

# Synthèse des connaissances sur le transfert des pesticides vers l'atmosphère par volatilisation depuis les plantes

## State of knowledge on the transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from plants

Nebila Lichiheb\*, Carole Bedos\*, Erwan Personne\*, Enrique Barriuso\*

### Résumé

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

### Mots-clés

pollution atmosphérique, pesticide, volatilisation, pénétration foliaire, photodégradation

### Abstract

The agricultural activity presents the main source of the atmospheric contamination by pesticides. The occurrence of pesticides in the atmosphere concerns the research community due to their potential impacts on population and ecosystems. The volatilization from plants is higher and faster than the volatilization from soil. However, this transfer pathway is difficult to assess with few available models. The lack of knowledge on pesticide volatilization from plants is essentially linked to the complex interactions between processes occurring at the leaf surface and competing with volatilization, such as leaf penetration and photodegradation. This article presents a bibliographic synthesis of the state of knowledge on pesticide volatilization from plants, leaf penetration, photodegradation and control factors of these processes. Measuring methods and existing models describing these processes are also presented and analyzed.

### Keywords

atmospheric pollution, pesticide, volatilization, leaf penetration, photodegradation

(\*) UMR INRA-AgroParisTech, Environnement et Grandes Cultures, F-78850, Thiverval-Grignon, France

## 1. Introduction

Pour répondre aux besoins alimentaires d'une population mondiale de 9 milliards d'habitants en 2050, la production agricole mondiale doit augmenter de 70 % et doubler dans les pays en voie de développement (Alexandratos et Bruinsma, 2012). Afin d'augmenter les rendements et régulariser la production, la protection des cultures contre les bioagresseurs est incontournable ; dans ce contexte, l'utilisation des produits phytosanitaires ou pesticides est un puissant levier. Ces derniers sont destinés à protéger les plantes cultivées et les produits récoltés des attaques de champignons parasites, d'insectes, d'acariens ou encore à détruire les adventices. La France est le premier producteur agricole européen, mais également le 3<sup>e</sup> consommateur mondial de pesticides et le 1<sup>er</sup> utilisateur en Europe (UIPP, 2013), avec 90 % des pesticides utilisés pour la protection des cultures. Une fois appliqués, les pesticides vont exercer leur action phytosanitaire et une partie plus ou moins importante va se disperser dans les différents compartiments environnementaux, engendrant ainsi une potentielle exposition de la population et des écosystèmes à ces produits. Face à la constatation des problèmes de contamination de l'environnement, le gouvernement français a pris l'engagement, lors du Grenelle de l'environnement, de réduire de moitié l'usage des pesticides entre 2008 et 2018 (plan Ecophyto). Cet engagement vise à réduire les risques potentiels encourus par la population générale, d'abord vis-à-vis des pollutions des eaux souterraines et de surface puis, plus récemment, vis-à-vis des pollutions atmosphériques.

La présence de pesticides dans l'atmosphère, à différents niveaux de concentration, dépendant de la période de l'année ou de la localisation géographique (milieu rural, urbain, distance à la source) nécessite d'identifier, quantifier et comprendre quelles sont les sources de pesticides vers l'atmosphère et les voies de contamination. L'activité agricole présente la principale source de contamination de l'atmosphère par les pesticides (Aubertot *et al.*, 2005). L'application des pesticides au champ peut se faire de plusieurs manières, le plus souvent par pulvérisation sur les plantes et le sol. Plusieurs voies de contamination de l'atmosphère sont possibles : (i) une contamination directe pendant l'application à cause des pertes par dérive, et (ii) une contamination indirecte en post-application, telle que les pertes par volatilisation depuis le sol ou le couvert traité, ainsi que par érosion éolienne (figure 1). La volatilisation est par définition un processus physico-chimique par lequel un composé est transféré de la phase solide ou liquide vers la phase gazeuse, indiquant un changement de phase. Il peut résulter d'une évaporation depuis la phase liquide, ou bien d'une sublimation depuis la phase

solide. En ce qui concerne les pertes par volatilisation en post-application, les taux de pertes sont de quelque 0.1 % jusqu'à quelques dizaines de % de la dose appliquée avec des flux de volatilisation mesurés dans différentes situations variant le jour de l'application entre 0.1 g ha<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> à près de 100 g ha<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> selon le pesticide considéré. Par ailleurs, les pertes par volatilisation s'échelonnent de quelques jours à plusieurs semaines, suivant parfois un cycle diurne (Bedos *et al.*, 2002 ; Wolters, 2003). D'après Rüdél (1997), dans les 24 h suivant l'application, les flux de volatilisation émis depuis le couvert végétal peuvent être jusqu'à 13 fois plus importants que ceux émis depuis le sol, selon le pesticide considéré. La plus forte volatilisation depuis la plante plutôt que le sol peut s'expliquer par l'adsorption plus faible des pesticides sur les végétaux que sur les particules du sol, l'exposition accrue des résidus de pesticides foliaires aux turbulences atmosphériques et une surface d'échange plus importante.

Dans le cadre de l'évaluation des risques, en raison de la complexité des interactions entre facteurs environnementaux et agronomiques ainsi que le nombre de matières actives utilisées, la variété des usages rend incontournable l'utilisation de la modélisation pour étudier la volatilisation des pesticides vers l'atmosphère. Plusieurs modèles mécanistes décrivent la volatilisation depuis un sol nu, tels que le modèle VoltAir (Bedos *et al.*, 2009 ; Garcia *et al.*, 2011), BAM (Jury *et al.*, 1983), PEARL (Leistra *et al.*, 2005) et PEM (Scholtz *et al.*, 2002a).

Pour ce qui est de la volatilisation depuis la plante, peu de modèles existent (PEM, PEARL, Plant X (Trapp *et al.*, 1994), Cemos-Plant (Trapp et Matthies, 1997), SURFATM-Pesticides (Lichiheb *et al.*, 2014)). Cette voie de transfert est à ce jour la moins bien renseignée bien qu'elle soit reconnue plus intense et plus rapide que la volatilisation depuis le sol, et malgré le fait que de nombreux pesticides soient appliqués sur couvert végétal (Bedos *et al.*, 2002 ; Van den Berg *et al.*, 1999). Le manque de connaissances sur le processus de volatilisation des pesticides depuis les plantes est lié essentiellement à la complexité des interactions entre les processus ayant lieu à la surface de la feuille et qui sont en compétition avec la volatilisation, à savoir la pénétration foliaire, la photodégradation et le lessivage par la pluie. Ces processus conditionnent la persistance des pesticides à la surface foliaire et leur disponibilité pour la volatilisation.

