaire de la couche limite et $R_{c,sol}$ la résistance du sol. R_a et R_b sont calculés selon Menut et al. (2013).

Le module prend en compte le partage multiphasique dans le sol avec les coefficients de partages R_l , R_g et R_s représentant les ratios entre les concentrations totales dans le sol.

$$R_l = \alpha_w + \frac{\rho_s f_{oc} K_{oc} + \alpha_a K_{aw}}{1 + c_{doc} K_{doc}}$$

$$R_s = R_l \frac{1 + c_{doc} K_{doc}}{f_{oc} K_{oc}}$$

$$R_g = R_l \frac{1 + c_{doc} K_{doc}}{K_{aw}}$$

Avec α_a le contenu volumétrique en air du sol, α_w le contenu volumétrique en eau du sol, K_{oc} le coefficient de partage organique carbone/eau (m^3/kg), K_{aw} le coefficient de partage air/eau, K_{doc} le coefficient de partage organique carbone dissous/eau (m^3/kg), c_{doc} la concentration de carbone organique dissout dans l'eau (en kg/m^3 pris égal à 0,5% de la teneur en carbone organique du sol). K_{aw} dépend de la constante de Henry du composé. K_{oc} et K_{doc} sont calculés en fonction de la constante de partage octanol/eau K_{ow} tel que :

$$K_{oc} = 0.00041 K_{ow}$$

$$K_{doc} = 10^{0.98 \log(K_{ow}) - 3.39}$$

La dégradation dans le sol est traitée à partir d'une constante cinétique d'ordre basé sur Volt'Air.

Pour traiter la diffusion dans le sol, le sol est discrétisé en une dizaine de couche pour prendre en compte le flux de transport entre les couches F_{trans} :

$$F_{trans} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_e \frac{\partial C}{\partial z} - V_e C_T \right)$$

Avec D_e le coefficient de diffusion dans le sol et V_e la vitesse due à l'infiltration de l'eau dans le sol. Ces deux paramètres sont calculés tel que :

$$D_e = \frac{\alpha_a^{10/3} D_a}{\Phi^2 R_g} + \frac{\alpha_w^{10/3} D_l}{\Phi^2 R_l} + D_d$$

$$V_e = \frac{P}{R_l}$$

Avec P le taux de précipitation, D_a le coefficient de diffusion dans l'air, D_l le coefficient de diffusion dans l'eau et D_d le coefficient de bioturbation (égal $6 \times 10^{-12} m^2/s$).

Le module de Gusev et al. (2005) pour les échanges de composés organiques entre l'air et la végétation (surfaces enherbées et forêts) est également utilisé.

Le module Gusev et al. (2005) pour les échanges entre l'air et les écosystèmes a été développé pour l'étude des polluants organiques persistants dans les modèles de qualité de l'air. Il permet à la fois de prendre en compte le dépôt sec de composé gazeux (concentrations dans l'air en excès par rapport aux concentrations dans le sol) et les réémissions (concentrations dans le sol en excès par rapport aux concentrations dans l'air) de manière simple. Ce module est similaire au processus de volatilisation depuis le sol codé dans Volt'Air.

Comparaison des émissions simulées par Volt'Air et CHIMERE par rapport à des données expérimentales

Une première étape du projet a consisté à analyser les simulations d'émission par volatilisation des deux modèles. En premier lieu, les sorties des deux modèles ont été comparées à un jeu de données de volatilisation en ce qui concerne le S-métolachlore (aucun jeu de données portant sur la volatilisation du folpel n'a pu être identifié). Puis, les sorties des deux modèles sur la région PACA ont été comparées pour chacun des composés.

1. Données expérimentales de volatilisation du S-métolachlore

Les détails sur le dispositif expérimental et les résultats portant sur la mesure du flux de volatilisation de S-métolachlore utilisés pour tester les modèles sont disponibles dans Bedos et al. (2017). En bref, la volatilisation du S-métolachlore a été mesurée pendant 3 jours après l'application du S-métolachlore (appliqué en même temps que le Benoxacor) sur un site expérimental près de Toulouse (France) du réseau ICOS (FR-LAM) d'une superficie totale de 32,3 ha. Le sol est un sol argileux avec une teneur en matière organique de 2,78% entre 0 et 30 cm et de 1,74% entre 40 et 50 cm. Le bilan énergétique, la température du sol et la teneur en eau à différentes profondeurs et à trois endroits du champ ont été surveillés en permanence. De plus amples informations sur le site et les mesures peuvent être trouvées dans Tallec et al. (2013). Le maïs a été semé le 27 avril 2012, et sa hauteur a été estimée à environ 0,05 m au moment de l'application du pesticide le 15 mai 2012. Le taux de volatilisation a été calculé suite à une inversion du modèle de dispersion atmosphérique FIDES-2D (Loubet et al., 2009, 2010). Ce modèle a été évalué positivement par rapport aux flux d'ammoniac mesurés avec la méthode du gradient aérodynamique et la méthode REA (Loubet et al., 2009, 2010) ainsi que par rapport au taux de volatilisation des pesticides mesuré avec la méthode du gradient aérodynamique après application sur sol nu (Loubet et al., 2006) et après application de fongicides sur blé (Bedos et al., 2010). Dans cette étude, FIDES-2D a été utilisé pour calculer les flux de volatilisation en utilisant (1) la concentration mesurée dans le champ (à 1,57 m au-dessus du sol), (2) la concentration au vent mesurée à 1,77 m de hauteur, (3) la longueur de rugosité z_0 (estimée à 0,005 m, valeur obtenue compte tenu de la relation basée sur 10 % de la hauteur de la culture), (4) la hauteur de déplacement d (0,04 m), et (5) la vitesse de friction u^* .

2. Scénario de simulation

Les résultats obtenus avec les simulations suivantes ont été comparés :

- CHIMERE avec les conditions météorologiques et pédologiques associées au lieu de l'expérience et les valeurs physico-chimiques Intel pour le S-métolachlore.
- Volt'Air avec les conditions météorologiques mesurées sur le terrain expérimental ainsi que les caractéristiques du sol, y compris sa teneur en matières organiques.
- Volt'Air avec les conditions météorologiques CHIMERE ainsi que la teneur en matière organique du sol (5,2% entre 0 et 5 cm d'après SoilGrids au lieu des valeurs utilisées dans les essais précédents soit 2,78% entre 0 et 30 cm et 1,74 entre 40 et 50 cm).

3. Comparaison des émissions

Comme le montre la Figure 38, les flux de volatilisation cumulés tels que prédits par Volt'Air et CHIMERE sans aucune procédure de calibration sont du même ordre de grandeur que ceux observés, avec une légère surestimation pour Volt'Air (avec 2852, 2047 et 2068 g/m² de S-métolachlore perdus par volatilisation pour Volt'Air, CHIMERE et observé, respectivement). Si les entrées dans Volt'Air sont forcées par les données météorologiques de CHIMERE et la teneur en matière organique du sol, Volt'Air sous-estime le taux de volatilisation, avec un flux cumulé de 1090 g/m², montrant une sensibilité du modèle à cette dernière condition. La simulation de Volt'Air montre une variation diurne plus importante que celle observée, avec également une sous-estimation le premier jour et une surestimation les jours suivants, ce qui n'est pas le cas de CHIMERE. Ces différences de simulation peuvent être liées à des différences dans les approches de modélisation, telles que la diffusion dans le sol et l'épaisseur de la première couche de sol (en prenant en compte l'effet de la bioturbation comme dans CHIMERE), la discrétisation du sol (plus mince dans CHIMERE et dépendant du composé), la simulation de la température de surface du sol (adaptée à un sol nu dans Volt'Air) qui peut avoir un impact sur l'intensité de la volatilisation puisque la simulation de la volatilisation est en partie gouvernée par la température de surface du sol lorsque l'adsorption en conditions sèches est négligée. Comme le montrent Bedos et al. (2017), la température de surface du sol sur le terrain a montré une forte variation et la teneur en eau du sol dans le premier centimètre était plutôt faible. La température de surface du sol est bien reproduite par le modèle Volt'Air comme le montre la Figure 4. En ce qui concerne la teneur en eau du sol, les deux modèles surestiment les mesures. Cependant, dans des conditions aussi sèches, l'adsorption du composé sur le sol peut se produire comme discuté dans Garcia et al. (2014) et ensuite diminuer le taux de volatilisation. Un tel comportement a été noté pour le S-métolachlore par Prueger et al. (2017). En effet, en analysant 13 années consécutives d'expériences consacrées aux mesures du S-métolachlore pendant les jours suivants l'application, ils ont conclu que, la volatilisation cumulée de l'herbicide variait de 5 à 63% de la quantité appliquée. Ils ont conclu que "la volatilité du métolachlore s'est avérée être largement gouvernée par l'humidité du sol de surface". Cependant, la mise en œuvre d'un tel processus dans le modèle nécessite la connaissance des coefficients d'adsorption pertinents, qui ne sont pas disponibles pour tous les composés, et nécessite également une simulation de la teneur en eau du sol dans des conditions sèches, ce qui est encore un défi.

Aller plus loin dans la calibration des modèles est difficile en lien avec 1) la variabilité des flux de volatilisation en fonction des conditions pédoclimatiques et 2) l'incertitude dans les flux observés comme discuté par Alfieri et al. (2017) ou plus récemment par Yates et al. (2016) pour différentes méthodes de mesures, Alfieri et al. (2017) pour la méthode du gradient et Loubet et al. (2010) pour la méthode d'inversion comme celle utilisée dans l'expérience utilisée ici.

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

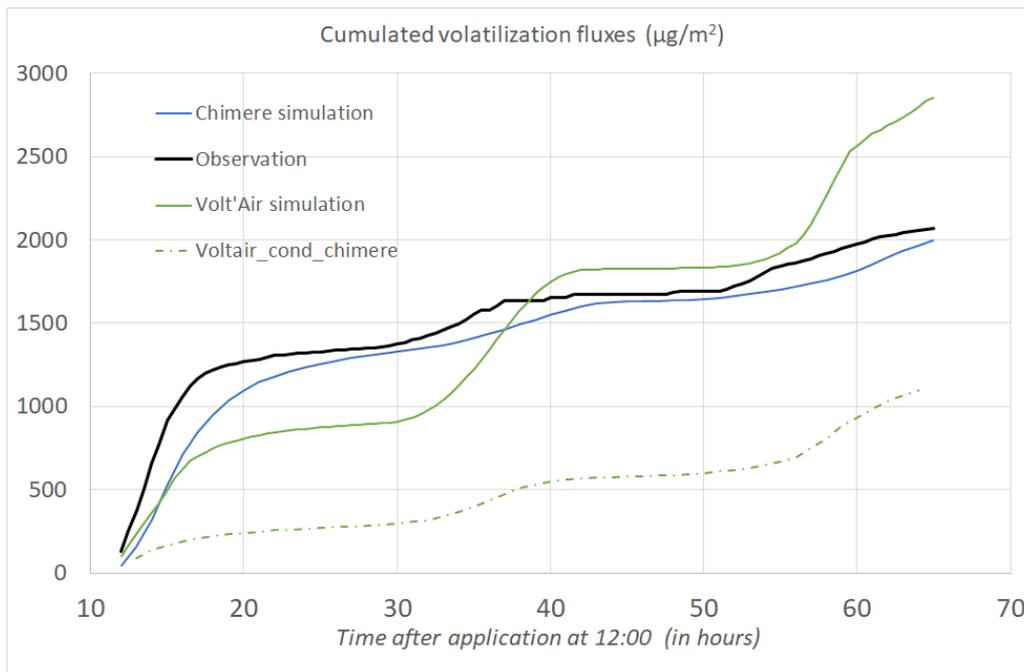


Figure 3 : Flux cumulé de volatilisation simulé par CHIMERE et Volt'Air et comparé aux mesures de Bedos et al. (2017)

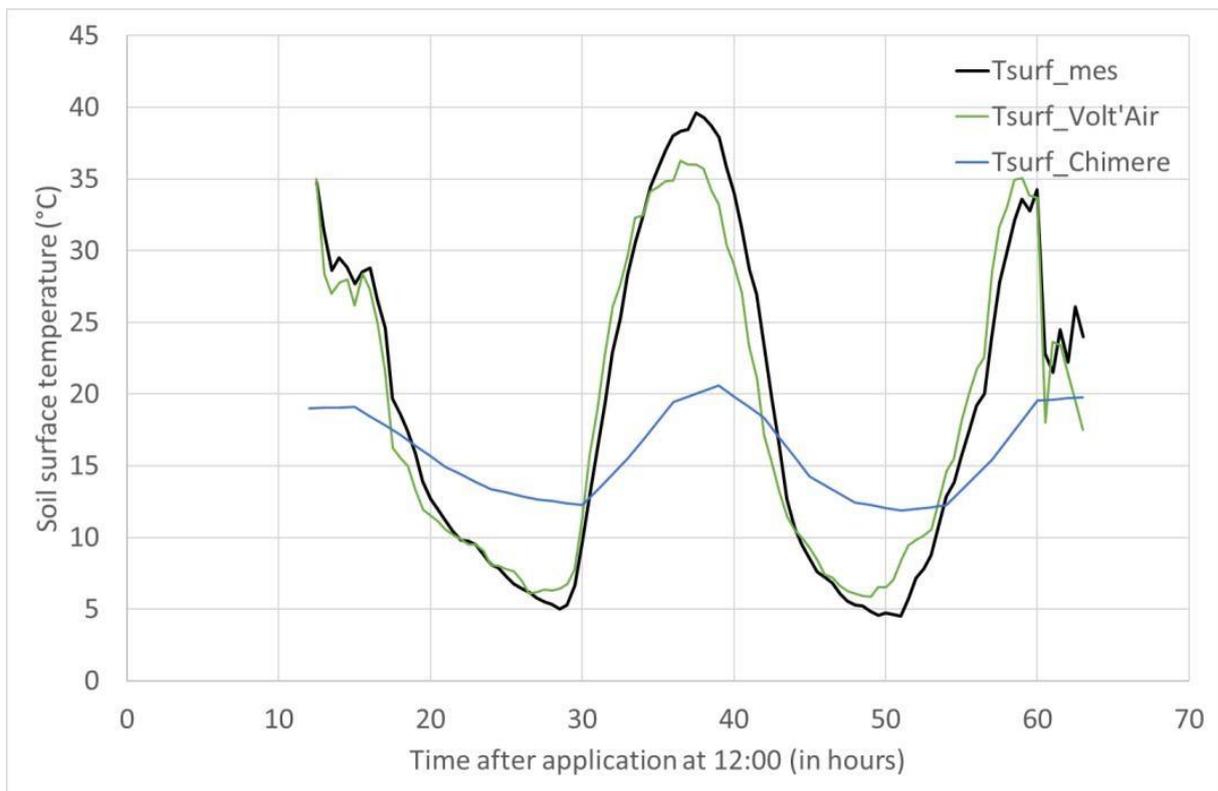


Figure 39 : Température du sol telle dans CHIMERE (provenant des données ECMWF) et Volt'Air et comparée aux mesures de Bedos et al. (2017)

