

Étude expérimentale des transferts sol-air de pesticides à l'échelle d'une parcelle

Utilité de déterminer des flux de volatilisation

Olivier Briand¹, Florence Bertrand¹, Maurice Millet^{1,2} et René Seux¹

La prise en compte des pesticides dans l'atmosphère est récente en France. Et il n'existe pas à ce jour de réseau de surveillance de la contamination de l'air par les produits phytosanitaires comme il en existe pour d'autres polluants industriels (ozone, NOx...). En effet, il ne s'agit pas de quantifier un polluant unique mais plus de 500 matières actives différentes dans près de 7 000 formulations commerciales. Il est illusoire de croire que les prochaines années verront naître une méthode universelle permettant de doser l'ensemble des pesticides susceptibles d'être présents dans l'atmosphère. Nous nous orientons plus vraisemblablement vers le développement de modèles mathématiques d'estimation des flux de transferts des pesticides vers le compartiment aérien depuis les surfaces traitées. Ces derniers couplés à des modèles de diffusion et de dépôts permettront d'estimer les niveaux de contamination de l'atmosphère en fonction de l'éloignement aux sources.

Trois phénomènes distincts sont à l'origine de la présence des produits phytosanitaires dans l'air. Les départs dans l'atmosphère se font dès les traitements (dérive ou spray-drift); puis par érosion éolienne des sols traités (transferts sous forme de particules de sols ou de poussières contaminées) et par des phénomènes plus complexes (transferts sous forme gazeuse et entraînement à la vapeur d'eau).

Le développement de modèles mathématiques de départs de pesticides depuis les surfaces traitées

passent par la compréhension des phénomènes de transferts et l'identification des facteurs qui les contrôlent. Le couvert végétal, la nature du sol, les conditions climatiques lors de l'application et les propriétés physico-chimiques des composés sont autant de facteurs qui influencent les mécanismes et l'importance de ces départs vers l'atmosphère.

C'est dans ce sens que le LERES¹ a développé une technique de prélèvement et d'analyse de quelques composés présents dans l'air. Elle repose sur un piégeage des composés sur une résine, puis une désorption thermique avant analyse par CPG/SM.

Cette technique, qui permet de traiter rapidement un grand nombre d'échantillons, nous a permis de déterminer un gradient vertical de concentrations de deux herbicides, l'atrazine et l'alachlore, appliqués sur le maïs pendant quatre jours après le traitement. Couplées à des mesures micrométéorologiques, ces données permettent de déterminer des flux de transferts.

Détermination des flux de pesticides

La détermination des flux de produits phytosanitaires depuis les sols ou les plantes traités dans l'environnement est une tâche difficile car les départs sont diffus et faibles (quelques $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ soit quelques $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Ils sont de plus très variables dans le temps et l'espace.

Les transferts de pesticides depuis les surfaces traitées sont gouvernés par de nombreux facteurs

1. Laboratoire d'études et de recherche en environnement et santé. <http://www.ENSP.fr>

Contact

1. École nationale de la santé publique – LERES, avenue du Professeur Léon Bernard, F-35043 Rennes Cedex

2. Équipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère, UMR 7517 CGS/ULP, 1, rue Blessig, F-67084 Strasbourg Cedex

propres aux composés appliqués (pression de vapeur, constante de Henry, coefficient de partage octanol/eau...), à l'état du sol et de la végétation (température, humidité relative...), aux techniques agricoles et de pulvérisation (préparation du sol, volume appliqué...) et aux conditions microclimatiques. Les concentrations mesurées au dessus des parcelles sont le résultat de ces départs et des turbulences générées par le vent.

Plusieurs méthodes permettent, à partir d'un gradient vertical de concentrations et de données micrométéorologiques de calculer des flux d'émission. Lors de cette étude les taux de volatilisation de deux herbicides (atrazine et alachlore) ont été calculés pour chaque période de prélèvement par une méthode aérodynamique classique (Majewski, 1999).

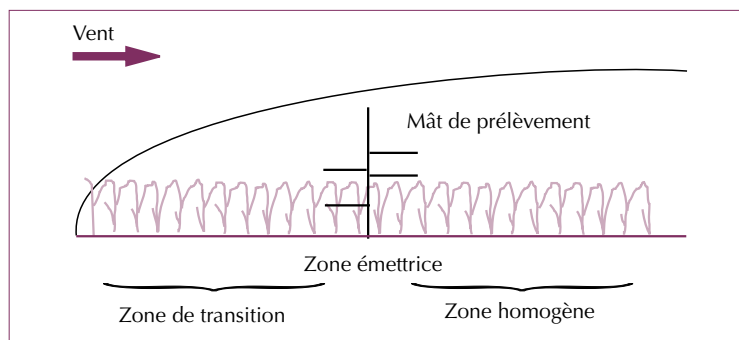
Le flux (F) est déterminé comme étant le produit d'un gradient vertical de concentrations (mesurées à quatre hauteurs) par le coefficient de diffusivité de Eddy (Kc).

$$F(t) = -\phi K_c \frac{\partial C(x, y, z, t)}{\partial(z)}$$

Kc est fonction des conditions micrométéorologiques et calculé à partir d'un gradient vertical de vitesse du vent et de température (déterminé à deux hauteurs). Les conditions de stabilité atmosphérique sont prises en compte à partir de fonctions de correction empiriques, calculées pour chaque période de prélèvement.