L'objectif de ce travail est de faire un point sur l'état des connaissances sur le processus de volatilisation des pesticides depuis les plantes ainsi que les processus compétitifs (la pénétration foliaire et la photodégradation). Nous allons, dans un premier temps, présenter les facteurs de contrôle des processus étudiés. Après une partie méthodologique revenant sur

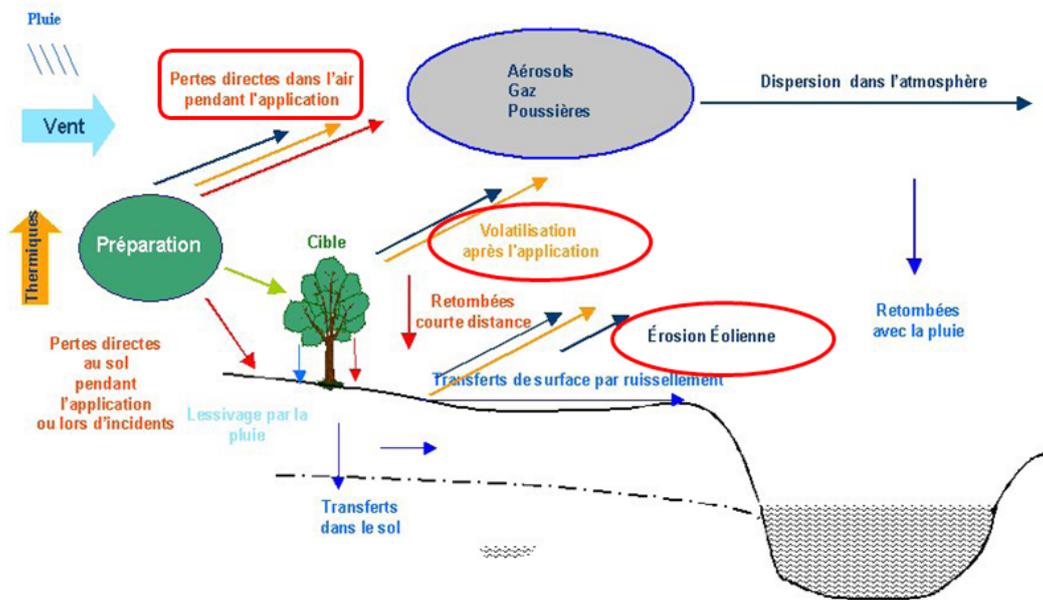


Figure 1. Principaux processus impliqués dans les transferts des pesticides responsables de leur dispersion dans l'environnement (Aubertot *et al.*, 2005).

*Major processes involved in the transfer of pesticide responsible for their dispersion into the environment.*

les méthodes de mesure des flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes, de la pénétration foliaire des pesticides et de leur photodégradation, nous présenterons les modèles existants qui décrivent la volatilisation des pesticides depuis les plantes.

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

### 2.1 Facteurs affectant la volatilisation

Quelques données expérimentales sur la volatilisation de pesticides depuis des plantes sont disponibles dans la littérature (Breeze *et al.*, 1992 ; Kubiak *et al.*, 1995 ; Stork *et al.*, 1998 ; Kubiak, 2003 ; Kromer *et al.*, 2004 ; Bedos *et al.*, 2010). Ces études ont démontré que les pertes par volatilisation depuis les plantes peuvent varier de quelques pourcents à plus de 60 % de la dose appliquée. Cette grande variabilité des pertes par volatilisation depuis un couvert végétal est fonction de différents groupes de facteurs (figure 2) :

- *Les caractéristiques du produit* : les propriétés physico-chimiques de la matière active (pression de vapeur, coefficient de partage octanol/eau, solubilité dans l'eau...) sont directement impliquées à divers degrés (Calvet *et al.*, 2005). La pression de vapeur se révélant comme étant le meilleur descripteur

de la volatilisation des pesticides depuis la plante juste après leur application (Guth *et al.*, 2004). Les pesticides ont des pressions de vapeur qui s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeurs selon le composé, de  $10^{-10}$  à 1 Pa (Calvet *et al.*, 2005). Les pesticides dont la pression de vapeur est supérieure à  $10^{-4}$  Pa sont considérés comme volatils (Bossan *et al.*, 1995), et ceux ayant une pression de vapeur inférieure à cette valeur sont considérés comme semi-volatils. Par ailleurs, une matière active n'est jamais utilisée seule en conditions réelles au champ. Elle est appliquée sous forme de produits formulés commerciaux contenant des additifs (adjuvants) qui permettent son application au champ et améliorent son efficacité. Ces derniers peuvent avoir un impact considérable sur le devenir des pesticides après leur application (de Ruiter *et al.*, 2003).

- *Les conditions météorologiques* : la dynamique de volatilisation d'un pesticide dépend de l'évolution de l'ensemble des conditions climatiques. Par exemple, une augmentation de température favorise la volatilisation en augmentant la pression de vapeur saturante.
- *Les propriétés de surface* : les propriétés les plus influentes sont liées à la nature de la plante en question (van den Berg *et al.*, 1999), les propriétés de la surface foliaire vont dépendre de la physiologie de la plante et de son stade de croissance. En fonction des domaines hydrophiles/hydrophobes dans la cuticule, l'état d'hydratation de la surface va aussi influencer le devenir des pesticides. Ce

rôle de l'hydratation de surface sur le devenir des pesticides vis-à-vis de leur potentiel de volatilisation a été montré sur les surfaces des constituants des sols (Bedos *et al.*, 2009).

- *Les pratiques culturales* : elles vont déterminer l'état de la surface (choix de cultures et développement, présence d'un mulch, culture mixtes, arboriculture...) et l'adaptation des techniques d'application des pesticides et des outils de pulvérisation, ce qui va conditionner des pertes de pesticide dans l'air (Bedos *et al.*, 2005).

## 2.2 Méthodes expérimentales de mesure des flux de volatilisation

Différentes études ont été réalisées depuis les années 60, principalement initiées aux USA et au Canada, afin de mettre en place des protocoles de mesure permettant une surveillance ponctuelle des produits phytosanitaires dans le milieu atmosphérique (INERIS, 2000). Outre ces travaux de monitoring de la qualité de l'air, la caractérisation des sources d'émission nécessite l'acquisition des informations sur les flux de volatilisation impliqués. La quantification préalable des concentrations atmosphériques des pesticides s'avère nécessaire pour obtenir des valeurs de flux d'émission. Néanmoins, les mesures de flux d'émission restent une tâche difficile, car ces émissions sont : (i) faibles, (ii) très variables dans le temps et dans l'espace, et (iii) dépendent de multiples facteurs peu ou pas contrôlables (climat, plante, type de composé, etc.).