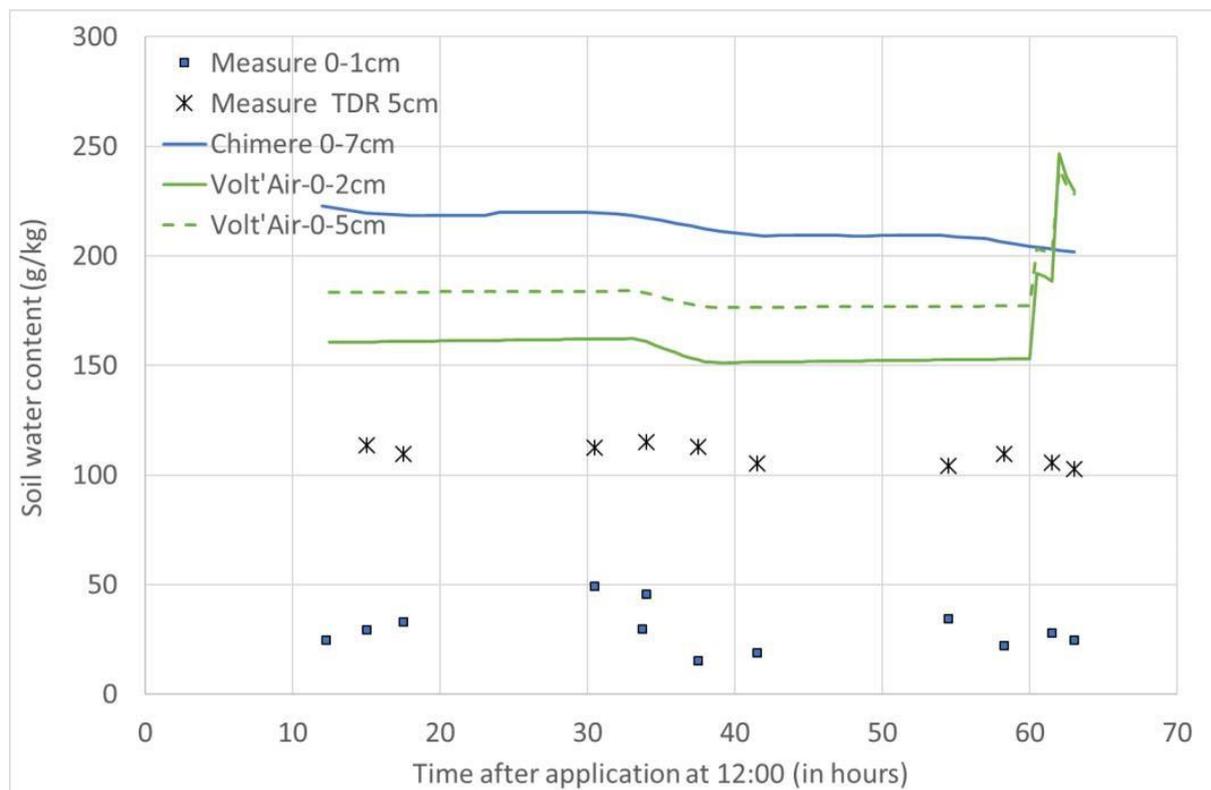


Figure 4 : Contenu en eau du sol dans CHIMERE (provenant des données ECMWF) et simulée par Volt'Air. Les données sont comparées aux mesures de Bedos et al. (2017). Les mesures entre 0 et 1 cm sont basées sur un échantillonnage du sol à l'aide d'une truelle, et entre 0 et 5 cm avec un réflectomètre à domaine temporel placé à 0,05 m de profondeur.

Analyse des émissions calculées par Volt'Air-Veg

Sont présentées ci-après les résultats de deux axes d'analyses des résultats des Volt'Air : le premier porte sur l'effet de la teneur en matière organique du sol sur la volatilisation du S-métolachlore et le second sur l'effet d'une prise en compte d'une dose moyenne identique pour toutes les mailles par rapport à une dose variable.

La Figure 41 montre un effet assez fort de la teneur en matière organique du sol (via le carbone organique) sur le flux de volatilisation du S-métolachlore (produit appliqué sur sol nu) avec une réduction du flux de volatilisation lors d'une augmentation de la teneur en matière organique. Ce comportement s'explique par le processus d'adsorption du composé qui, dans le modèle, décroît une adsorption sur la fraction organique du sol. Ce résultat montre toute l'importance qu'il y a à disposer d'une information fiable sur cette donnée d'entrée.

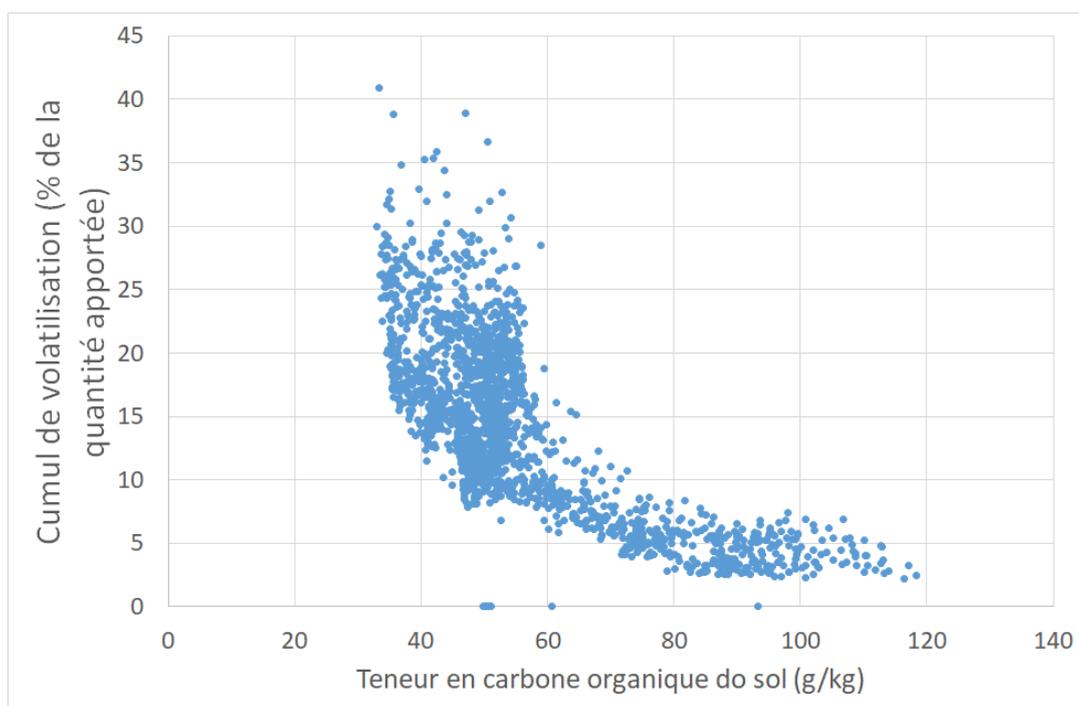


Figure 41 : Flux de volatilisation simulé par Volt'Air, cumulé sur les périodes d'application et post-application (exprimé en % de la quantité apportée) en fonction de la teneur en carbone organique du sol dans chaque maille du domaine présentant une application de S-métolachlore.

Concernant le test portant sur l'effet d'une dose fixe entre toutes les mailles ou une dose variable, les résultats obtenus dans le cas du folpel ne montrent pas un effet significatif aux échelles de travail ici considérées (mailles de 2 km x 2 km environ). Cela s'explique par le fait qu'entre les deux tests, la quantité de produits apportée dans la maille est la même.

Comparaison des émissions simulées par Volt'Air et CHIMERE sur la région PACA

Une comparaison des estimations des émissions de S-métolachlore et de folpel par volatilisation des modèles sur le domaine couvrant PACA avec une résolution de 0,02° x 0,02° a été réalisée. En combinant les données de la base BNVD-S, les conditions météorologiques et les règles de répartition, les émissions ont été calculées du début de la période d'application (à partir du 15 avril pour le S-métolachlore et du 1^{er} mai pour le folpel) au 1^{er} juillet.

La Figure 5 montre les émissions journalières calculées avec CHIMERE et Volt'Air sur le domaine PACA. Pendant la période d'application (du 15 avril au 15 mai et pour le S-métolachlore du 1^{er} mai au 1^{er} juillet pour le folpel), les deux modèles ont simulé des tendances temporelles d'émissions similaires pour les deux composés (corrélation R entre les deux modèles de 0,97 pour le S-métolachlore et de 0,90 pour le folpel). L'erreur quadratique moyenne (normalisée par les émissions moyennes des deux modèles) entre les deux modèles est de 18% pour le S-métolachlore et de 30% pour le folpel.

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

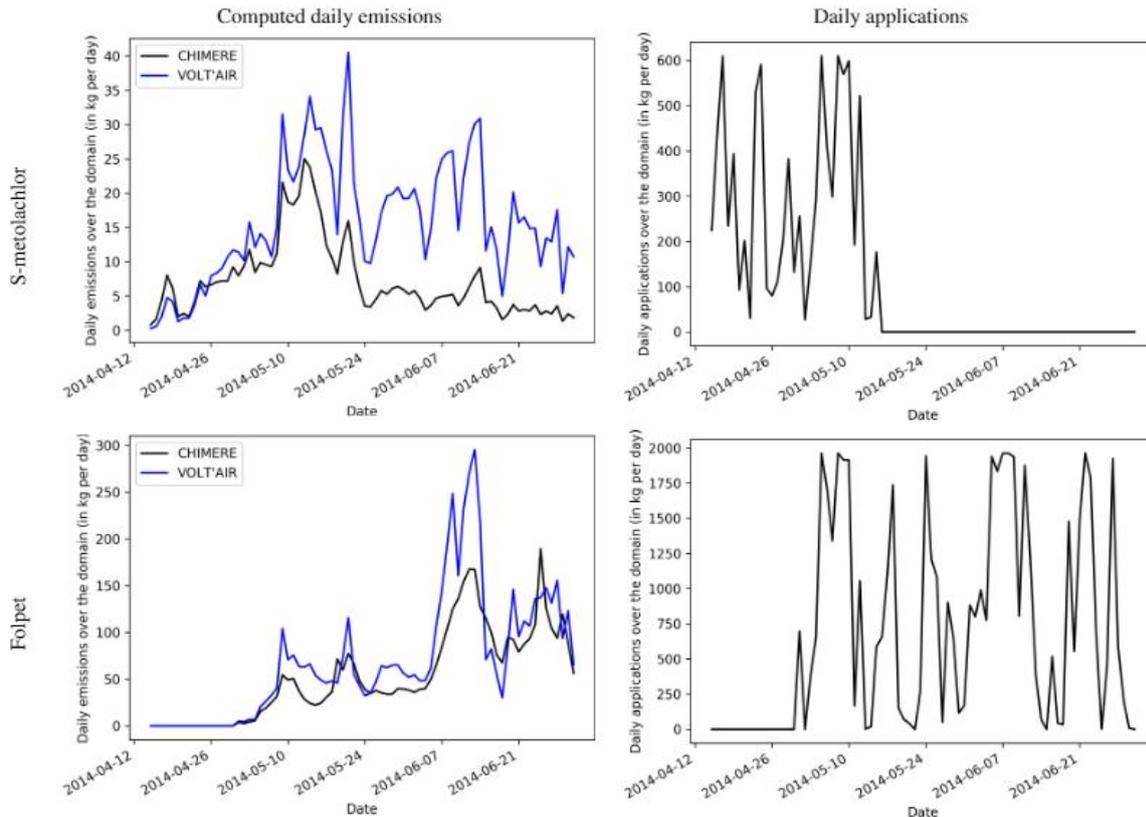


Figure 5 : Émissions journalières et applications journalières calculées (sans la contribution de la dérive) sur PACA (en kg/jour) calculées avec CHIMERE et Volt'Air.

Les émissions de S-métolachlore simulées avec CHIMERE sont proches de celles simulées par Volt'Air pendant la période d'application (307 kg simulés avec CHIMERE contre 379 kg simulés avec Volt'Air). Cependant, pour le S-métolachlore, des différences significatives ont été trouvées entre CHIMERE et Volt'Air après la période d'application (après le 16 mai). Les émissions estimées avec CHIMERE diminuent rapidement dans les premiers jours suivant la période d'application alors que les émissions estimées avec Volt'Air restent à un niveau élevé. Du 16 mai au 15 juillet, les émissions simulées par Volt'Air sont supérieures d'un facteur proche de 3 (257 kg simulés avec CHIMERE contre 858 kg simulés avec Volt'Air).

Du 15 avril au 1^{er} juillet, 6,2%, et 13,5% du S-métolachlore appliqué ont été perdus dans l'atmosphère par volatilisation d'après les simulations CHIMERE et Volt'Air, respectivement. À titre de comparaison, Bedos et al. (2017) ont mesuré 3 jours après l'application 2,8% de pertes par volatilisation du S-métolachlore cumulé. Comme mentionné par ces auteurs, d'autres études ont rapporté 6,5 % de l'application nominale trouvée perdue après 21 jours après l'application sur un sol fraîchement labouré (Rice et al., 2002). Prueger et al. (2017) ont trouvé des pertes par volatilisation 5 jours après l'application allant de 5 à 63% selon l'année considérée (sur la base de de mesures effectuées sur 13 années consécutives).

Les différences entre les deux modèles sont dues à des différences dans la discrétisation des couches de sol, comme le confirment les tests réalisés avec CHIMERE avec la même discrétisation que Volt'Air. Dans ces conditions, CHIMERE conduirait à des émissions inférieures à celles de Volt'Air d'un facteur 3 sur l'ensemble

de la période de simulation (du 15 avril au 1^{er} juillet) mais avec une évolution temporelle similaire (corrélation temporelle R de 0,93). En effet, alors que CHIMERE estime la profondeur de la première couche en fonction des propriétés du composé (afin de correspondre à un temps caractéristique de diffusion égal à 1 s conduisant à une valeur de l'ordre de 0,001 cm pour le S-métolachlore), CHIMERE estime la profondeur de la première couche en fonction des propriétés du composé (0,001 cm pour le S-métolachlore), la première couche de Volt'Air est fixée à 1 cm afin d'éviter tout problème numérique dans les transferts d'eau du sol lors d'éventuels événements pluvieux intenses. Cette comparaison pose la question de la validation des émissions calculées à long terme. Si CHIMERE parvient à reproduire correctement les émissions à court terme, le calcul des émissions à long terme est probablement plus aléatoire en lien avec une incertitude sur la quantité de composés encore disponible pour la volatilisation, quantité affectée par la dégradation, dont la variabilité a été notée selon les conditions, ainsi que les transferts du composé dans le sol. A notre connaissance, aucun jeu de données expérimentales n'existe pour effectuer cette comparaison.