Pour l'étude des échanges de pesticides à l'échelle d'une parcelle agricole deux contraintes majeures doivent être prises en considération :

- on suppose les transferts verticaux, pour cela les échanges latéraux sont négligés en se plaçant dans le cas d'une parcelle uniforme suffisamment étendue (figure 1);



▲ Figure 1 – Méthode aérodynamique à l'échelle de la parcelle.

- on ne dispose pas d'appareils de mesure directe des concentrations en phytosanitaires dans l'air, il est donc nécessaire de piéger ces substances sur une résine. Il convient donc d'adapter la durée de prélèvement aux performances de la technique analytique (limites de détection) et surtout à la fréquence des phénomènes à observer.

La détermination des concentrations en pesticides

Parcelle expérimentale

Cette étude a été conduite sur une parcelle de maïs de 10 ha de la station expérimentale de l'INRA de Rennes.

Le traitement est réalisé au stade trois feuilles avec de l'atrazine et de l'alachlore aux doses recommandées (respectivement 1 000 g.ha⁻¹ et 2 400 g.ha⁻¹) le 5 juin 2000.

Station micrométéorologique

Les gradients verticaux de température et de vitesse du vent sont déterminés à partir de mesures réalisées à deux hauteurs différentes (50 et 150 cm). Le pas de temps d'acquisition des données est fixé à 15 minutes.

Ces mesures de température et de vitesse du vent sont complétées par le suivi de paramètres tels que la direction du vent, les rayonnements solaires total et incident, la température et l'humidité relative du sol.

Dispositif de prélèvements

Un mât est placé au centre de la parcelle à la fin du traitement. Il permet de fixer à quatre hauteurs différentes (20, 40, 80 et 160 cm) les tubes de prélèvement. Ils sont constitués de tubes en acier inoxydable de 6 x 60 mm remplis de résine adsorbante Tenax TA (125 mg) et distribués par la société Perkin Elmer.

Les tubes sont connectés à une pompe asservie qui assure un débit constant pendant toute la durée du prélèvement, 0,6-0,7 l.min⁻¹.

Les premiers prélèvements débutent une heure après la fin du traitement et se poursuivent pendant cinq jours. La durée de pompage est fixée à quatre heures.

Technique analytique

Ce type d'étude nécessite une méthode d'extraction et d'analyse rapide, en effet le nombre

d'échantillons à traiter est très élevé. Elle doit aussi être fiable et sensible puisque le gradient de concentrations ne sera valable que dans les cas où l'écart des concentrations entre deux hauteurs est supérieur à l'incertitude de la mesure.

Pour ces raisons, nous avons retenu la thermodésorption comme technique d'extraction et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse.

La chaîne analytique complète est entièrement automatisée (système de thermodésorption Perkin Elmer – ATD 400 – couplé à un GC/MS Hewlett Packard). La méthode développée au laboratoire a été validée (Clément *et al.*, 2000) et permet de déterminer des concentrations en pesticides dans l'air de l'ordre du ng.m^{-3} avec une précision de l'ordre de 10 %.

Résultats

Les concentrations

Les concentrations observées (figure 2a) pour l'atrazine varient de quelques ng.m^{-3} à quelques dizaines de ng.m^{-3} , avec un maximum de 250 ng.m^{-3} . Les concentrations en alachlore (figure 2b) sont généralement plus élevées et varient entre quelques centaines de ng.m^{-3} et quelques $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Les profils de concentrations de l'atrazine et de l'alachlore sont assez similaires, avec des maxima en milieu ou fin de journée et des concentrations élevées en début de journée et pendant la nuit.

Il faut toutefois noter les forts écarts entre les niveaux de concentrations de ces deux produits, très en faveur de l'alachlore. Ils s'expliquent par l'écart de volatilité de ces deux composés, estimée à partir de leur constante de Henry et leur pression de vapeur (Atrazine V_p : $3.85.10^{-5}$ Pa, 25°C ; K_H : $1.5.10^{-4}$ $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$; Alachlore V_p : $2.1.10^{-3}$ Pa, K_H : $2.3.10^{-3}$ $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$) et des doses d'application.

Les gradients de concentrations obtenus sont dans tous les cas des profils de départs, c'est-à-dire que les concentrations sont décroissantes avec la hauteur.