Différentes méthodes à diverses échelles ont été développées pour estimer les flux de la volatilisation en post-application des pesticides appliqués sur un couvert végétal (tableau 1) :

- (i) les méthodes micrométéorologiques permettent une estimation réelle des quantités de composés gazeux émis dans l'atmosphère (Majewski, 1999). Ces méthodes fournissent également de précieux renseignements sur l'effet des paramètres

météorologiques sur les variations diurnes et nocturnes des flux. Développées pour d'autres composés gazeux, elles s'appliquent sans problème aux pesticides à partir du moment où l'on sait mesurer avec précision les concentrations en pesticides dans l'air. La méthode aérodynamique a été utilisée, par exemple, pour évaluer la volatilisation de fongicides appliqués sur du blé (Bedos *et al.*, 2010) ;

- (ii) les mesures en conditions semi-contrôlées avec des tunnels de ventilation placés au champ permettent de bénéficier des avantages des expérimentations en conditions contrôlées tout en étant dans des conditions de température et d'ensoleillement de plein champ. La quantification des flux de volatilisation se fait par bilan de masse reposant sur une mesure des concentrations en entrée et sortie du tunnel et du débit d'écoulement de l'air dans le tunnel. Wolters (2003) a utilisé le système de tunnel de ventilation pour étudier le taux de volatilisation sur 10 jours du méthylparathion, du fenpropimorphe et du quinoxifène appliqués sur du blé d'hiver ;

- et (iii) les mesures en conditions contrôlées qui offrent l'avantage de pouvoir étudier les processus qui entrent en jeu au cours du processus de volatilisation. En outre, elles permettent l'utilisation de molécules radiomarquées qui représentent un atout pour réaliser un bilan complet du devenir des pesticides appliqués à la surface foliaire et permettent d'accéder à la fraction non extractible par des solvants des résidus de pesticides dans la feuille. En fonction de l'information recherchée sur les processus en compétition avec la volatilisation à la surface foliaire, différents systèmes de mesure en laboratoire ont été développés en utilisant des molécules marquées au  $^{14}\text{C}$  (Nash *et al.*, 1977 ; McCall, 1989 ; Kubiak *et al.*, 1995 ; Van den Berg *et al.*, 1995 ; Müller *et al.*, 1997). Dans ces différents systèmes, la quantification de la fraction volatilisée a été effectuée par un piégeage de la phase gazeuse des pesticides en utilisant un adsorbant solide (mousse de Polyuréthane « PUF », généralement).

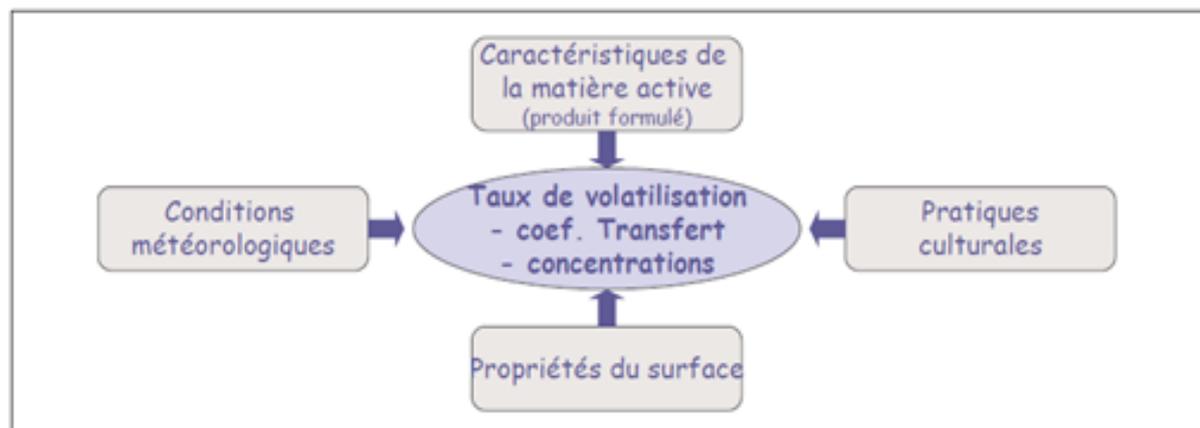


Figure 2. Facteurs influençant la volatilisation des pesticides après leur application au champ (Bedos *et al.*, 2005).  
*Factors affecting pesticide volatilization after their application.*

Tableau 1. Récapitulatif des méthodes de mesure des flux de volatilisation depuis les plantes.  
*Summary of measuring methods of volatilization fluxes from plants.*

Méthodes de mesure		Principe	Information recherchée	Limites
En conditions réelles	Méthodes micro-météorologiques	Méthode aérodynamique Méthode du rapport de Bowen Méthode REA	Flux estimé à partir de la mesure de la concentration en pesticides dans l'air et des conditions micrométéorologiques locales	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les processus ayant lieu à la surface des feuilles ne peuvent pas être étudiés dans le détail (effet de chacun des facteurs...)</li> <li>- La dissipation immédiate du produit ne peut pas être quantifiée (délai incompressible entre la fin du traitement du champ entier et le début des mesures)</li> <li>- Nécessité de contrôler la quantité de produit intercepté par le couvert</li> </ul>
	Modèle inverse		Flux estimé à partir de la mesure de la concentration en pesticides dans l'air à un niveau et des conditions de turbulence, par inversion d'un modèle de dispersion atmosphérique	
En conditions semi-contrôlées	Tunnels de ventilation		Bilan de masse établi par la mesure des concentrations en entrée et sortie du tunnel ainsi que du débit d'écoulement de l'air dans le tunnel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Plutôt adapté au sol nu</li> <li>- Si plante, perturbation de l'écoulement de l'air provoquée par la présence des plantes à l'intérieur du tunnel de ventilation</li> </ul>
En conditions contrôlées	Chambre de volatilisation (dimension = 0.5 m <sup>2</sup> )		Bilan de masse établi par la mesure des concentrations en sortie de la chambre.	- Consommation importante de solvants pour la décontamination de la chambre de volatilisation
	Chambre de volatilisation (dimension = 120 cm <sup>2</sup> )		Possibilité d'utiliser des molécules marquées	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Étude de l'effet d'un facteur donné (température...).</li> <li>- Dose appliquée « facilement » accessible</li> <li>- Pas d'étude des processus à l'échelle de la plante entière (système de petite dimension)</li> </ul>