Pour le folpel, les deux modèles montrent des tendances similaires mais avec des émissions plus élevées pour Volt'Air et un fort pic d'émissions au début du mois de juin. Les émissions diminuent rapidement après la période d'application. Afin de déterminer si simuler les concentrations jusqu'au 1^{er} juillet (fin de la période d'application pour le folpel) est suffisant pour les simulations, les émissions ont été calculées avec CHIMERE quelques semaines après la fin de la période d'application. Après le 10 juillet, les émissions quotidiennes calculées par les deux modèles sont inférieures à 20 kg/jour. Pendant la période d'application, CHIMERE et Volt'Air-pesticides ont estimé que 3 847 kg et 5 940 kg de folpel ont été émis dans l'atmosphère, respectivement, ce qui représente 7% et 11% des applications de folpel.

Les émissions normalisées (normalisées par la surface des cultures traitées avec des pesticides) simulées avec CHIMERE et Volt'Air sont présentées dans la Figure 43. Pour les deux pesticides, de plus fortes émissions sont simulées par les deux modèles dans la partie ouest du domaine. Cependant, le gradient spatial est différent entre les deux modèles avec des émissions normalisées plus fortes dans la partie ouest simulée par Volt'Air. Alors que les cartes simulées avec CHIMERE sont spatialement lisses, Volt'Air peut simuler des pixels avec des émissions normalisées. Alors que dans CHIMERE les émissions normalisées ne dépendent pas de la taille des parcelles avec des applications (en raison du schéma de résistance) et dépendent uniquement des paramètres météorologiques, les émissions par volatilisation à partir du sol sont calculées par Volt'Air avec un schéma d'advection en fonction de la taille. L'hétérogénéité des émissions calculée avec Volt'Air peut également être due à la base de données de texture du sol utilisée par Volt'Air.

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

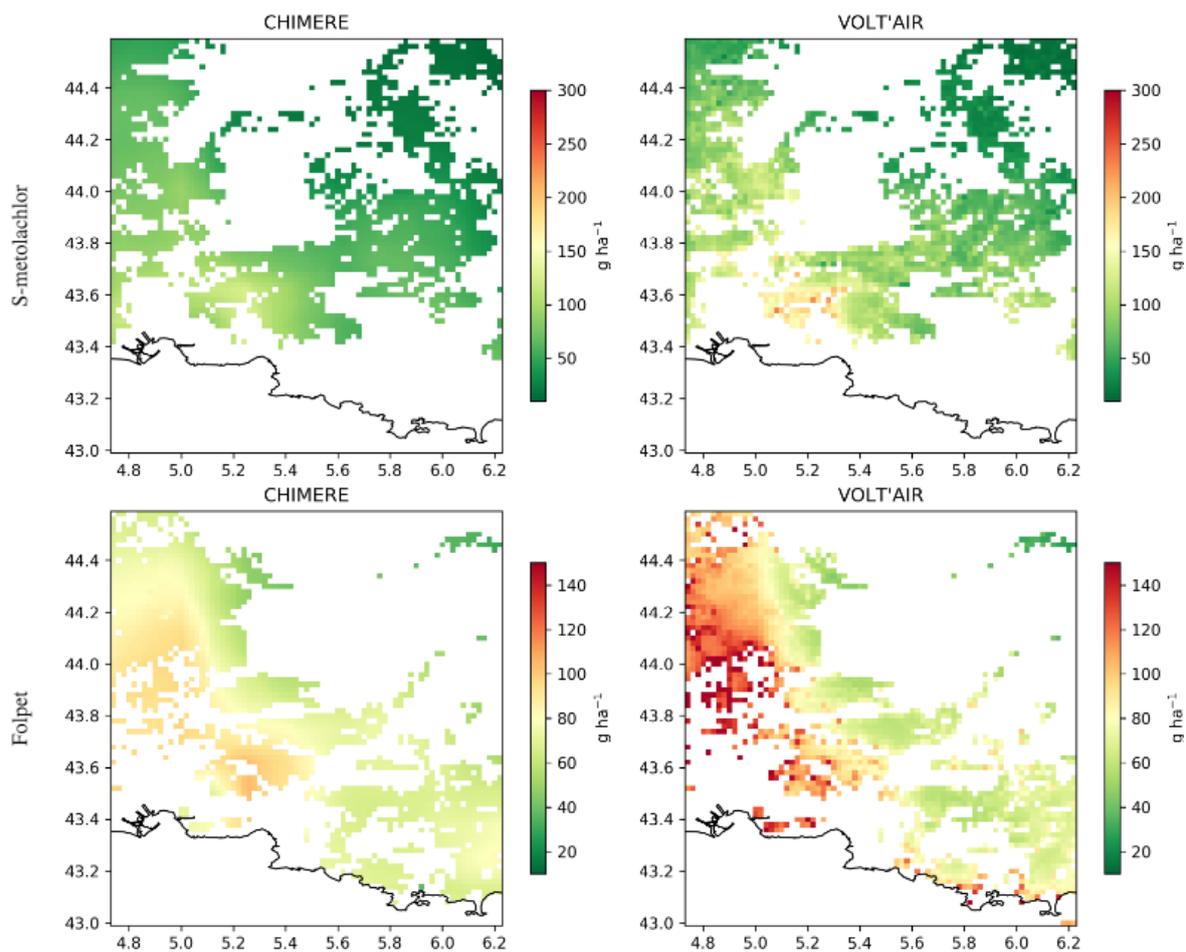


Figure 43 : Cartes des quantités volatilisées (en g/ha) par hectare de cultures utilisant des pesticides pour le S-métolachlore (en haut) et le folpet (en bas) entre le 15 avril et le 1^{er} juillet 2014. A gauche : simulées par CHIMERE. A droite : simulées par Volt'Air.

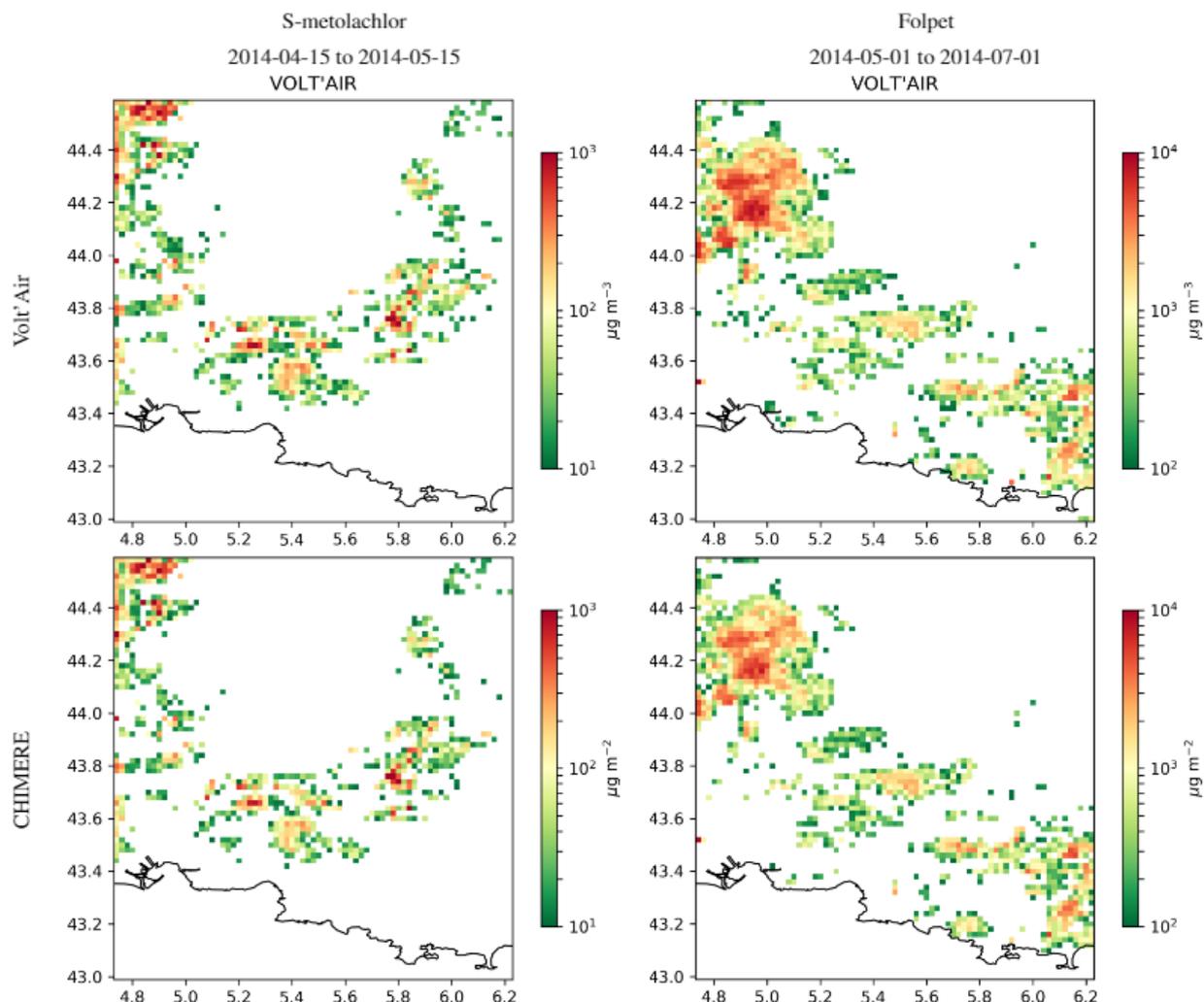


Figure 6 : Emissions simulées sur PACA avec Volt'Air (en haut) et sur PACA (en bas) par CHIMERE (en g m^{-2}) de S-métolachlore (à gauche) et de folpel (à droite) cumulées sur les périodes d'application (c'est-à-dire du 15 avril au 15 mai et du 1er mai au 1er juillet pour le S-métolachlore et le folpel respectivement).

Simulation des concentrations dans l'atmosphère de S-métolachlore et de folpel avec CHIMERE

Comme les concentrations des radicaux OH et des aérosols organiques interviennent dans l'évolution atmosphérique des pesticides, CHIMERE a d'abord été exécuté sur un domaine européen (avec une résolution de $0,4^\circ \times 0,25^\circ$) afin de simuler les concentrations des principaux polluants atmosphériques. La simulation européenne a contraint la simulation française (avec une résolution de $0,15^\circ \times 0,1^\circ$) qui à son tour a contraint la simulation PACA. Simuler les concentrations de pesticides sur la France permet de prendre en compte les flux de pesticides entrant dans le domaine (cela peut s'avérer important pour le S-métolachlore car les quantités de S-métolachlore appliquées en PACA sont relativement faibles par rapport aux régions alentour). Pour les applications sur la France, nous avons supposé que les périodes d'applications sur PACA étaient toujours valables.

CHIMERE utilise comme données d'entrée les émissions anthropiques provenant d'un inventaire, les données météorologiques et les résultats d'un modèle global pour contraindre le modèle aux limites du domaine européen. Les émissions anthropiques de gaz et de particules ont été tirées de l'inventaire EMEP (Vestreng, 2003) pour l'année 2014. La météorologie a été obtenue à partir du modèle IFS (*Integrated Forecasting System*) du Centre européen pour les prévisions météorologiques à moyen terme (ECMWF). Les conditions aux limites du domaine européen sont basées sur une climatologie des résultats de simulations globales provenant de MACC.

Les concentrations de S-métolachlore et de folpel sont simulées du 15 avril 2014 (début de la période d'application du S-métolachlore) au 1^{er} juillet 2014 (fin de la période d'application du folpel).

1. Comparaison aux mesures

Les résultats des simulations sont comparés aux mesures des réseaux régionaux de surveillance de la qualité de l'air qui mesurent depuis le début des années 2000 les concentrations atmosphériques de pesticides dans les fractions gazeuses et particulaires. Ces mesures de terrain sont compilées dans la base de données PhytAtmo qui agrège environ 7 000 prélèvements sur 176 sites répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain et outre-mer pour 321 substances actives recherchées (AtmoFrance, 2019).

Jusqu'en 2018 et la mise en place d'une campagne nationale (Marlière et al., 2019) sur une liste définie de 90 substances actives priorisées (Hulin et al., 2021), les mesures dans chaque région présentaient une hétérogénéité due aux méthodes d'échantillonnage (Marlière, 2018) et aux laboratoires réalisant les analyses (Marlière et al., 2015). L'incertitude moyenne globale (c'est-à-dire l'échantillonnage, l'extraction et l'analyse) associée à la concentration mesurée a été estimée à 10-15% pour les échantillons de faible volume (par exemple, Partisol), et à 20-25% pour les échantillons de grand volume (par exemple, *Digitel Aerosol Sampler* DHA-80), quel que soit le support d'échantillonnage ou le diamètre de coupure des aérosols.

Les concentrations mesurées en PACA en 2014 et la description des sites de mesures ont été résumées dans Désert et al. (2018). Brièvement, les prélèvements ont été entrepris sur 4 sites dans toute la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur (PACA) (c'est-à-dire Avignon, Cavaillon, Toulon et Port-de-Bouc). Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un échantillonneur à grand volume (DHA-80). Les échantillons gazeux et particulaires ont été collectés simultanément. Le débit de prélèvement était de 10 m³/h pendant 48 h. La fréquence de prélèvement était plus élevée au printemps et en été (avril à septembre) correspondant aux périodes d'application. Les fractions particulaires et gazeuses ont été extraites et analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS), pour le folpel et le S-métolachlore.

La Figure 7 montre la localisation des stations utilisées dans cette étude. Pendant la période d'intérêt, 24 et 29 stations en France ont recherché le S-métolachlore et le folpel, respectivement. Quatre de ces stations se trouvent dans la région PACA. En 2014, le S-métolachlore n'a été détecté que sur les stations de Cavaillon et Avignon, il a été choisi de focaliser la comparaison des simulations PACA sur ces deux stations.