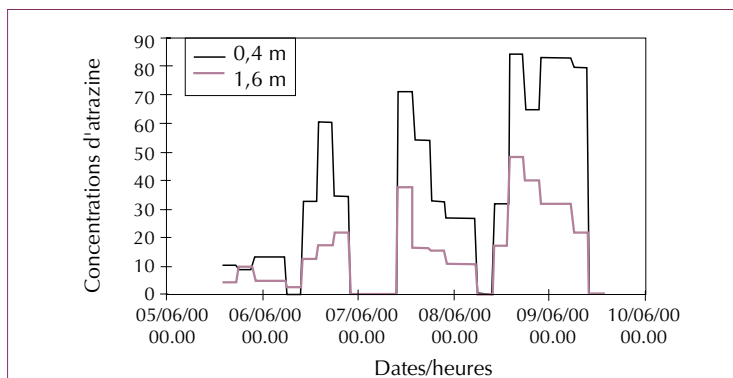
Les flux

Les flux de volatilisation de l'atrazine et de l'alachlore sont calculés à partir des gradients de concentrations obtenus, en imposant une concentration nulle à 20 m.

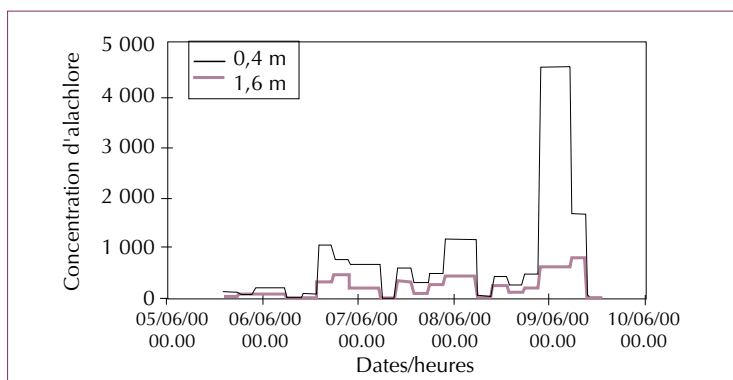
Les flux obtenus pour l'atrazine et l'alachlore (figure 3, p. 70) sont respectivement de l'ordre de $0,5 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $5 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour le premier jour. Ils augmentent ensuite de façon régulière pour l'alachlore jusqu'à atteindre $50 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ le cinquième jour. Les flux d'atrazine sont plus irréguliers avec un maximum le troisième jour à $5 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Les départs d'atrazine et d'alachlore sont rythmés par des cycles diurnes-nocturnes très marqués. Ils sont faibles en début de journée, augmentent rapidement avec un maximum en milieu d'après-midi, puis décroissent brutalement en fin de journée jusqu'à des valeurs extrêmement faibles voire nulles pendant la nuit. Ces variations sont en accord avec ce que Glotfelty *et al.* (1989) obtenaient pour l'alachlore.

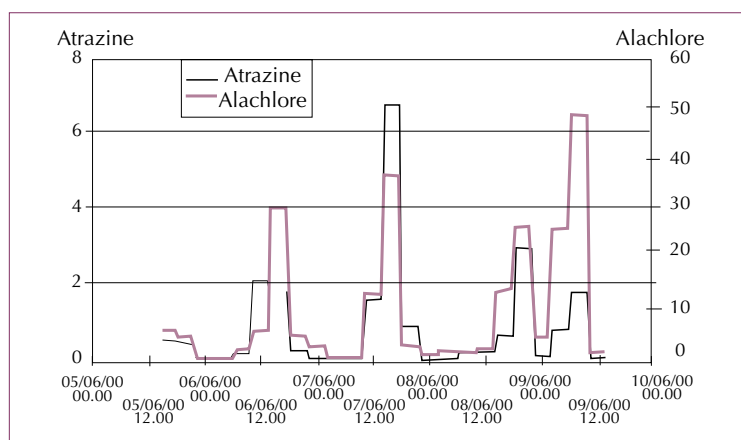
Les flux cumulés sur toute la durée de la campagne sont difficiles à déterminer en l'absence de données sur les quantités réellement appliquées sur la parcelle. Une estimation peut toutefois être proposée en considérant la dose théorique



▲ Figure 2a – Évolution temporelle des concentrations en atrazine mesurées à deux hauteurs (en ng.m^{-3}).



▲ Figure 2b – Évolution temporelle des concentrations en alachlore mesurées à deux hauteurs (en ng.m^{-3}).



▲ Figure 3 – Flux de volatilisation de l'atrazine et de l'alachlore (en $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, flux moyennés sur la durée du prélèvement).

appliquée. Les départs d'atrazine représenteraient en cinq jours moins de 1 % de cette dose et quelques % dans le cas de l'alachlore.