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

Lorsqu'il s'agit de prédire les flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes, la problématique principale est de quantifier la persistance du produit à la surface foliaire et sa disponibilité pour la volatilisation. Dans un premier temps, une évaluation adéquate de l'interception du pesticide par le couvert végétal à l'application est nécessaire afin de déterminer la fraction de pesticide ayant effectivement atteint la surface de la feuille. La fraction des pesticides interceptée par le couvert est extrêmement variable et influencée par (i) le procédé de pulvérisation mis en œuvre, (ii) les caractéristiques physico-chimiques de la préparation, (iii) l'architecture du peuplement, (iv) l'adaptation et le réglage du pulvérisateur, (v) les déplacements du pulvérisateur et la topographie de la parcelle, et (vi) les conditions climatiques (Aubertot *et al.*, 2005). Diverses méthodes expérimentales et plusieurs modèles ont été développés pour estimer la dose ayant réellement atteint le couvert (Gyldenkaerne *et al.*, 1999 ; Queyrel *et al.*, 2011). Ensuite, l'estimation de la fraction de pesticide disponible à la volatilisation à la surface des feuilles et son évolution dans le temps nécessitent la compréhension des processus ayant lieu sur le feuillage et qui sont en compétition avec la volatilisation, à savoir la pénétration foliaire, la photodégradation et le lessivage par la pluie (figure 3). Cependant, la complexité de ces processus individuels et de leurs interactions constitue un verrou fort pour évaluer la fraction de pesticide disponible à la volatilisation depuis le couvert végétal.



Figure 3. Les processus de dissipation des pesticides dans l'environnement après leur application à la surface des feuilles.

*Processes of pesticide dissipation in the environment after their application on the leaf surface.*

Nous traiterons ci-après les processus de pénétration foliaire et de photodégradation. Le processus de lessivage a donné lieu à des synthèses spécifiques très complètes (Kudsh *et al.*, 1991 ; Willis *et al.*, 1996 ; Reddy et Alaocke, 1996 ; Hunsche *et al.*, 2007).

#### 3.1 Le processus de pénétration foliaire

La pénétration foliaire est le processus le plus immédiat juste après l'application du produit (Breeze *et al.*, 1992). Le passage du pesticide de la surface de la feuille vers l'intérieur du tissu foliaire peut être schématisé en trois étapes : (1) adsorption à la surface de la cuticule, (2) diffusion à travers la cuticule, et (3) pénétration à l'intérieur du tissu foliaire (Kirkwood, 1999). Une fois que le pesticide est entré dans les cellules foliaires, il peut être métabolisé ou transféré vers d'autres organes de la plante. Afin de comprendre ces trois étapes, il est nécessaire de décrire la structure de la cuticule foliaire qui représente la principale barrière à la pénétration des pesticides (Bringe *et al.*, 2006).

La surface des feuilles et des fruits est couverte d'un revêtement protecteur lipidique extracellulaire appelé « cuticule », avec des stomates et des poils (appelés trichomes). Les cuticules ont des propriétés lipophiles permettant de limiter les pertes en eau du végétal. L'épaisseur de la cuticule varie de 0,5 à 15  $\mu\text{m}$  selon les végétaux. La surface et la composition chimique de la cuticule varient de manière considérable en fonction de l'espèce, l'âge de la plante et des conditions environnementales (humidité relative, lumière, stress hydrique, disponibilité des nutriments, etc.) (Bringe *et al.*, 2006). Du point de vue physico-chimique, la cuticule est chargée négativement aux valeurs de pH physiologique. La cuticule est composée de plusieurs couches superposées de compositions chimiques différentes (figure 4). Trois couches ont été distinguées : (i) les cires épicuticulaires, (ii) la région lamellaire, et (iii) la région réticulée.

Les cires épicuticulaires représentent la couche la plus externe qui est constituée essentiellement de cire (Baker, 1982). Cette couche confère son caractère hydrophobe à la cuticule. Ces cires sont des mélanges complexes d'alcane, d'acides gras, d'alcools, d'aldéhydes et d'esters (Post-Beittenmiller, 1996). La proportion des constituants majeurs des cires épicuticulaires varie selon les différentes variétés de plantes. La région lamellaire est constituée de cire et de cutine qui est une macromolécule composée d'acides gras à longues chaînes (Taiz et Zeiger, 1991). La région plus interne, de plus grande épaisseur, est riche en pectines.

La composition chimique de la cuticule influence fortement l'interaction de la feuille avec le pesticide en surface. Par ailleurs, les trichomes confèrent une rugosité

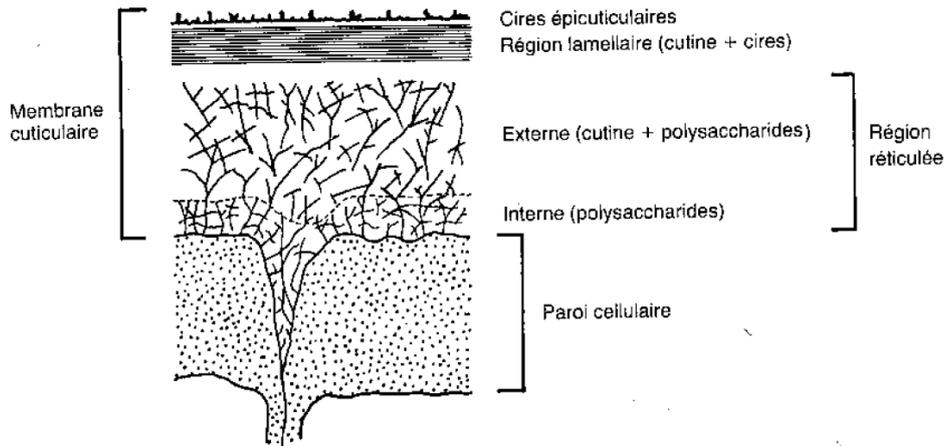


Figure 4. Schéma simplifié de la structure d'un modèle de cuticule (Scalla, 1991).

*Simplified scheme of the cuticle structure.*

à la cuticule et jouent un rôle important dans la mouillabilité des surfaces foliaires, affectant en conséquence la pénétration foliaire des pesticides (Xu *et al.*, 2011). La pénétration des pesticides par les stomates est une voie d'importance *a priori* mineure. Ce processus semble plutôt lié à la cuticule des cellules stomatiques (Scalla, 1991).

En se basant sur la structure de la cuticule, l'adsorption des pesticides à la surface de la cuticule dépend principalement de leur lipophilicité qui est généralement décrite par le coefficient de partage octanol/eau (Wang et Liu, 2007). Quant au mécanisme de diffusion à travers la cuticule, il peut être décrit par la première loi de Fick, modifiée pour les membranes (Riederer et Friedmann, 2007). En ce qui concerne la phase de pénétration des pesticides à l'intérieur du tissu foliaire, cette dernière peut être décrite selon une cinétique de premier ordre (McCall, 1989).