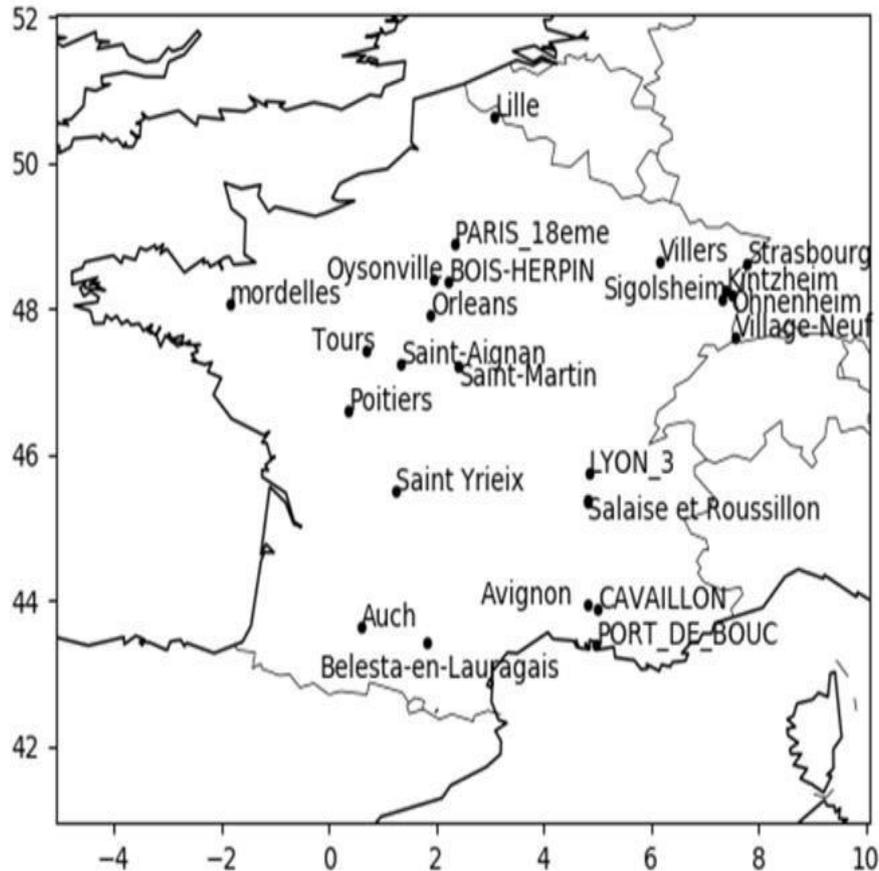


Figure 7 : Localisation des stations de la base de données PhytAtmo mesurant le S-métolachlore et le folpel en 2014.

La comparaison aux mesures a été réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons analysé les performances générales du modèle en comparant les résultats de la simulation France par rapport à l'ensemble des mesures disponibles sur la période en France.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes concentrés sur l'analyse de la simulation PACA. Une difficulté de la comparaison est que les mesures ne couvrent pas entièrement la période d'intérêt (en commençant par la période des applications). En PACA, les mesures ont été effectuées pendant deux périodes de 8 jours à partir du 21 mai et du 25 juin. Au niveau national, différents protocoles de mesure peuvent être utilisés. Pour certaines régions, des échantillonnages de 7 jours ont été effectués au lieu de 2 jours. Pour les besoins de la comparaison entre le modèle et les mesures, les concentrations du modèle ont été moyennées sur la durée de l'échantillonnage (sur 7 jours ou 2 jours selon la procédure d'échantillonnage).

2. Résultats de simulations

Les émissions de S-métolachlore et de folpel simulées avec CHIMERE avec la simulation CHIMERE sont présentées dans la Figure 45 pour les domaines France et PACA. Cette figure montre que les émissions de S-métolachlore en PACA sont faibles par rapport aux émissions dans d'autres régions (notamment dans le Sud-Ouest de la France où les émissions simulées sont particulièrement élevées). Des émissions locales sont cependant simulées dans certaines zones du domaine PACA (dans la partie nord-est du domaine et dans certaines zones du centre). Au contraire, de fortes émissions sont simulées dans le sud-est de la France. Dans le domaine PACA, une zone située au nord-ouest du domaine présente des émissions particulièrement élevées (Figure 46). Les concentrations correspondantes sont présentées dans la Figure 8.

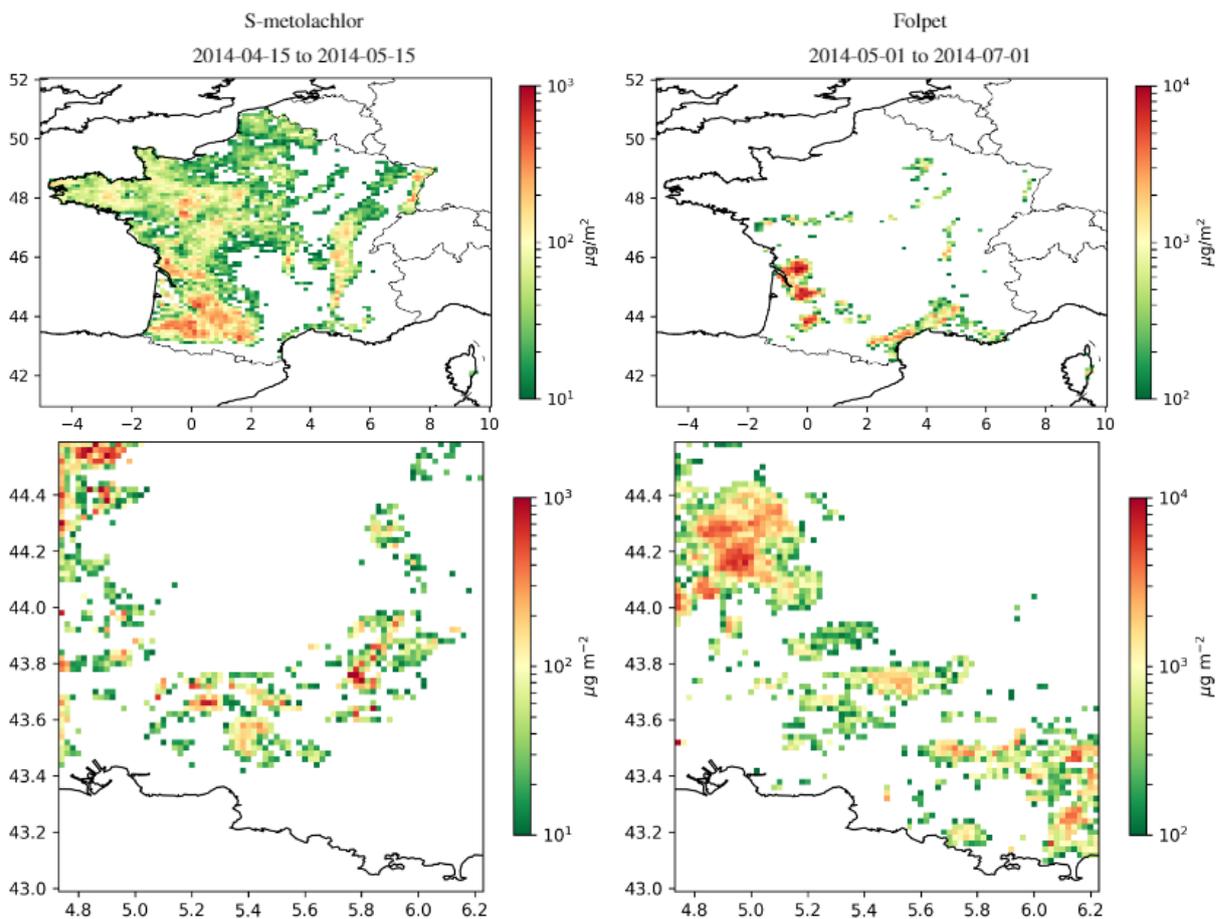


Figure 46 : Emissions simulées sur la France (en haut) et sur PACA (en bas) par CHIMERE (en g/m^2) de S-métolachlore (à gauche) et de folpel (à droite) cumulées sur la période d'application de chaque produit.

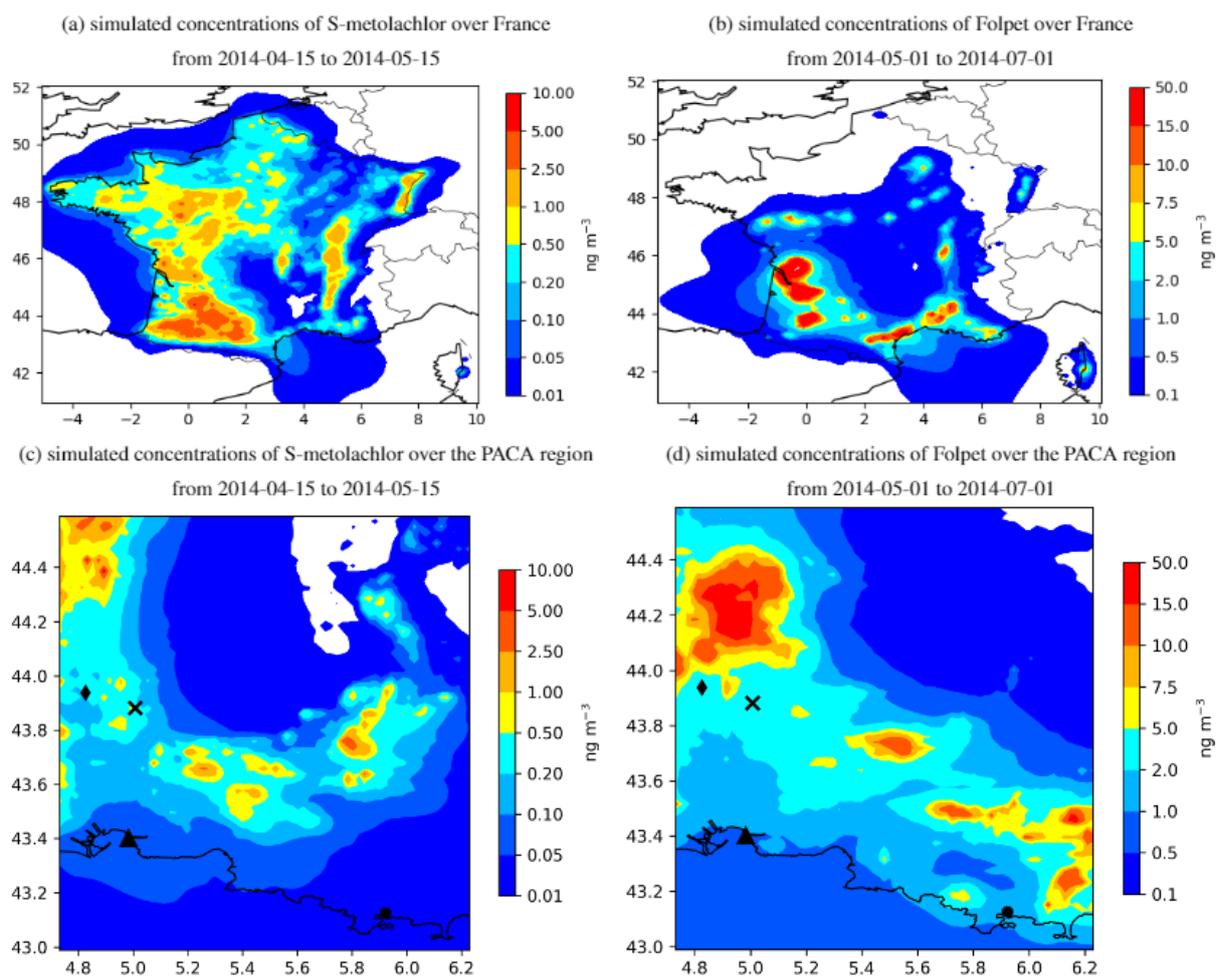


Figure 8 : Concentrations moyennes dans l'atmosphère simulées sur la France (en haut) et sur PACA (en bas) par CHIMERE (en ng/m^3) de S-métolachlore (à gauche) et de folpel (à droite) pendant les périodes d'application de chaque produit. \blacklozenge : Avignon, \times : Cavailon, \blacktriangle : Port-de-Bouc et \bullet : Toulon.

3. Simulation et comparaison spatiale avec les mesures effectuées en France

La Figure 48 montre la comparaison entre les concentrations moyennes dans le temps de S-métolachlore et de folpel simulées par CHIMERE et les concentrations mesurées pour toutes les stations en France. Pour le S-métolachlore, comme des émissions substantielles peuvent rester longtemps après l'application, la comparaison a été faite pour deux périodes : pendant la période d'application et après la période d'application. Le Tableau 11 compare les concentrations mesurées et modélisées sur ces périodes.

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

Tableau 11 : Comparaison des concentrations (en ng/m³) entre les concentrations moyennes mesurées et simulées (sur les mêmes périodes). « <DL » indique que les concentrations mesurées sont en dessous de la limite de détection. « NM » indique une absence de mesure sur la station à cette période.

	S-métolachlore				Folpel	
	Durant la période d'application (du 15 avril au 15 mai)		Après la période d'application (du 16 mai au 15 juin)		Durant la période d'application (du 1 ^{er} Mai au 1 ^{er} Juillet)	
	Moyenne mesure (64 points)	Moyenne modèle	Moyenne mesure (100 points)	Moyenne modèle	Moyenne mesure (190 points)	Moyenne modèle
Auch	0,68	1,30	0,93	0,74	<DL	3,26
Avignon	NM	NM	0,06	0,06	2,90	3,29
Belesta-en-Lauragais	1,14	2,10	0,92	1,03	0,46	1,34
Bois-Herpin	0,23	0,25	0,35	0,08	0,03	0,06
Cavaillon	NM	NM	0,12	0,06	2,90	2,03
Kintzheim	0,95	0,54	0,43	0,27	<DL	1,90
Lille	0,35	0,27	0,62	0,03	<DL	0,02
Lyon (3ème)	0,40	0,44	0,29	0,35	<DL	1,19
Mordelles	0,34	0,14	0,37	0,10	<DL	0,04
Nice	NM	NM	NM	NM	<DL	0,10
Ohnenheim	14,23	0,19	7,83	0,52	<DL	0,71
Orleans	0,33	0,29	0,48	0,12	<DL	0,12
Oysonville	0,61	0,43	0,34	0,13	<DL	0,06
Paris (18ème)	0,23	0,13	0,23	0,04	<DL	0,03
Poitiers	0,66	0,44	0,42	0,10	0,93	0,35
Puxieux	NM	NM	NM	NM	<DL	0,05
Reims	NM	NM	NM	NM	<DL	2,60
Port-de-Bouc	NM	NM	0,03	0,02	1,92	0,62
Roussillon	0,51	0,55	0,52	0,31	<DL	0,82
Saint-Yrieix-la-Perche	0,45	0,18	0,31	0,07	<DL	0,57
Saint-Aignan	0,44	0,57	0,31	0,15	0,29	2,04
Saint-Martin-d'Auxigny	0,19	0,32	0,21	0,11	<DL	0,43
Salaise-sur-Sanne	0,80	0,62	0,63	0,43	0,68	0,72
Sigolsheim	NM	NM	NM	NM	<DL	3,30
Strasbourg	NM	NM	2,30	0,26	<DL	0,22
Toulon	NM	NM	NM	NM	2,23	0,63
Tours	0,30	0,37	0,33	0,14	0,09	0,87
Village-Neuf	NM	NM	0,50	0,06	<DL	0,06
Villers-les-Nancy	NM	NM	0,17	0,03	<DL	0,04