Conclusion

La détermination des flux de produits phytosanitaires nécessite la mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse extrêmement fiable puisque la précision des résultats obtenus dépend directement de la précision avec laquelle on détermine le gradient de concentrations.

Il s'agit d'une expérience lourde à mettre en place et coûteuse en moyens humains et financiers. Mais la détermination des flux de volatilisation est un outil d'investigation des processus de départ très puissant.

Les observations réalisées à partir des calculs de flux permettent de caractériser des départs différents de ce que les concentrations laissent supposer, notamment celles très élevées observées en milieu de nuit. Ces dernières peuvent s'expliquer par des départs faibles (flux inférieurs au $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et une accumulation des produits à la surface de la parcelle due à la réduction nocturne de la vitesse du vent.

Ceci illustre parfaitement la nécessité de calculer des flux de volatilisation, plutôt que de ne considérer que des concentrations qui sont le résultat des départs et des turbulences de l'air générées par le vent.

Ces données vont permettre d'analyser les processus conduisant aux émissions et d'analyser les facteurs qui les contrôlent. Les données

obtenues pour des conditions locales devraient permettre de construire et/ou de calibrer des modèles de départs depuis les surfaces traitées puis de les valider. Elles permettront aussi de réaliser des bilan environnementaux et de comparer les fuites de produits phytosanitaires vers l'atmosphère aux autres pertes (ruissellement, dégradation, infiltration...).

Remerciements

Ce travail a bénéficié du soutien financier du ministère de l'Environnement (Contrat n° DGAD/SRAE/97143) et du programme PRIMEQUAL-PREDIT (Contrat DAGAL 9975065).

Les auteurs tiennent également à remercier Carole Bedos et Pierre Cellier (INRA, Grignon, équipe Grandes cultures) pour leur aide aux calculs des flux de volatilisation.

Enfin, un remerciement tout particulier à Paul Robin et Michel Maquère (INRA, Rennes) ainsi qu'à leur équipe pour leur aide sur le terrain.

Résumé

Une technique de prélèvement et d'analyse a été développée au LERES pour suivre les départs d'atrazine et d'alachlore depuis une parcelle de maïs traitée. Un gradient de concentrations en phytosanitaires a été déterminé de manière à pouvoir calculer des flux de transferts à partir des données micrométéorologiques.

Nous avons pu observer l'existence de cycles de départs diurnes-nocturnes très marqués pour les deux composés. Cependant, il faut noter de forts écarts entre les départs d'atrazine et d'alachlore qui sont à mettre en relation avec les propriétés physico-chimiques de ces deux molécules et leur dose d'application.

La comparaison des profils d'évolution spatio-temporelle des concentrations et des flux illustre l'intérêt des flux pour l'interprétation des mécanismes de départ de post-application et l'identification des facteurs contrôlant ces processus.

Abstract

The consideration of pesticides in atmosphere is recent in France. And it doesn't exist surveillance program of atmospheric contamination by pesticide products as it exists for other industrial pollutants (ozone, NOx...). Indeed it is not of quantifying an unique pollutant but more than 500 different active materials in about 7000 commercial formulations. It is imaginary to believe that the next years will see being born an universal method allowing to measure all the susceptible pesticides to be present in the atmosphere. We turn more credibly to the development of mathematical models for the estimation of fluxes transfers of pesticides towards the air compartment from the treated surfaces. These last ones coupled with distribution and deposit models will allow to estimate contamination levels according to removal from sources.

Three different phenomena are at the origin of the presence of pesticides in the air. The departures in the atmosphere are made from treatments (spray-drift); then by eolian erosion from treated grounds (contaminated dusts) and by more complex phenomena (transfers under gas phase and co-distillation). The development of mathematical models of transfers of pesticides since the treated surfaces passes by understanding the phenomena of transfers and the identification of the factors which control them. The nature of the ground, the climatic conditions during the application and the physico-chemical properties of compounds are so many factors which influence mechanisms and importance of these departures towards the atmosphere.

LERES developed a technique of trapping and analysis of some compound presents in the air. It is based on a trapping of compounds on a resin, then a thermal desorption before analyze by GC/MS. This technique, which allows to treat quickly a great number of samples, allowed us to determine a vertical gradient of concentrations of two herbicides, atrazine and alachlore, applied on maize, during 4 days following the treatment. Coupled with micrometeorological measures, these data allow to determine fluxes of transfers.

Bibliographie

- CLEMENT, M., ARZEL, S., LE BOT, B., SEUX, R., MILLET, M., 2000, *Chemosphere*, 40.
 GLOTFELTY, D.E., LEECH, M.M., JERSEY, J., A.W., TAYLOR, J., 1989, *Agric. Food Chem.*, 37.
 MAJEWSKI, M.V., 1999, *Water, Soil and Air Pollution*, 115.