### 3.1.1 Facteurs affectant la pénétration foliaire

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

- *Facteurs relatifs à la pulvérisation* : il a été démontré que la pression de pulvérisation ainsi que le diamètre des gouttelettes influencent le processus de pénétration foliaire. Par ailleurs, l'augmentation du volume de pulvérisation favorise l'interception du pesticide par le couvert végétal et agit ainsi indirectement sur la pénétration foliaire (Scalla, 1991).
- *Facteurs relatifs aux pesticides* : certaines caractéristiques physico-chimiques des pesticides influencent particulièrement la pénétration foliaire. En effet, la pénétration foliaire est négativement corrélée avec le poids moléculaire (Wang et Liu, 2007), et elle est favorisée par l'accroissement de la lipophilie

des composés chimiques, qui est décrite par le  $K_{ow}$  (Leistra, 2005). Par ailleurs, l'effet de la formulation peut influencer fortement le processus de pénétration foliaire, *via* notamment un meilleur étalement du produit à la surface foliaire, ce qui favorise sa pénétration.

- *Facteurs relatifs à la plante* : tels que le stade de développement et l'épaisseur de la cuticule (Scalla, 1991). Le processus de pénétration foliaire est plus important sur une feuille jeune que sur une feuille âgée. Ceci est lié au fait que les jeunes feuilles sont très mouillables et sont dépourvues de cires épicuticulaires. En ce qui concerne l'épaisseur de la cuticule, Scalla (1991) a démontré que la pénétration foliaire ne dépend pas de l'épaisseur de la cuticule mais plutôt de la composition chimique et de la structure interne de cette dernière. Cependant, Satchivi *et al.* (2001) ont constaté que l'épaisseur de la cuticule a un impact important sur l'absorption des composés chimiques tels que les pesticides. Ils ont démontré que pour les composés hydrophiles, le pourcentage d'absorption pour une cuticule de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est de 61 %, tandis que seulement 4 % ont été absorbés pour une cuticule de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

- *Facteurs liés aux conditions météorologiques* : principalement la température qui favorise plus particulièrement la diffusion des pesticides liposolubles (Scalla, 1991).

### 3.1.2 Approches expérimentales pour étudier le processus de pénétration foliaire

Diverses études ont été effectuées afin de mesurer quantitativement la pénétration des pesticides à l'intérieur des feuilles. Cependant les informations fournies diffèrent dans la manière de considérer les fractions de pesticide présentes dans les différents compartiments de la feuille. Pour permettre cela, les approches

utilisées consistent à définir un protocole d'extraction des pesticides depuis les feuilles utilisant des solvants de polarité décroissantes pour distinguer les fractions de pesticide dans les différents compartiments de la feuille (Leistra, 2005). L'utilisation de pesticides marqués ( $^{14}\text{C}$ ) permet de réaliser une quantification précise des différents compartiments et permet d'accéder à des informations quantitatives sur des compartiments non accessibles par des techniques de chimie analytique classiques. C'est le cas des fractions non extractibles par des solvants, aussi appelées « résidus liés » (Khan, 1982) qui sont quantifiables par des mesures de la radioactivité récupérée sous forme de  $^{14}\text{CO}_2$  après combustion des échantillons solides. Ces résidus non extractibles représentent la fraction de pesticide qui a pénétré à l'intérieur du tissu foliaire, et qui est non accessible aux solvants d'extraction.

Afin d'étudier simultanément la volatilisation et la pénétration foliaire du méthyl-parathion appliqué sur du blé d'hiver, Wolters (2003) a utilisé un protocole reposant sur une extraction successive des feuilles à l'aide de solvants de polarité décroissante, à savoir l'eau, le méthanol et le chloroforme. Selon auteur : (i) le rinçage des feuilles à l'eau a permis de quantifier la fraction de pesticide susceptible d'être lessivée à l'eau de pluie ; (ii) l'extraction avec du méthanol, solvant de polarité intermédiaire n'affectant pas la cuticule (Bucholtz et Hess, 1987), a permis de quantifier la fraction adsorbée à la surface de la cuticule ; et (iii) la quantification de la fraction de pesticide ayant pénétré à l'intérieur de la cuticule a été effectuée à l'aide d'une extraction au chloroforme, solvant de faible polarité permettant une bonne et reproductible extraction des cires cuticulaires pour différentes espèces végétales (Holloway, 1984). Les « résidus liés » ont été quantifiés par une combustion des feuilles suivie d'une quantification de la radioactivité récupérée sous forme de  $^{14}\text{CO}_2$ . Afin de décrire plus finement le processus de pénétration des pesticides dans les différents compartiments de la feuille, Lichiheb (2014) a mis en place un protocole d'extraction séquentielle des feuilles. Ce protocole d'extraction distingue quatre fractions différentes de pesticides faisant l'hypothèse de la sélectivité des extractants en fonction de l'état et de la localisation des pesticides dans la feuille : une fraction de pesticide lessivable à l'eau, une fraction de pesticide adsorbée à la surface de la cuticule extractible avec de l'éthanol, une fraction de pesticide ayant pénétré à l'intérieur de la cuticule extractible avec de l'hexane, et la fraction de pesticide ayant pénétré à l'intérieur du tissu foliaire non extractible avec les solvants précédents.

Des protocoles simplifiés ont aussi été utilisés. Ainsi McCall (1989), pour étudier simultanément la volatilisation et la pénétration foliaire du haloxyfop-méthyl et le tridiphane, a utilisé un protocole d'extraction

des feuilles en seulement deux étapes : une extraction des feuilles avec du méthanol pour quantifier la fraction adsorbée à la surface de la cuticule, et une combustion de la feuille suivie d'une quantification de la radioactivité récupérée sous forme de  $^{14}\text{CO}_2$  pour quantifier les résidus liés.

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

Mis à part la méthode d'extraction des feuilles par des solvants organiques, Liu (2004) a démontré que le microscope confocal à balayage laser (CLSM) pourrait être un outil intéressant pour des études *in vivo* du processus de pénétration des pesticides à l'intérieur des feuilles. La pénétration des composés fluorescents de polarités différentes et à faible poids moléculaire a été analysée pour différents types de feuilles, permettant ainsi de visualiser la compartimentation et la pénétration des composés hydrophiles et lipophiles de la surface de la cuticule vers l'intérieur du tissu foliaire. L'auteur a conclu que la vitesse de pénétration des pesticides lipophiles est plus importante que celle des pesticides hydrophiles. Cependant, le CLSM présente une résolution relativement faible, il n'est donc pas adapté pour analyser la pénétration des pesticides dans des cuticules de faible épaisseur (< 1  $\mu\text{m}$ ). Par ailleurs, d'après Liu (2004), il est nécessaire de relier la méthode de rinçage des surfaces foliaires aux

observations du CLSM afin d'obtenir des informations aussi bien qualitatives que quantitatives sur le processus de pénétration foliaire.