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

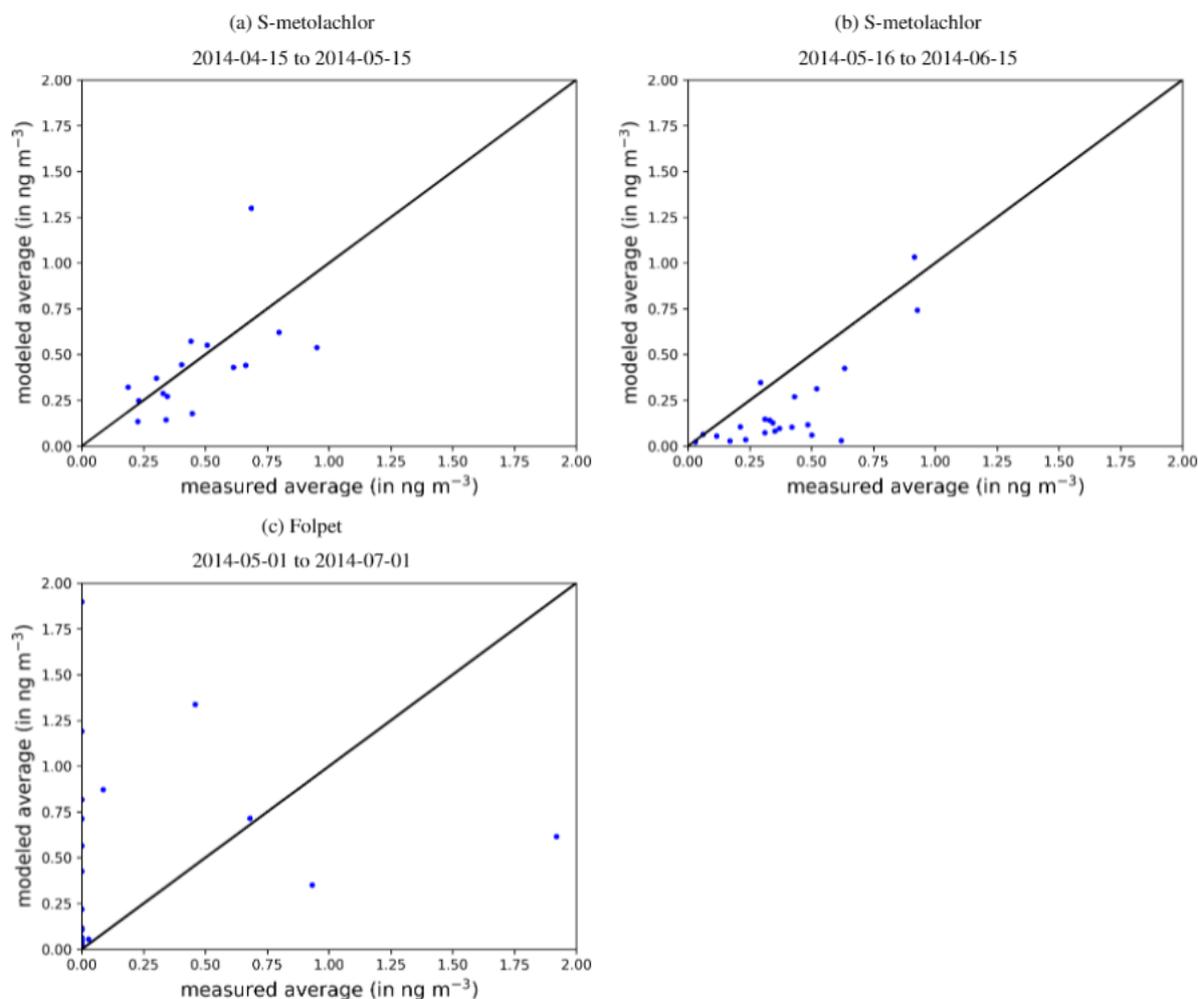


Figure 9 : Comparaison des concentrations moyennes mesurées et modélisées pour le S-métolachlore pendant la période d'application (a), pendant un mois après la période d'application (b) et le folpet pendant la période d'application (c).

La comparaison pour le S-métolachlore des concentrations pendant la période d'application montre que la distribution spatiale est bien reproduite par CHIMERE. Des corrélations spatiales (corrélation entre les moyennes temporelles des concentrations mesurées et modélisées sur les mêmes périodes que les mesures) élevées sont obtenues pour les concentrations simulées pendant ($R = 0,77$) et après la période d'application ($R = 0,79$) après exclusion des stations d'Ohnenheim et de Strasbourg dans le nord-est de la France, pour lesquelles de très fortes concentrations ont été mesurées : environ 14 ng/m^3 pour Ohnenheim pendant la période d'application (la concentration simulée pour CHIMERE est d'environ $0,19 \text{ ng/m}^3$), environ 8 ng/m^3 pour Ohnenheim après la période d'application (concentration simulée autour de $0,52 \text{ ng/m}^3$) et environ 2 ng/m^3 pour Strasbourg après la période d'application (concentration simulée autour de $0,26 \text{ ng/m}^3$). Cette sous-estimation pour la région du Nord Est pourrait être due à des applications manquantes estimées à partir du modèle BNVD-S ou à des concentrations manquantes en provenance d'Allemagne (les deux stations étant proches de la frontière allemande).

Pendant la période d'application, un biais normalisé moyen (MNB) de seulement 0,3% est obtenu avec la simulation CHIMERE. Cependant, les biais obtenus avec la simulation CHIMERE pendant la période d'application sont compris entre -60% et 90%.

Pour la période d'un mois après la période d'application, le MNB calculé est d'environ -49%. Cette caractéristique semble indiquer que la diminution des émissions après les applications est peut-être trop forte. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette caractéristique (comme la sous-estimation du DT_{50} -sol ou une sous-estimation de l'effet de la température sur la volatilisation). Une possibilité est que les émissions calculées soient trop précoces pour certaines régions. Bien que la période choisie pour l'application soit assez large, la répartition des applications au sein de cette période peut conduire à une application précoce.

Pour le folpel, ce composé n'a été détecté que par 10 stations sur 29. Pour les stations où le folpel a été détecté, le modèle simule des concentrations allant de 0,03 ng/m^3 à 2,9 ng/m^3 par rapport à des concentrations moyennes mesurées allant de 0,05 à 3,2 ng/m^3 avec une corrélation spatiale de 0,52. Pour les 12 stations où les concentrations de folpel n'ont pu être détectées, le modèle simule des concentrations moyennes inférieures à 0,6 ng/m^3 (valeur supérieure de la limite de quantification). Pour les 7 autres stations, le modèle donne des concentrations élevées de folpel qui dépassent 1 ng/m^3 pour 5 de ces stations (Auch : 3,3 ng/m^3 , Kintzheim : 1,9 ng/m^3 , Lyon : 1,2 ng/m^3 , Reims : 2,6 ng/m^3 , et Sigolsheim : 3,3 ng/m^3).

Pour certaines stations (comme Kintzheim et Sigolsheim), la présence de folpel dans la simulation pourrait être due au manque de raffinement de la période d'application : les applications sont réparties sur la période d'application (alors qu'elles sont probablement plus limitées dans le temps) alors que le folpel a été mesuré pour des périodes limitées qui peuvent ne pas correspondre à la période réelle d'application. Pour les stations de Reims et d'Auch, où des mesures hebdomadaires ont été effectuées, de fortes concentrations (environ 4 ng/m^3) ont été mesurées sur une seule semaine après la période d'application choisie (semaine du 15 juillet). Les émissions de folpel peuvent donc être sporadiques et difficiles à temporiser de manière appropriée. Il peut être difficile d'obtenir de meilleurs résultats sans connaître précisément les périodes d'application.

4. Focus sur PACA

La Figure 47 montre les concentrations de S-métolachlore simulées sur la région PACA. Il apparaît que bien que le S-métolachlore soit l'un des pesticides les plus présents (en termes de dépassement du seuil de détection) dans la région PACA, le modèle simule (en raison des faibles applications données par le BNVD-S) de faibles concentrations de S-métolachlore par rapport aux fortes concentrations dans l'ouest de la France et dans la vallée du Rhône (vallée au nord de la région PACA). En raison du niveau élevé d'émissions de S-métolachlore en dehors de PACA, le transport à longue distance des pesticides peut influencer la quantité de S-métolachlore simulée à l'intérieur du domaine. Nous avons estimé que, du 15 avril au 15 mai 2014, 57% et 11% des concentrations de S-métolachlore aux stations d'Avignon (à 7 km de la frontière ouest du domaine) et de Cavaillon (à 22 kilomètres de la frontière ouest du domaine), respectivement, proviennent de l'extérieur du domaine PACA. Au contraire, de fortes concentrations de folpel sont simulées dans la partie nord-ouest du domaine PACA avec des concentrations dépassant 10 ng/m^3 pendant la période d'application.

La Figure 49 montre la comparaison des résultats du modèle pour les stations d'Avignon et de Cavaillon. Malheureusement, pour le S-métolachlore, les premières

mesures commencent après la période d'application (le 21 mai). Cependant, comme les concentrations sont mesurées en dehors de la période d'application prévue, il semble probable que les concentrations proviennent uniquement de la volatilisation et non de la dérive. Il n'a donc pas été possible d'évaluer la capacité du modèle à simuler les concentrations dans PACA pendant la période d'application. Les concentrations moyennes de S-métolachlore simulées par CHIMERE sont proches des mesures (0,058 ng/m³ mesuré contre 0,059 ng/m³ simulé pour Avignon et 0,11 ng/m³ en mesuré contre 0,17 ng/m³ simulé pour Cavaillon). Le modèle parvient à expliquer les plus fortes concentrations à Cavaillon qui sont dues aux émissions à proximité de la station. Pour les deux stations, le pic du début de la comparaison (correspondant aux concentrations mesurées entre le 21 et le 23 mai ; concentrations simulées d'environ 0,10 ng/m³ pour Avignon et environ 0,34 ng/m³) n'est pas présent dans les observations. En dehors de ce pic, le modèle semble reproduire l'évolution temporelle.

Les concentrations en S-métolachlore ont également été mesurées sur les stations de Port-de-Bouc et de Toulon. A la station de Toulon, des concentrations inférieures à 0,01 ng/m³ sont obtenues avec CHIMERE. Le seuil de détection étant égal à 0,012 ng/m³ pour le S-métolachlore (Désert et al., 2018), ces résultats de simulations sont cohérents avec une non-détection du pesticide. A la station de Port-de-Bouc, le S-métolachlore a été détecté une fois (du 28 au 29 mai) avec une concentration de 0,03 ng/m³, alors qu'une concentration de 0,023 ng/m³ a été simulée. Cependant, CHIMERE a estimé que les concentrations pouvaient dépasser une seconde fois le seuil de détection de 0,012 ng/m³ (concentration simulée de 0,018 ng/m³).

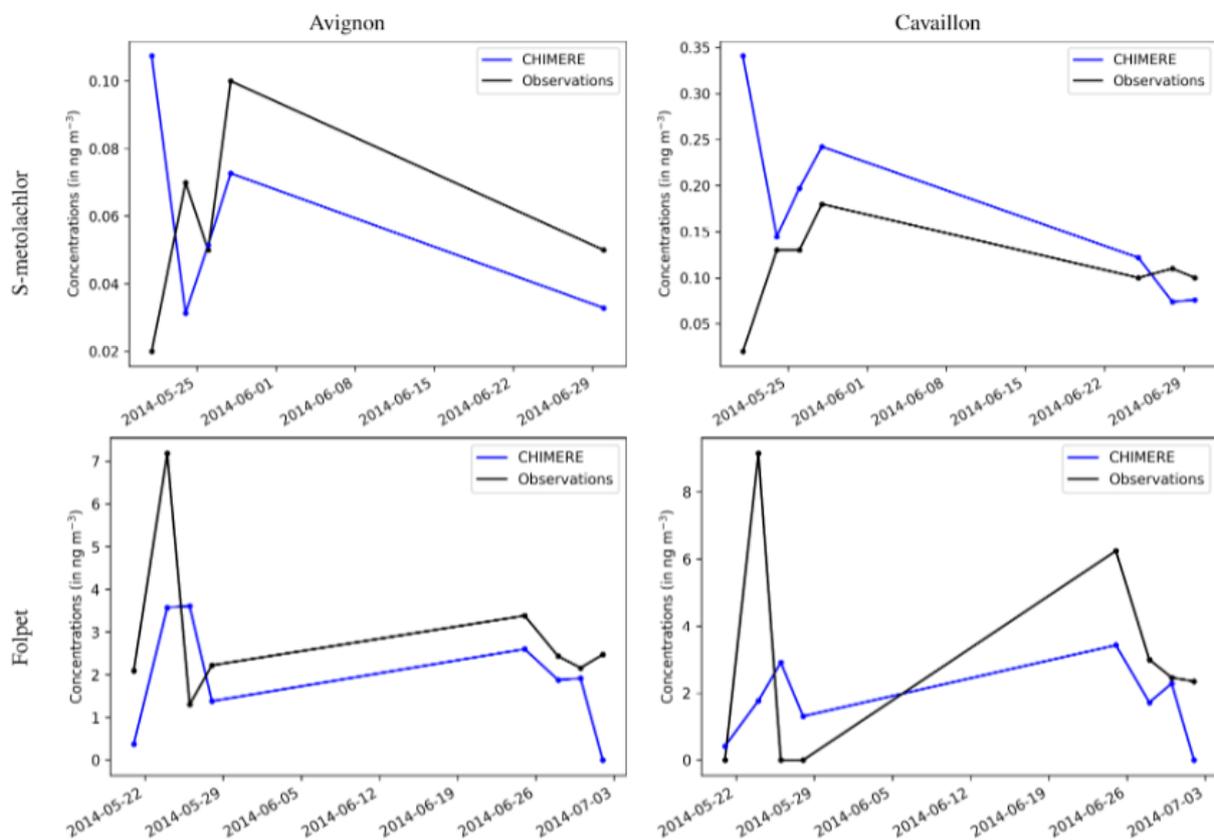


Figure 10 : Évolution temporelle (en ng/m^3) des concentrations simulées et mesurées de S-métolachlore et de folpel aux stations d'Avignon et de Cavaillon.