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

### 3.2 Le processus de photodégradation

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

La photodégradation des pesticides à la surface des feuilles est généralement décrite selon une cinétique de premier ordre (Ter Halle *et al.*, 2006 ; Lavielle, 2008 ; Monadjemi *et al.*, 2011).

#### 3.2.1 Facteurs affectant la photodégradation

La photodégradation des pesticides à la surface des feuilles dépend de trois groupes de facteurs :

- *Facteur relatifs aux pesticides* : la formulation commerciale peut favoriser le processus de photodégradation (Lavielle *et al.*, 2009). Par ailleurs, il a été montré, dans le cas de la mésotrione formulée, qu'au-delà d'un certain seuil, plus la concentration en pesticide est importante, plus la photodégradation est rapide (Lavielle, 2008).
- *Facteurs relatifs à la plante* : tels que la composition chimique de la cire cuticulaire qui affecte la nature des photo-produits qui dérivent de la réaction de photolyse (Katagi, 2004). Cependant, la vitesse de photodégradation est faiblement influencée par la chimie du support.
- *Facteur lié aux conditions météorologiques* : principalement les conditions d'éclairement qui peuvent affecter l'intensité et la composition spectrale de la lumière solaire transmise.

#### 3.2.2 Approches expérimentales pour l'étude du processus de photodégradation

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

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

Afin de réduire la complexité des interactions pesticides-cuticule tout en utilisant un support dont la composition n'est pas très différente de celle des cires épicuticulaires, l'utilisation d'une cire commerciale

(la cire de paraffine) semble être un bon compromis entre représentativité et faisabilité (Lavieille, 2008). Cette dernière représente un support inerte constitué essentiellement d'un mélange d'alcanes (Freund *et al.*, 1982). La cire de paraffine a déjà servi de support pour étudier la photodégradation du chlorothalonil (Monadjemi *et al.*, 2011). Elle a permis d'obtenir des résultats très satisfaisants selon un protocole expérimental élaboré par Ter Halle *et al.* (2006). Ce protocole consiste en une irradiation des films de cire traités avec des pesticides dans un simulateur solaire Suntest qui émet une source lumineuse dont la distribution spectrale est la plus proche du rayonnement solaire.

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

Contrairement aux connaissances existantes sur la volatilisation des pesticides depuis le sol, la volatilisation depuis la plante reste un phénomène moins étudié, avec un nombre de références dans la littérature très limité. La description du processus de volatilisation dans les modèles existants dépend de l'information recherchée (quantification du processus et/ou étude des mécanismes nécessaires à sa description) et de l'importance de ce processus par rapport aux autres processus de dissipation des pesticides dans l'environnement. En évaluation des risques de contamination par les pesticides, certains modèles mettent en œuvre une paramétrisation très simplifiée pour prendre en compte le processus de volatilisation comme un processus de dissipation parmi d'autres (Apecop, 2003). Dans ce contexte, McCall (1989) décrit le processus de volatilisation selon une cinétique de premier ordre en intégrant un coefficient de volatilisation empirique déduit d'expérimentations en conditions contrôlées. Par ailleurs, peu de modèles mécanistes de volatilisation des pesticides depuis le couvert sont disponibles dans la littérature.

Le tableau 2 présente de manière synthétique les modèles permettant de décrire les flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes. En se basant sur la littérature, cinq modèles ont été identifiés qui intègrent une description plus ou moins mécaniste des processus de pénétration foliaire, de photodégradation et de lessivage à l'eau de pluie. Il s'agit du modèle PEM (*Pesticide Emission Model*) qui est un modèle mécaniste développé pour fournir aux modèles météorologiques de transport de polluants une estimation des taux d'émission par volatilisation des pesticides appliqués sur le sol et sur la végétation (Scholtz *et al.*, 2002a ; Scholtz *et al.*, 2002b). Parmi les modèles utilisés au niveau européen dans le cadre

de l'homologation des pesticides, PEARL (*Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales*) est le modèle qui décrit le processus de volatilisation des pesticides à partir de la plante de la manière la plus avancée (Leistra et Wolters, 2004). Les modèles Plant X et Cemos-Plant ont été développés pour décrire les processus d'absorption et de transfert des composés organiques dans les plantes, et ils sont applicables à différentes espèces végétales (Trapp *et al.*, 1994 ; Trapp et Matthies, 1997). Le modèle SURFATM-Pesticides a été développé à partir du modèle d'échange sol-plante-atmosphère SURFATM (Personne *et al.*, 2009) pour simuler les flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes. Une première version du modèle se base sur une cinétique de premier ordre avec des coefficients empiriques pour décrire les processus de pénétration foliaire et de photodégradation (Lichiheb *et al.*, 2014). Une amélioration du modèle SURFATM-Pesticides *via* une paramétrisation basée sur une approche de compartimentation des résidus de pesticides à la surface de la feuille a été développée afin de décrire d'une manière mécaniste le processus de pénétration foliaire (Lichiheb, 2014). Ces différents modèles présentent un niveau de validation varié lié à la disponibilité des jeux de données portant sur la mesure directe de flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes.

#### 5. Conclusion

La compréhension du processus de volatilisation des pesticides depuis les plantes nécessite la prise en compte de phénomènes compétitifs complexes tels que la pénétration foliaire et la photodégradation (ainsi que le lessivage par la pluie non développé dans le cadre de cette synthèse). Ces processus ont un impact important sur le taux de volatilisation. Divers systèmes et protocoles expérimentaux ont été développés pour comprendre et décrire la pénétration et la photodégradation, ce qui a permis d'acquérir un certain nombre de jeux de données indispensables pour développer les paramétrisations dans les modèles. Cependant, l'étude simultanée des processus de volatilisation, de pénétration foliaire et de photodégradation reste un challenge, les contraintes liées à l'étude de chaque processus n'étant pas toujours compatibles. Par ailleurs, quelques jeux de données des flux de volatilisation des pesticides depuis le couvert en conditions réelles existent et permettent d'avoir des jeux de données indispensables pour la validation des approches de modélisation, mais leur nombre est limité ; quant aux modèles décrivant les flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes, ils sont peu nombreux. La plupart de ces modèles décrivent les processus compétitifs à l'échelle foliaire d'une manière empirique. En comparaison avec les modèles existants, le modèle SURFATM-Pesticides constitue une base de modélisation originale basée sur

Tableau 2. Récapitulatif des modèles existants décrivant la volatilisation des pesticides depuis les plantes.  
*Summary of existing models describing pesticide volatilization from plants.*

Modèles	PEM	PEARL		Plant X	Cemos Plant	SURFATM-Pesticides	
Processus	Transfert des pesticides à l'intérieur du couvert	description des transferts turbulent et laminaire par le concept du transfert résistif		Deux approches : (i) le concept du transfert résistif pour décrire les transferts laminaires, et (ii) le concept du transfert résistif pour décrire les transferts turbulent et laminaire	description des transferts turbulent et laminaire par le concept du transfert résistif	description des transferts turbulent et laminaire par le concept du transfert résistif	description des transferts turbulent et laminaire par le concept du transfert résistif
	Température de surface des feuilles	Simulation de la température de surface des feuilles en intégrant un modèle de bilan d'énergie		Pas de simulation de la température de surface des feuilles	Pas de simulation de la température de surface des feuilles	Pas de simulation de la température de surface des feuilles	Simulation de la température de surface des feuilles en intégrant un modèle de bilan d'énergie
	Processus en compétition avec la volatilisation	Pénétration foliaire	Description mécaniste		Description empirique	Description empirique	Description empirique
Photodégradation		Description empirique		Description empirique			
Lessivage par la pluie		Description mécaniste		Non inclus			
Validation du modèle	Pas de validation directe du modèle par un jeu de données comprenant des mesures de flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes	Validation du modèle avec deux jeux de données de flux de volatilisation : (i) du chlorothalonil et du parathion appliqués sur la pomme de terre (Van den Berg <i>et al.</i> , 1995), et (ii) du chlorothalonil appliqué sur du blé (Bedos <i>et al.</i> , 2010)		Pas de validation du modèle par un jeu de données comprenant des mesures de flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes	Pas de validation du modèle par un jeu de données comprenant des mesures de flux de volatilisation des pesticides depuis les plantes	Validation du modèle avec deux jeux de données de flux de volatilisation : (i) du chlorothalonil et du parathion appliqués sur la pomme de terre (Van den Berg <i>et al.</i> , 1995), et (ii) du chlorothalonil et de la fenpropidine appliqués sur du blé (Bedos <i>et al.</i> , 2010)	
Référence	(Scholtz <i>et al.</i> , 2002 a,b)	(Leistra et Wolters, 2004)		(Trapp <i>et al.</i> , 1994)	(Trapp et Matthies, 1997)	(Lichiheb <i>et al.</i> , 2014)	

des approches résistives avec des couplages effectifs des mécanismes permettant une description fine des conditions micro-météorologiques du couvert, ainsi qu'un bilan de masse et d'énergie au niveau du couvert. Ce modèle pourrait devenir un module d'émission de pesticides à l'échelle parcellaire pouvant être intégré à des modèles de chimie/transport. Dans une optique plus appliquée, les modèles de transfert des pesticides dans l'environnement atmosphérique deviendront à moyen terme des outils pour aider à la limitation des pertes par volatilisation depuis un couvert végétal, ainsi que pour mieux concevoir les recommandations de sécurité pour l'agriculteur. Cependant, des verrous subsistent, tels que la description de l'effet de la formulation sur les processus ayant lieu sur la plante, description pour l'heure essentiellement mécaniste (au mieux), faute de connaissance des additifs et donc de compréhension de leur action. Des études sont donc à prévoir pour, *a minima*, identifier des gammes de facteurs empiriques à considérer.

Le travail présenté a été réalisé dans le cadre d'un projet de thèse intitulé « Volatilisation des pesticides depuis les plantes : approche expérimentale et modélisation », réalisée dans l'Unité Mixte de Recherche INRA/AgroParisTech « Environnement et Grandes Cultures » (Grignon, Yvelines) et cofinancée par l'ADEME et le département « Environnement et Agronomie » de l'INRA. Ce travail s'insère également dans le cadre du projet ECHAP sous financement ONEMA, dans le cadre du programme Pesticides du ministère en charge de l'Écologie (MEDDE) en appui à la mise en œuvre de l'axe 3 du plan Ecophyto.

### Références bibliographiques

- Abdullah, M.; Low, G.K.C.; Matthews, R.W. (1990). Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, n° 94, pp. 6820-6825.
- Alexandratos, N.; Bruinsma, J. (2012). *World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision*, ESA Working paper, Rome, FAO.
- APECOP. (2003). Effective Approaches for Assessing the Predicted Environmental Concentrations of Pesticides: A proposal supporting the harmonised registration of pesticides in Europe. Vanclooster, M., Piñeros Garcet, J.D., Boesten J.J. *et al.*, 158 p.
- Aubertot, J.N., Barbier J.M., Carpentier A. *et al.* (2005). *Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux*. Expertise Scientifique Collective INRA/CEMAGREF: 64 p.
- Baker, E.A. (1982). *The Plant Cuticles*, chapitre Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes, 139-165.
- Bedos, C., Cellier, P., Calvet, R. *et al.* (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie*, n° 22, pp. 21-33.
- Bedos, C., Cellier, P., Gabrielle, B. (2005). Modélisation de la volatilisation des pesticides, Actes 35<sup>e</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides, 6 p.
- Bedos, C., Géniermont, S., Le Cadre, E. *et al.* (2009). Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model VoltAir. *Atmos. Environ.*, n° 43, pp. 3630-3639.
- Bedos C., Rousseau-Djabri M. F., Loubet B. *et al.* (2010). Fungicide volatilization measurements: Inverse modeling, role of vapor pressure, and state of foliar residue. *Environmental Science and Technology*, n° 44, pp. 2522-2528.
- Bossan, D.; Wortham, H.; Masclat, P. (1995). Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols I. Photodegradation in simulated atmosphere. *Chemosphere*, n° 30, pp. 21-29.
- Breeze, V.G.; Simmons, J.C.; Roberts, M.O., (1992). Evaporation and uptake of the herbicide 2,4-D-Butyl applied to barley leaves. *Pesticide Science*, n° 36, pp. 101-107.

Bringe, K.; Schumacher, C.F.; Schmitz-Eiberger, M. *et al.* (2006). Ontogenetic variation in chemical and physical characteristics of adaxial apple leaf surfaces. *Phytochemistry*, n° 67, pp. 161-170.

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

Cabras, P.; Angioni, A.; Garau, V.L. *et al.* (1997). Effect of Epicuticular Waxes of Fruits on the Photodegradation of Fenthion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n° 45, pp. 3681-3683.

Calvet, R.; Barriuso, E.; Bedos, C. *et al.* (2005). *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales*, Paris, France, 637 p.

CORPEN. (2007). Les produits phytosanitaires dans l'air : origine, surveillance et recommandations pratiques en agriculture. Bedos, C., Bonicelli, B., Briand, O. *et al.* 121 p.

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

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

Garcia, L.; Bedos, C.; Genermont, S. *et al.* (2011). Assessing the ability of mechanistic volatilization models to simulate soil surface conditions: a study with the VoltAir model. *Sci Total Environ*, n° 409, pp. 3980-92.