Pour le folpel, le modèle semble légèrement sous-estimer les concentrations. Des concentrations de l'ordre de $2,9 \text{ ng}/\text{m}^3$ sont mesurées sur les stations d'Avignon et de Cavaillon alors que les concentrations simulées (à la même période que les prélèvements) sont respectivement de l'ordre de $1,8$ et $1,7 \text{ ng}/\text{m}^3$. La sous-estimation est plus forte pour les stations de Port-de-Bouc ($0,5 \text{ ng}/\text{m}^3$ simulée contre $2,9 \text{ ng}/\text{m}^3$ mesurée) et de Toulon ($1,0 \text{ ng}/\text{m}^3$ simulée contre $2,2 \text{ ng}/\text{m}^3$ mesurée). Cependant, le modèle simule des concentrations sur l'ensemble de la période d'application (et non moyennées sur les périodes de prélèvement) proches des concentrations mesurées. Les concentrations simulées pendant la période d'application sont de l'ordre de $2,9 \text{ ng}/\text{m}^3$, $3,2 \text{ ng}/\text{m}^3$ et $2,3 \text{ ng}/\text{m}^3$ respectivement à Cavaillon, Avignon et Toulon. Il est donc possible que la sous-estimation sur ces stations soit principalement due à la difficulté de temporaliser les applications de manière appropriée. Ce résultat peut être corroboré par la Figure 47 qui montre que le modèle n'est pas en mesure d'expliquer le fort pic (du 24 au 25 mai) de concentrations survenant à la fois aux stations d'Avignon et de Cavaillon (environ 7 et $9 \text{ ng}/\text{m}^3$ dans les mesures sur ces deux stations). Il semble peu probable que les faibles concentrations simulées à Port-de-Bouc puissent être expliquées par la seule temporalisation, car les concentrations moyennes pendant la période d'application à Port-de-Bouc ne sont que de $0,9 \text{ ng}/\text{m}^3$. Les faibles concentrations simulées à Port-de-Bouc sont dues aux faibles émissions à proximité de la station.

Une mesure effectuée au début et avant la période d'application prévue montre que le S-métolachlore peut être détecté début avril avant le 15 avril (avant le début de la période d'application sélectionnée). Cela pourrait s'expliquer par des applications sur d'autres cultures que le maïs (comme le tournesol, généralement semé plus tôt), même si ces applications devraient être mineures dans la région. La première détection du folpel correspond au début de la période d'application prévue, mais le folpel a également été détecté en août, alors que le modèle aurait simulé des concentrations négligeables à cette époque. Le S-métolachlore a été détecté en août à la station de Cavaillon (avec des concentrations comprises entre $0,1$ et $0,2 \text{ ng}/\text{m}^3$) mais pas aux autres stations. Les concentrations simulées par CHIMERE au début du mois d'août sont de l'ordre de $0,04 \text{ ng}/\text{m}^3$ à la station de Cavaillon. Ceci pourrait être dû à une sous-estimation par le modèle de la volatilisation à long terme du S-métolachlore (par exemple en raison d'une sous-estimation de la valeur de $\text{DT}_{50}\text{-sol}$).

Campagne de terrain

L'évaluation du modèle est basée sur la comparaison des sorties du modèle avec les mesures de terrain réalisées en 2014 sur plusieurs sites de la région PACA. En 2019, une campagne de mesures de terrain a également été spécialement mise en œuvre dans le cadre du projet. Cette campagne s'est déroulée sur un seul site de la région PACA car elle était concomitante avec la campagne exploratoire nationale de mesure des résidus de pesticides dans l'air ambiant (mobilisation du matériel de prélèvement et du personnel pour l'ASQAA AtmoSud).

Les principaux résultats de cette campagne sont présentés ci-après, même si ces résultats n'ont finalement pas été utilisés pour tester le modèle développé. En effet, les tests réalisés avec les données 2014 ont montré toute l'importance de l'information sur la spatialisation des usages, information non disponible pour 2019.

Site de prélèvements

Le site de prélèvements a été choisi en fonction des informations recueillies lors des inventaires des usages et des pratiques (et donc des molécules ciblées) et des données de mesures sur plusieurs sites de la région PACA entre 2012 et 2017 par l'Observatoire Régional des résidus de Pesticides en PACA (ORP PACA).

Le site rural des Vignères à Cavaillon (Figure 50) est un hameau (densité 132 hab/km²) situé au cœur d'une zone d'arboriculture intensive mais qui reste également à proximité de zones viticoles et de systèmes culturaux et parcellaires complexes.

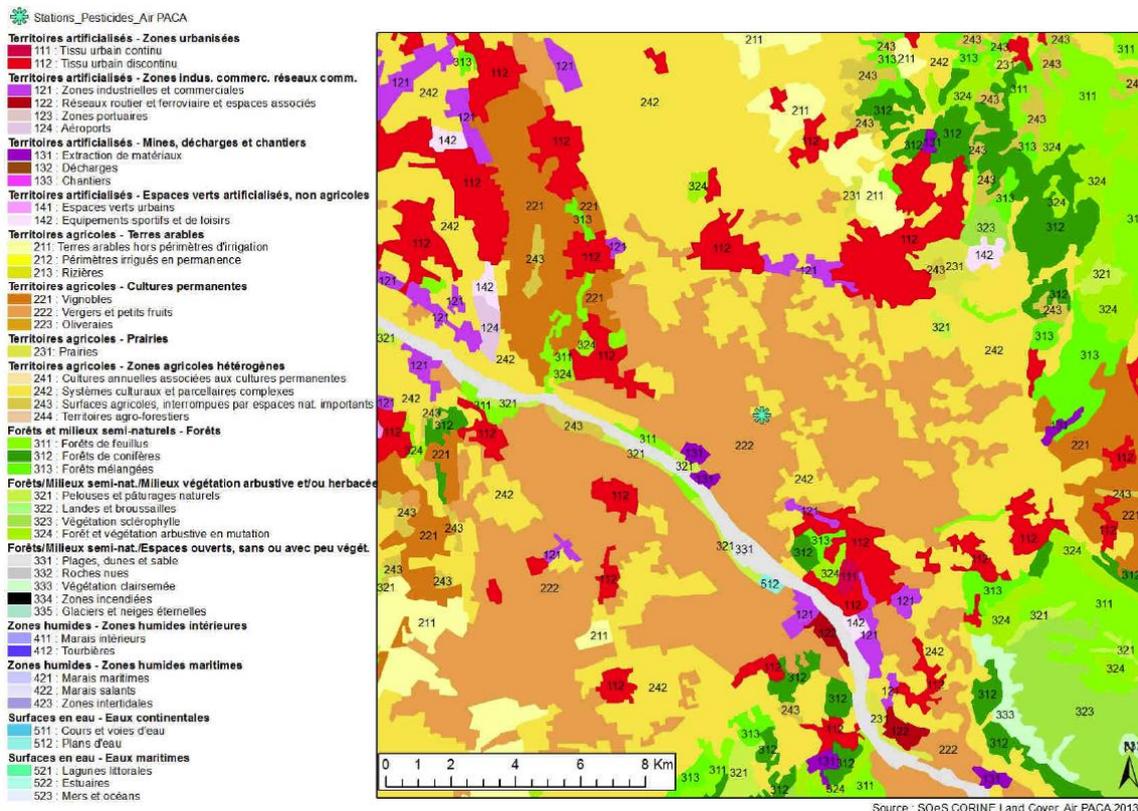


Figure 50 : Cartographie des différentes classes d'occupation du sol centrée sur la station Les Vignères – Cavaillon

Temporalité des prélèvements

La campagne de terrain s'est déroulée sur 2 mois consécutifs, du 15 mai au 15 juillet 2019. La planification des prélèvements a pris en compte :

- les calendriers de traitement des principales cultures et des matériels de pulvérisation utilisés pour ces traitements,
- le planning d'utilisation des préleveurs. En effet, le site de Cavaillon a été également choisi comme site de référence en région PACA pour la campagne nationale de surveillance des pesticides dans l'air.

Prélèvements

Le choix du mode de prélèvement des produits phytopharmaceutiques s'est appuyé sur la norme NF X43-058 (Dosage des produits phytosanitaire dans l'air ambiant – Prélèvement actif), à savoir des prélèvements de 48 h réalisés sur un couplage de filtre en fibres de quartz (\varnothing 150 mm), mousses polyuréthane (PUF) et résine (type Amberlite XAD-2) afin de piéger aussi bien les fractions particulaire et gazeuse à l'aide d'un préleveur haut débit (10 m³/h) avec une tête PTS (Particules Totales Sédimentables).

Analyses

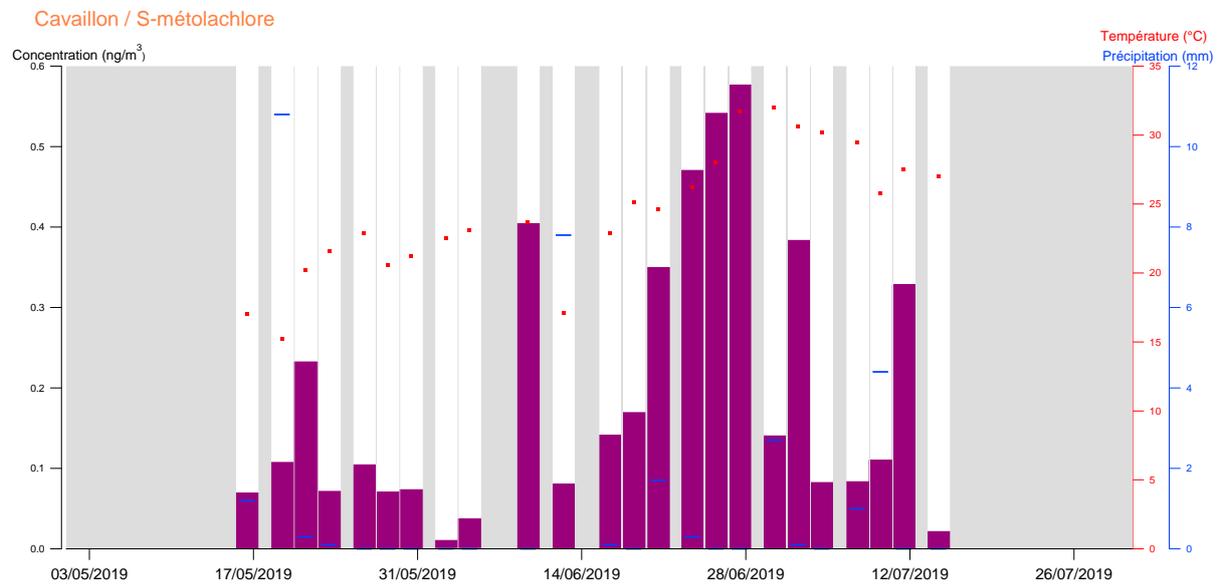
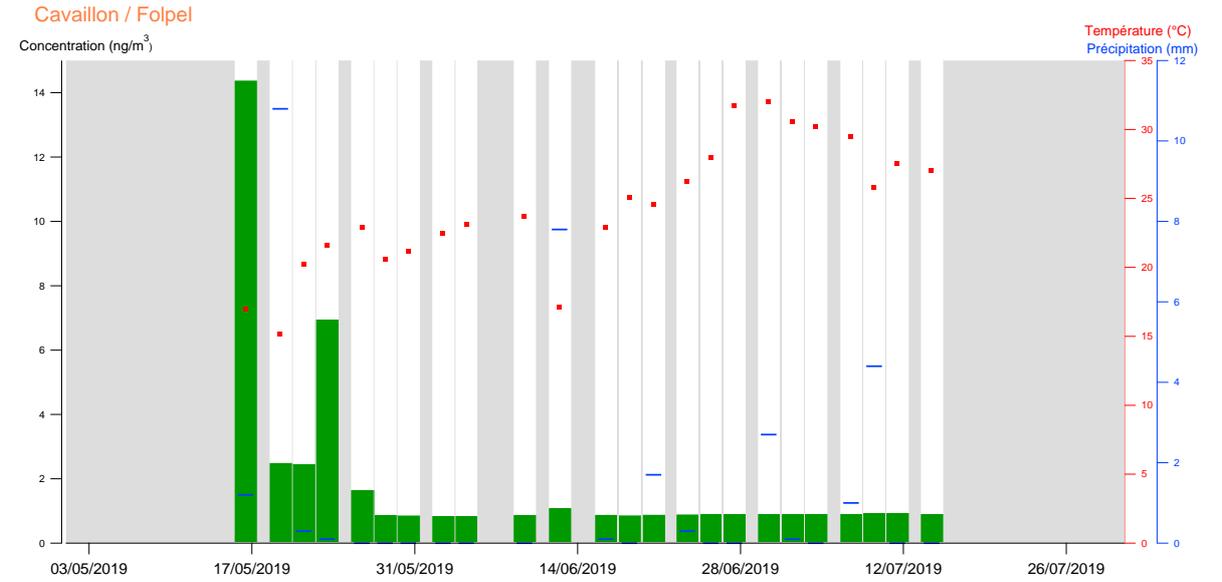
L'analyse des échantillons reprend les recommandations de la norme NF XP X043-59 (Dosage de substances phytopharmaceutiques dans l'air ambiant – préparation des supports de collecte – analyse par méthodes chromatographiques). Brièvement, les échantillons sont extraits par extraction sous fluide pressurisé (ASE) et préconcentrés (turbovap). L'analyse est ensuite réalisée par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS/MS).

Résultats

La Figure 51 présente les mesures de concentrations atmosphériques (ng/m³) pour le folpel, le S-métolachlore, la pendiméthaline et le tébuconazole sur la station Les Vignères – Cavaillon du 15 mai au 15 juillet 2019. A noter que 46 autres matières actives ont été recherchées durant cette campagne.

Suite à un problème de conservation d'échantillons, les mesures du 15 mai au 27 mai 2019 concernent les phases gazeuse et particulaire, et les mesures du 27 mai au 15 juillet 2019 concernent uniquement la phase particulaire. Pour rappel, suivant le logiciel AEROWIN basé sur le modèle de partage de Junge-Pankow, le folpel, le S-métolachlore, la pendiméthaline et le tébuconazole se trouvent respectivement à 14%, 5%, 1% et 92% en phase particulaire.

Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R



Modélisation de la COntamination de l'air par les Produits Phytopharmaceutiques à l'échelle Régionale – COPP'R

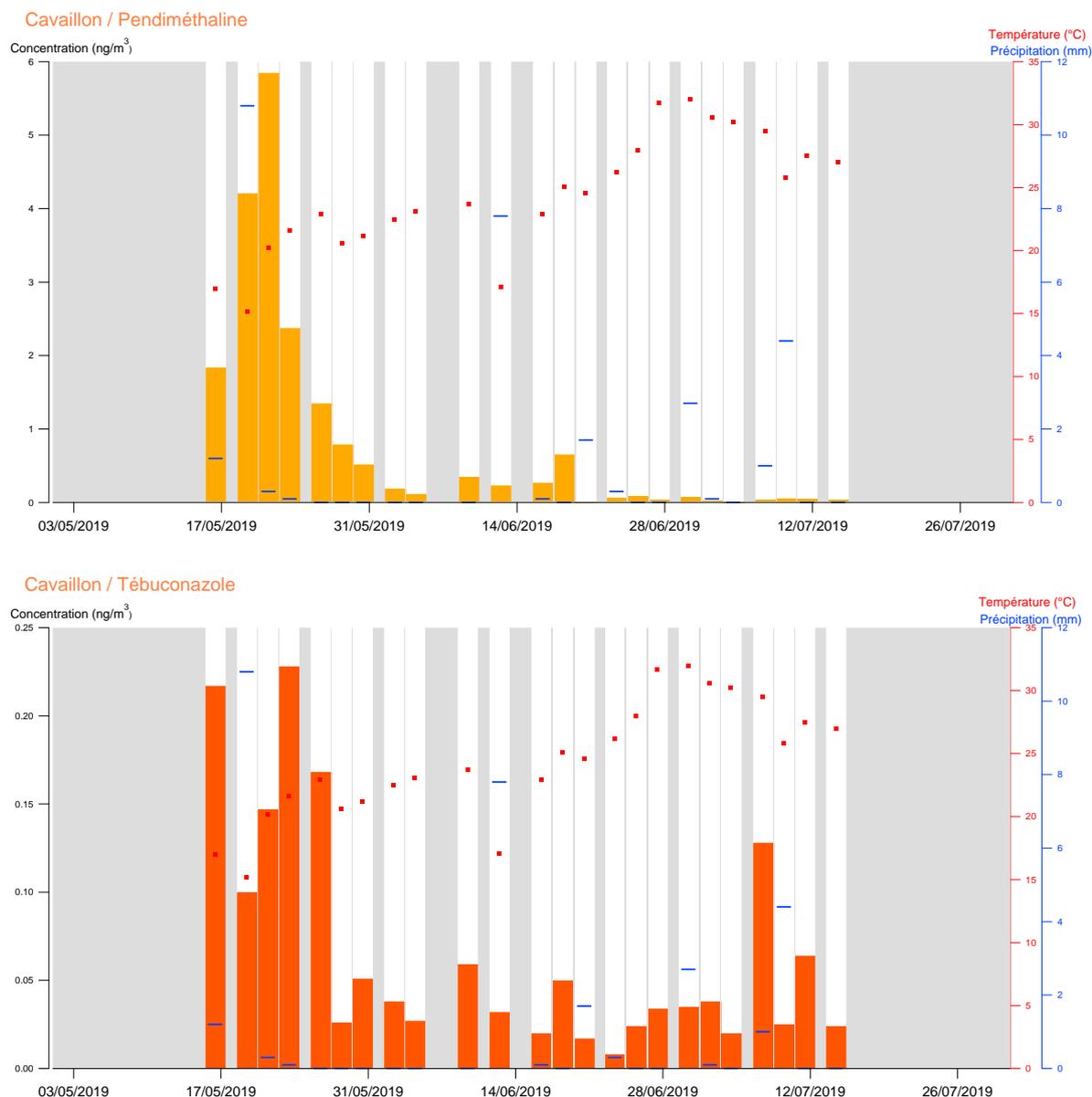


Figure 51 : Concentrations atmosphériques (ng/m³) pour le folpel, le S-métolachlore, la pendiméthaline et le tébuconazole sur la station Les Vignères – Cavaillon du 15 mai au 15 juillet 2019

Ce problème de conservation permet de mettre en évidence la répartition entre les phases. Par exemple, le lindane (non présenté ici) qui est une molécule reconnue comme étant quasi-exclusivement présente en phase gazeuse, a été quantifié du 15 mai au 27 mai 2019 (phases gazeuse et particulaire) mais n'a pas été détecté du 27 mai au 15 juillet 2019 (uniquement la phase particulaire).

Sur ces considérations, les concentrations atmosphériques du folpel et de la pendiméthaline ont significativement diminuées lorsque seule la phase particulaire a été prélevée, ce qui est cohérent avec le partage théorique gaz/particule. Concernant les concentrations du tébuconazole, principalement présent en phase particulaire, elles restent proportionnellement importantes même lorsque seule la phase particulaire est prélevée.

Inversement, les concentrations de S-métolachlore ont été en moyenne plus importantes sur la période où seule la phase particulaire était prélevée. Deux hypothèses peuvent être avancées : 1/ les concentrations mesurées ont été fortement sous-estimées du fait que seule la phase particulaire a été prélevée, ou 2/ la répartition entre les phases gazeuse et particulaire ne correspond pas aux modèles de partage entre phases. La seconde hypothèse est à investiguer dans l'avenir tant les cinétiques de transformation peuvent s'avérer plus lentes en phase particulaire. Il faut donc s'assurer d'une bonne prise en compte de ce partage entre phases.

Conclusions

Ce projet a permis le développement d'une méthode pour simuler les concentrations atmosphériques de pesticides et son implémentation dans le modèle de qualité de l'air CHIMERE. Cette méthode est basée sur un module permettant de simuler la volatilisation des pesticides soit à partir du sol, soit à partir de la couche de pesticides recouvrant la plante. Après leur volatilisation, le transport, la dégradation chimique, le partage gaz-particules et le dépôt des pesticides sont simulés. Cette méthode repose sur la capacité de spatialiser et de temporaliser les applications de pesticides :

- Les enquêtes sur les pratiques agricoles réalisées sur la région PACA ont permis de renseigner le niveau d'utilisation de 4 composés pré-sélectionnés en termes de cultures concernées, avec le type de matériel utilisé, les pratiques d'utilisation sur les principales cultures de la région, les fenêtres d'application et les principales formulations commerciales utilisées.
- L'utilisation de la Banque Nationale des Ventes de produits phytopharmaceutiques par les Distributeurs agréés spatialisée (BNVD-S) a été un atout important pour le projet car elle a permis l'accès à des données spatialisées des usages en termes de quantités, données ensuite post-traitées pour les besoins du projet. Par ailleurs, ces données ont fourni des informations cruciales sur les usages en zones limitrophes de la zone de simulation. Cela a permis de considérer et de mieux prendre en compte les conditions aux limites

Les concentrations de deux pesticides ont été simulées sur la France avec un focus sur la région PACA : le S-métolachlore, un herbicide utilisé principalement sur les cultures végétales à un stade précoce de la croissance de la plante et le folpel, un fongicide utilisé principalement pour traiter le mildiou dans les vignobles. Ces deux composés ont été choisis parce qu'ils font partie des pesticides fréquemment détectés en région PACA, parce qu'ils sont majoritairement utilisés sur un type de cultures et parce qu'ils sont représentatifs de deux types d'émissions : la volatilisation à partir du sol nu dans le cas du S-métolachlore et la volatilisation à partir de la couche de pesticides recouvrant les plantes dans le cas du folpel. Les émissions simulées par CHIMERE ont été comparées aux émissions simulées par le modèle Volt'Air. Les concentrations simulées ont été comparées aux mesures.

La comparaison des émissions montre que le calcul des émissions de pesticides peut être incertain (notamment pour l'évolution des émissions à long terme). Néanmoins, la comparaison des premiers résultats du modèle aux mesures semble indiquer que le modèle est capable de reproduire l'ordre de grandeur des concentrations dans l'air et peut même capturer la distribution spatiale des concentrations de S-métolachlore sur la France (avec une corrélation spatiale de 0,79). La comparaison avec les mesures est cependant limitée car les mesures ne couvrent pas toute la période d'intérêt. Le modèle arrive à reproduire les concentrations. Pour le folpel, la limite de détection élevée (autour de 0,6 ng/m³) rend difficile la comparaison à l'échelle de la France (les concentrations simulées et mesurées sont en dessous de cette limite pour de nombreuses stations). Le modèle parvient néanmoins à reproduire l'ordre de grandeur des concentrations de folpel mesurées sur la région PACA.

Bien que la méthode n'ait pas été appliquée à la pendiméthaline et au tébuconazole (ces composés étant utilisés dans de nombreux types de cultures ce qui complexifie la détermination de manière fiable de la répartition spatio-temporelle des applications), le projet montre que la modélisation régionale avec CHIMERE des concentrations dans l'air est faisable et pourrait être étendue à d'autres composés que le S-métolachlore et le folpel (y compris pendiméthaline et tébuconazole). L'étude de l'exposition de la population générale pourrait alors être abordée, en complétant néanmoins notre approche par, d'une part, l'expression des concentrations actuellement calculées en grandeurs pertinentes pour l'exposition (phase gaz, phase particulaire adéquate, concentrations calculées à la bonne échelle spatio-temporelle) et d'autre part, en identifiant et décrivant les voies d'exposition (inhalation, contact cutané) sans oublier le budget espace-temps des personnes exposées.

Sur la base des résultats du projet, les différents points suivants ont été identifiés pour améliorer la simulation des concentrations atmosphériques de pesticides en lien avec leur volatilisation depuis la surface traitée :

1. **Améliorer la répartition spatio-temporelle des applications de pesticides :**
 - **Utiliser une base de données de l'utilisation spatialisée des pesticides.** En France, la base de données BNVD-S basée sur les ventes de pesticides constitue la source d'information la plus complète à ce jour. Cet outil est indispensable lorsqu'on cherche à spatialiser le comportement des pesticides dans l'environnement, comme leur émission dans l'atmosphère abordée dans cette étude. Il est essentiel que cet outil puisse être déployé sur plusieurs années afin de poursuivre le travail de modélisation pour les années plus récentes. Cependant, afin de spatialiser les ventes, cet outil répartit les usages sur toutes les cultures pour lesquelles le produit est homologué, ce qui, dans les faits, peut ne pas être le cas. Cette hypothèse peut induire quelques biais qui pourraient nécessiter une réévaluation des surfaces sur lesquelles les pesticides sont appliqués réellement, ce qui permettrait de conserver des doses et des emplacements réels. Cette réévaluation peut ne pas être simple en raison de la gamme des doses d'application potentielles (par exemple, estimées entre 1 et 2,5 kg/ha pour le S-métolachlore et entre 0,225 et 1,5 kg/ha pour le folpel).
 - **Estimer les périodes d'application le plus précisément possible.** Dans notre cas, pour les besoins de l'exercice de modélisation, des périodes d'application spécifiques de la région PACA ont été utilisées et affinées en fonction des vitesses de vent et des précipitations. Cependant, il apparaît que des périodes d'application plus affinées peuvent être nécessaires et que les périodes d'application peuvent varier d'une région à l'autre. Les enquêtes auprès des agriculteurs pourraient fournir des informations précises mais peuvent être difficiles à obtenir à l'échelle d'une région ou d'un pays. Une option possible serait d'utiliser des paramétrisations sur la croissance des plantes ou l'apparition de champignons/insectes en fonction des données météorologiques pour contraindre les périodes d'application probables. Par exemple, dans le cas des fongicides appliqués pour traiter le mildiou de la vigne, les méthodologies de Calonnec et al. (2008) ; González-Fernández et al. (2019) ou Lagomarsino Oneto et al. (2020) pourraient être utilisées.

2. Améliorer le calcul des émissions de pesticides :

- **Améliorer la représentation des conditions.** Le processus de volatilisation des pesticides à partir de la surface traitée (sol ou plante) dépend d'un certain nombre de facteurs, liés aux propriétés des substances (qui peuvent être incertaines), aux techniques d'application mais aussi aux conditions de surface. Par exemple, en ce qui concerne les applications sur sol nu (cas du S-métolachlore), la température du sol à la surface peut suivre un cycle diurne très marqué, avec des maxima de l'ordre de 50°C dans certaines conditions. En général, les modèles calculant le bilan énergétique des surfaces du sol parviennent à décrire relativement bien ces variations de température à l'échelle de la parcelle. L'état hydrique du sol est plus complexe à décrire dans des conditions de fort assèchement du sol, ce qui peut être le cas en surface (pourtant ces conditions peuvent être favorables à l'adsorption de composés sur le sol et donc limiter, au moins ponctuellement, la volatilisation). Un enjeu est de décrire ces conditions de surface pour l'élément du paysage au sein de la maille qui va être concerné, en l'occurrence une parcelle agricole. Un autre moteur de la volatilisation est constitué par les facteurs régissant l'adsorption des composés sur la matière organique du sol, qui dépendent des coefficients d'adsorption (très variables) et de la teneur en matière organique du sol. Il est également compliqué d'avoir accès à ces données sur les éléments paysagers d'intérêt au sein de la cellule de grille. Des questions similaires sur les conditions de surface peuvent également se poser en ce qui concerne les applications sur le couvert végétal (température et humidité des feuilles). D'autres défis consistent à traiter l'effet de la formulation sur le comportement du composé : par exemple, Lichiheb et al. (2016) ont démontré que la formulation influence la pénétration du composé dans la feuille.
- **Pour chaque pesticide, comparer les flux d'émission modélisés à de multiples mesures de flux effectuées dans des conditions différentes.** Cela peut être utilisé pour évaluer la performance du modèle dans la simulation de la volatilisation des pesticides et (si nécessaire) pour contraindre certains paramètres du modèle pour les composés étudiés (tels que K_{oc} , DT_{50-sol} ou la constante de la loi de Henry) qui peuvent être très incertains et variables selon les conditions du milieu ou pour intégrer les difficultés à simuler correctement les variables physico-chimiques près de l'interface. Comme le montre la comparaison des émissions entre CHIMERE et Volt'Air, il peut être important de valider la capacité du modèle à reproduire non seulement l'évolution à court terme mais aussi à long terme des émissions. Cependant, il faut souligner que de tels jeux de données à long terme ne sont pas disponibles jusqu'à présent. Même dans la période à court terme, en plus de la variabilité des flux de volatilisation sous diverses conditions pédoclimatiques comme discutée par Prueger et al. (2017), l'incertitude dans la quantification des flux de volatilisation doit être prise en compte (Loubet et al., 2010 ; Yates et al., 2016 ; Alfieri et al., 2017). Dans ces conditions, la calibration des modèles peut s'avérer difficile.

- 3. Comparer les résultats du modèle en termes de concentrations dans l'air avec les mesures.** La validation du modèle en le comparant aux mesures est une étape nécessaire pour évaluer la performance du modèle et la qualité des résultats. En France, 80 pesticides ont été recherchés sur 50 sites lors d'une campagne nationale de juin 2018 à juin 2019 (Marlière et al., 2019). Cette campagne fournit un jeu de données unique sur les concentrations atmosphériques de pesticides qui pourraient être utilisées pour évaluer le modèle. Cette comparaison n'a pas été réalisée dans le projet car seules les années 2014 et 2015 étaient disponibles dans la base de données BNVD-S (au moment du projet). Cependant, la comparaison aux mesures est difficile car les mesures de pesticides peuvent être locales (en fonction de la représentativité de la station par rapport à la contamination de fond), sporadiques ou manquantes et les concentrations peuvent être inférieures à la limite de quantification (spécifique du composé et de la méthode analytique).