Guth, J.A., Reischmann, F.J., Allen, R. *et al.* (2004). Volatilisation of crop protection chemicals from crop and soil surfaces under controlled conditions – prediction of volatile losses from physico-chemical properties. *Chemosphere*, n° 57, pp. 871-887.

Gyldenkærne, S.; Secher, J.M.; Nordbo, E. (1999). Ground deposit of pesticides in relation to the cereal canopy density. *Pesticide Science*, n° 55, pp. 1210-1216.

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

Hunsche, M.; Damerow, L.; Schmitz-Eiberger, M.; Noga, G. (2007). Mancozeb wash-off from apple seedlings by simulated rainfall as affected by drying time of fungicide deposit and rain characteristics. *Crop Protection*, n° 26, pp. 768-774.

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

Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J. (1983). Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description 1. *J. Environ. Qual.*, n° 12, pp. 558-564.

Katagi, T. (2004). Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces. *Rev Environ Contam Toxicol*, n° 182, pp. 1-189.

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

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

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

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

Kromer, T.; Ophoff, H.; Stork, A.; Führ, F. (2004). Photodegradation and volatility of pesticides. *Environmental Science and Pollution Research*, n° 11, pp. 107-120.

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

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

Kudsk, P.; Mathiassen, S.K.; Kirknel, E. (1991). Influence of formulations and adjuvants on the rainfastness of maneb and mancozeb on pea and potato. *Pesticide Science*, n° 33, pp. 57-71.

Lavieille, D. (2008). Phototransformation d'herbicides tricétoniques et d'insecticides pyréthroïdes à la surface de végétaux, Université Blaise Pascal, 191 p.

Lavieille, D.; Ter Halle, A.; Bussiere, P.O.; Richard, C. (2009). Effect of a spreading adjuvant on mesotrione photolysis on wax films. *J Agric Food Chem*, n° 57, pp. 9624-9628.

Leistra, M.; Wolters, A. (2004). Computations on the volatilisation of the fungicide fenpropimorph from plants in a wind tunnel. *Water Air and Soil Pollution*, n° 157, pp. 133-148.

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

Leistra, M.; Smelt, J.H.; van den Berg, F. (2005). Measured and computed volatilisation of the fungicide fenpropimorph from a sugar beet crop. *Pest Management Science*, n° 61, pp. 151-158.

Leistra, M.; Smelt, J.H.; Weststrate, J.H. *et al.* (2006). Volatilization of the pesticides chlorpyrifos and fenpropimorph from a potato crop. *Environ Sci Technol*, n° 40, pp. 96-102.

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

Lichiheb, N. (2014). Volatilisation des pesticides depuis les plantes : approche expérimentale et modélisation, Thèse, AgroParisTech, 221 p.

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

Majewski, M.S. (1999). Micrometeorologic Methods for Measuring the Post-Application Volatilization of Pesticides. *Water, Air, and Soil Pollution*, n° 115, pp. 83-113.

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

Monadjemi, S.; El Roz, M.; Richard, C.; Ter Halle, A. (2011). Photoreduction of Chlorothalonil Fungicide on Plant Leaf Models. *Environmental Science & Technology*, n° 45, pp. 9582-9589.

Muller, T., Maurer, T., Kubiak, R. (1997). Volatilization and metabolism of pesticides under simulated outdoor conditions. *Environmental Monitoring and Assessment*, n° 44, pp. 541-547.

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

Post-Beittenmiller, D. (1996). Biochemistry and molecular biology of wax production in plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol Biol*, n° 47, pp. 405-30.

Personne, E.; Loubet, B.; Herrmann, B. *et al.* (2009). SURFATM-NH<sub>3</sub>: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale. *Biogeosciences*, n° 6, pp. 1371-1388.

Queyrel W., Blanchoud H., Mouchel J.M. *et al.* (2011). A pesticide transfer model at the catchment scale using a dynamic-linkage. XIII Symposium Pesticide Chemistry-Environmental Fate and Ecological Effects, 2 p.

Reddy, K.N.; Locke, M.A. (1996). Imazaquin Spray Retention, Foliar Washoff and Runoff Losses under Simulated Rainfall. *Pesticide Science*, n° 48, pp. 179-187.

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

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

Roof, A.A.M. (1982), Basic principles of environmental photochemistry. Dans Hutzinger, O. (dir.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 2, part B, Berlin, Springer-Verlag, pp. 1-17.

Rüdel, H. (1997). Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces. *Chemosphere*, n° 35, pp. 143-152.

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

Scalla, R. (1991). *Les herbicides, mode d'action et principe d'utilisation*, Inra, Paris, 450 p.

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

Scholtz, M.T.; Voldner, E.; Van Heyst, B.J. *et al.* (2002b). A pesticide emission model (PEM), Part II: model evaluation. *Atmospheric Environment*, n° 36, pp. 5015-5024.

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

Schynowski, F.; Schwack, W. (1996). Photochemistry of parathion on plant surfaces: Relationship between photodecomposition and iodine number of the plant cuticle. *Chemosphere*, n° 33, pp. 2255-2262.

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

Taiz, L.; Zeiger, E. (1991). *Plant Physiology*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 386 p.

Ter Halle, A.; Drncova, D.; Richard, C. (2006). Phototransformation of the Herbicide Sulcotrione on Maize Cuticular Wax. *Environmental Science & Technology*, n° 40, pp. 2989-2995.

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

Trapp, S., Matthies, M. (1997). Modeling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation. *Environmental Science & Technology*, n° 31, pp. 71-74.

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

Van den Berg, F., Bor, G., Smidt, R.A., Peppel-Groen, A.E.v.d. *et al.* (1995). *Volatilization of parathion and chlorothalonil after spraying onto a potato crop*. Wageningen, SC-DLO, Report 102, 59 p.

Van den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G. *et al.* (1999). Emission of Pesticides into the Air. *Water, Air, & Soil Pollution*, n° 115, pp. 195-218.

Wang, C.J., Liu, Z.Q. (2007). Foliar uptake of pesticides – Present status and future challenge. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, n° 87, pp. 1-8.

Watkins, D.A.M., (1974). Some implications of the photochemical decomposition of pesticides. *Chem Ind* pp. 185-190.

Willis, G.H.; Smith, S.; McDowell, L.L.; Southwick, L.M. (1996). Carbaryl washoff from soybean plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, n° 31, pp. 239-243.

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

Xu, L., Zhu, H., Ozkan, H.E. *et al.*, (2011). Droplet evaporation and spread on waxy and hairy leaves associated with type and concentration of adjuvants. *Pest Management Science*, n° 67, pp. 842-851.