Comme cette méthodologie ne prend en compte que la contribution due à la volatilisation (en raison de la courte durée de vie des gouttelettes de dérive dans l'atmosphère par rapport à la résolution du modèle), il peut être nécessaire de simuler avec des méthodes distinctes la contribution de la dérive aux concentrations de pesticides pour les études sur l'exposition des résidents à proximité des champs agricoles. Un modèle de dispersion locale pourrait être appliqué à cette fin (Costanzini et al., 2018). Même pour les études locales, la prise en compte de la volatilisation peut être nécessaire. L'exposition aux gouttelettes de pesticides peut entraîner une exposition à des concentrations instantanées élevées de pesticides. Quant à la volatilisation, elle peut entraîner l'exposition à des concentrations a priori plus faibles mais sur de plus longue durée.

Références

ACTA: Index ACTA phytosanitaire, 2017.

AGRESTE-PACA: L'agriculture en Provence-Alpes-Côte d'Azur : une mosaïque de systèmes spécialisés, Agreste-PACA, 82, 1-6, 2014.

AGRESTE-PACA: Mémento de la statistique agricole, Agreste-PACA, 40, 2016.

AGRESTE-PACA: La viticulture en Provence-Alpes-Côte d'Azur : plus économe en traitements phytosanitaires, Agreste-PACA, 92, 1-8, 2017.

AGRESTE-PACA: Stratégies de traitements phytosanitaires des vergers : les méthodes préventives et de lutte alternative se développent, Agreste-PACA, 96, 6, 2018.

Alfieri, J. G., Prueger, J.H., Gish, T.J., Kustas, W.P., McKee, L.G., and Russ, A.L.: The effective evaluation height for flux-gradient relationships and its application to herbicide fluxes, *Agric. For. Meteorol.*, 232, 682–688, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2016.10.010>, 2017.

AtmoFrance: Base de données de surveillance de pesticides dans l'air par les AASQA à partir de 2002, https://atmo-france.org/wp-content/uploads/2021/02/PhytAtmo-donnees-pesticides_2002_2019.xlsx, accessed: 2021-03-24, 2019.

Bedos, C., Rousseau-Djabri, M.-F., Loubet, B., Durand, B., Flura, D., Briand, O., and Barriuso, E.: Fungicide Volatilization Measurements: Inverse Modeling, Role of Vapor Pressure, and State of Foliar Residue, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2522–2528, <https://doi.org/10.1021/es9030547>, 2010.

Bedos, C., Alletto, L., Durand, B., Fanucci, O., Brut, A., Bourdat-Deschamps, M., Giuliano, S., Loubet, B., Ceschia, E., and Benoit, P.: Volatilization fluxes of S-metolachlor and benoxacor applied on soil with and without crop residues, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 3985–3996, <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8124-9>, 2017.

Bessagnet, B., Beauchamp, M., Guerreiro, C., de Leeuw, F., Tsyro, S., Colette, A., Meleux, F., Rouïl, L., Ruysenaars, P., Sauter, F., Velders, G.J.M., Foltescue, V.L., and van Aardenne, J.: Can further mitigation of ammonia emissions reduce exceedances of particulate matter air quality standards?, *Environ. Sci. Policy*, 44, 149-163, 2014.

Bidleman, T.F. and Harner, T.: Sorption to aerosols. Chapter 10. In: *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals. Environmental and Health Sciences*, Boethling, R.S. and Mackay, D (eds), Boca Raton, FL: Lewis Publishers (CRC Press LLC), 2000.

Bio-de-Provence-Alpes-Côte-d'Azur: L'Agriculture Biologique en Provence Alpes Côte d'Azur, 2017.

Boethling, R.S, Howard, P.H., and Meylan, W.M.: Finding and estimating chemical property data for environmental assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 23(10): 2290-2308, 2004.

BSV (Bulletin de Santé du végétal): Bilan de campagne, http://draaf.paca.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/BSV_PACA_Arbo_28_13_dec_2017_Bilan_cle86a2a9.pdf, 2017

Calonnec, A., Cartolaro, P., Naulin, J.-M., Bailey, D., and Langlais, M.: A host-pathogen simulation model: Powdery Mildew of grapevine, *Plant Pathol.*, 57, 493–508, <https://doi.org/10.1111/j.1365-3059.2007.01783.x>, 2008.

Carles, M., Cahuzac, E., Guichard, L., and Martin, P.: 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. Technical Report. INRAE, Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'alimentation et l'Environnement Occitanie-Toulouse - CASTANET-TOLOSAN, 2015.

Chao, C., Qin, Z., Jian, Z., Xinhui, J., Wanyong, M., and Jianhua, Z.: The Reaction Mechanism and Kinetics for the Reaction of OH Radicals with Atmospheric Metolachlor, *Russ. J. Phys. Chem.*, 92, 1266–1273, 2018.

Costanzini, S., Teggi, S., Bigi, A., Ghermandi, G., Filippini, T., Malagoli, C., Nannini, R., and Vinceti, M.: Atmospheric Dis-persion Modelling and Spatial Analysis to Evaluate Population Exposure to Pesticides from Farming Processes, *Atmosphere*, 9, <https://doi.org/10.3390/atmos9020038>, 2018.

Couvidat, F., and Sartelet, K.: The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP v1.0) model: a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach, *Geosci. Model Dev.*, 8, 1111–1138, <https://doi.org/10.5194/gmd-8-1111-2015>, 2015.

Couvidat, F., Bessagnet, B., Garcia-Vivanco, M., Real, E., Menut, L., and Colette A.: Development of an inorganic and organic aerosol model (CHIMERE 2017 β v1.0): seasonal and spatial evaluation over Europe, *Geosci. Model Dev.*, 11, 165-194, 2018.

Couvidat, F., and Bessagnet, B.: Role of ecosystem-atmosphere exchanges of Semi-Volatile Organic Compounds in Organic Aerosol formation, *Atmos. Environ.*, 263, 118541, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118541>, 2021.

Désert, M., Ravier, S., Gille, G., Quinapallo, A., Armengaud, A., Pochet, G., Savelli, J.-L., Wortham, H., and Quivet, E.: Spatial and temporal distribution of current-use pesticides in ambient air of Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region and Corsica, France, *Atmos. Environ.*, 192, 241–256, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.054>, 2018.

Garcia, L., Bedos, C., Générmont, S., Benoit, P., Barriuso, E., and Cellier, P.: Modeling Pesticide Volatilization: Testing the Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 4991–4998, <https://doi.org/10.1021/es5000879>, 2014.

González-Fernández, E., Piña-Rey, A., Fernández-González, M., and Rodríguez-Rajo, F.J.: Effect of environmental conditions and phenology in the dispersal of secondary *Erysiphe necator* conidia in a vineyard, *Vitis*, 58, 49–58, <https://doi.org/10.5073/vitis.2019.58.special-issue.49-58>, 2019.

Gusev, A., Mantseva, E., Shatalov, V., and Strukov, B.: Regional Multicompartment Model MSCE-POP, EMEP Status Report 5/2005, Tech. rep., EMEP MSC-East, http://en.msceast.org/reports/5_2005.pdf, 2005.

Hamaoui-Laguel, L., Meleux, F., Beekmann, M., Bessagnet, B., Générmont, S., Cellier, P., and Létinois, L.: Improving Ammonia Emissions in Air Quality Modelling for France, *Atmos. Environ.*, 92, 584–595, 2014.

Hulin, M., Leroux, C., Mathieu, A., Gouzy, A., Berthet, A., Boivin, A., Bonicelli, B., Chubilleau, C., Hulin, A., Leoz, E., G., Mamy, L., Millet, M., Pernot, P., Quivet, E., Scelo, A.-L., Merlo, M., Ruelle, B., and Bedos, C.: Monitoring of pesticides in ambient air: Prioritization of substances, *Sci. Total Environ.*, 753, 141–222, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141722>, 2021.

IFV, Méthode Optidose® pour le Sud-Est, www.vignevin-lr.com/fileadmin/users/ifv-lr/Recherche_et_Experimentation_hrt/Actualites/2005/OPTIDOSE_M.CLAVERIE.pdf, Décembre 2017.

Jury, W.A., Spencer, W.F., and Farmer, W. J.: Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description, *J. Environ. Qual.*, 12, 558–564, <https://doi.org/10.2134/jeq1983.00472425001200040025x>, 1983.

Lagomarsino Oneto, D., Golan, J., Mazzino, A., Pringle, A., and Seminara, A.: Timing of fungal spore release dictates survival during atmospheric transport, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 117, 5134–5143, <https://doi.org/10.1073/pnas.1913752117>, 2020.

Lichiheb, N., Bedos, C., Personne, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Fanucci, O., Bouhleb, J., and Barriuso, E.: Measuring Leaf Penetration and Volatilization of Chlorothalonil and Epoxiconazole Applied on Wheat Leaves in a Laboratory-Scale Experiment, *J. Environ. Qual.*, 44, 1782–1790, <https://doi.org/10.2134/jeq2015.03.0165>, 2015.

Lichiheb, N., Personne, E., Bedos, C., Van den Berg, F., and Barriuso, E.: Implementation of the effects of physicochemical properties on the foliar penetration of pesticides and its potential for estimating pesticide volatilization from plants, *Sci. Total Environ.*, 550, 1022–1031, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.058>, 2016.

Loubet, B., Cellier, P., Milford, C., and Sutton, M.: A coupled dispersion and exchange model for short-range dry deposition of atmospheric ammonia, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 132, 1733–1763, <https://doi.org/10.1256/qj.05.73>, 2006.

Loubet, B., Milford, C., Hensen, A., Daemmgen, U., Erisman, J.W., Cellier, P., and Sutton, M. A.: Advection of NH₃ over a pasture field and its effect on gradient flux measurements, *Biogeosciences*, 6, 1295–1309, <https://doi.org/10.5194/bg-6-1295-2009>, 2009.

Loubet, B., Générumont, S., Ferrara, R., Bedos, C., Decuq, C., Personne, E., Fanucci, O., Durand, B., Rana, G., and Cellier, P.: An inverse model to estimate ammonia emissions from fields, *Eur. J. Soil Sci.*, 61, 793–805, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2010.01268.x>, 2010.

Marlière, F., Fable, S., and Granier, D.: Pesticides dans l'air ambiant : Intercomparaison analytique, Tech. rep., LCSQA, Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air, France, 2015.

Marlière, F. : Protocole harmonisé pour la campagne nationale exploratoire de surveillance des pesticides dans l'air ambiant. 54 pp., www.lcsqa.org/system/files/rapport/LCSQA2018-protocole_harmonis%C3%A9_campagne_pesticides-.pdf, 2018

Marlière, F., Letinois, L., and Salomon, M.: Résultats de la campagne nationale exploratoire de mesure des résidus de pesticides dans l'air ambiant (2018-2019), Tech. rep., LCSQA, Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air, France, 2019.

Mattei, C., Wortham, H., and Quivet, E.: Heterogeneous atmospheric degradation of pesticides by ozone: influence of relative humidity and particle type, *Sci. Total Environ.*, 625, 1544-1553, 2018.

Mattei, C., Wortham, H., and Quivet, E.: Heterogeneous degradation of pesticides by OH radicals in the atmosphere: influence of humidity and particle type on the kinetics, *Sci. Total Environ.*, 664, 1084-1094, 2019a.

Mattei, C., Dupont, J., Wortham, H., and Quivet, E.: Influence of pesticide concentration on their heterogeneous atmospheric degradation by ozone, *Chemosphere*, 228, 75-82, 2019b.

Mattei, C., Wortham, H., and Quivet, E.: Heterogeneous atmospheric degradation of Current-Use Pesticides by nitrate radicals, *Atmos. Environ.*, 211, 170-180, 2019c.

Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailler, S., Meleux, F., Monge, J.-L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R., and Vivanco, M. G.: CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling, *Geosci. Model Dev.*, 6, 981–1028, doi:10.5194/gmd-6-981-2013, 2013.

Meylan, W.M., and Howard, P.H.: Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone, *Chemosphere*, 26, 2293–2299, [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90355-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90355-9), 1993.

Prueger, J. H., Alfieri, J., Gish, T. J., Kustas, W. P., Daughtry, C. S. T., Hatfield, J. L., and McKee, L. G.: Multi-Year Measurements of Field-Scale Metolachlor Volatilization, *Water Air Soil Pollut.*, 228, 1573–2932, <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3258-z>, 2017.

Ramanantenasoa, M.M.J., Gilliot, J.-M., Mignolet, C., Bedos, C., Mathias, E., Eglin, T., Makowski, D., and Générumont, S.: A new framework to estimate spatio-temporal ammonia emissions due to nitrogen fertilization in France, *Sci. Total Environ.*, 645, 205–219, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.202>, 2018.

Rice, C.P., Nochetto, C.B., and Zara, P.: Volatilization of Trifluralin, Atrazine, Metolachlor, Chlorpyrifos-Endosulfan, and -Endosulfan from Freshly Tilled Soil, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 4009–4017, <https://doi.org/10.1021/jf011571t>, 2002.

Tallec, T., Béziat, P., Jarosz, N., Rivalland, V., and Ceschia, E.: Crops' water use efficiencies in temperate climate: Comparison of stand, ecosystem and agronomical approaches, *Agric. For. Meteorol.*, 168, 69–81, <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2012.07.008>, 2013.

Vestreng, V.: Review and revision. Emission data reported to CLRTAP Tech. Rep., EMEP MSW-W, Tech. rep., Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway, https://emep.int/publ/reports/2003/mscw_note_1_2003.pdf, 2003.

Yates, S., Ashworth, D., Zheng, W., Knuteson, J., and van Wesenbeeck, I.: Effect of deep injection on field-scale emissions of 1,3-dichloropropene and chloropicrin from bare soil, *Atmos. Environ.*, 137, 135–145, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.04.042>, 2016.

Annexe : textes des publications

Publications scientifiques parues

C. Mattei, H. Wortham, E. Quivet. Heterogeneous atmospheric degradation of pesticides by ozone: influence of relative humidity and particle type. *Sci. Total Environ.* (ISSN: 0048-9697), 625, 1544-1553, 2018. (IF 7.96)

C. Mattei, H. Wortham, E. Quivet. Heterogeneous degradation of pesticides by OH radicals in the atmosphere: influence of humidity and particle type on the kinetics. *Sci. Total Environ.* (ISSN: 0048-9697), 664, 1084-1094, 2019. (IF 7.96)

C. Mattei, J. Dupont, H. Wortham, E. Quivet. Influence of pesticide concentration on their heterogeneous atmospheric degradation by ozone. *Chemosphere* (ISSN: 0045-6535), 228, 75-82, 2019. (IF 7.09)

C. Mattei, H. Wortham, E. Quivet. Heterogeneous atmospheric degradation of Current-Use Pesticides by nitrate radicals. *Atmos. Environ.* (ISSN: 1352-2310), 211, 170-180, 2019. (IF 4.80)

F. Couvidat, C. Bedos, N. Gagnaire, M. Carra, B. Ruelle, P. Martin, L. Alletto, A. Armengaud, E. Quivet. 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. *J. Hazard. Mater.* (ISSN: 1873-3336), 424, 127497, 2022. (IF 10.59)