



HAL
open science

Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques

Maryline Pflieger

► **To cite this version:**

Maryline Pflieger. Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques. Océan, Atmosphère. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2009. Français. NNT: . tel-00414758

HAL Id: tel-00414758

<https://theses.hal.science/tel-00414758>

Submitted on 9 Sep 2009

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

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



UNIVERSITÉ DE PROVENCE

LABORATOIRE CHIMIE PROVENCE
CNRS / UMR 6264



ÉQUIPE INSTRUMENTATION ET RÉACTIVITÉ
ATMOSPHÉRIQUE



ETUDE DE LA DEGRADATION PHOTOCHIMIQUE DES PESTICIDES ADSORBES A LA SURFACE DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES

Maryline PFLIEGER

Thèse de doctorat de l'Université de Provence

Spécialité Biosciences de l'environnement, chimie, santé
École doctorale de Sciences de l'Environnement



Soutenue publiquement le 12 juin 2009

Jury

C. GEORGE	Directeur de recherche CNRS (IRCE, Lyon)	Rapporteur
E. VILLENAVE	Professeur (ISM, Bordeaux)	Rapporteur
S. PIETRI	Directrice de recherche (LCP-SREP, Marseille)	Examinatrice
L. GALSOMIES	Ingénieur ADEME (Paris)	Invitée
H. WORTHAM	Professeur (LCP-IRA, Marseille)	Co-directeur de thèse
A. MONOD	MCF (LCP-IRA, Marseille)	Directrice de thèse

*L'humanité risque de consommer sa ruine par sa lutte incessante et universelle
contre la nature plus que par n'importe quelles guerres.*

La planète au pillage, Fairfield Orsborn, 1948

REMERCIEMENTS

Je me souviens surtout des images montrant des milliers de poissons morts flottant à la surface du Rhin. J'avais 6 ans, c'était à 15 km de chez moi. Un centre de stockage abritant près de 1000 tonnes de pesticides venait de partir en fumée. J'avais oublié cet évènement jusqu'à ce jour où, lors d'une formation du monitorat, on nous a demandé : « Pourquoi faire une thèse ? Et surtout, pourquoi cette thèse ? Réfléchissez, remontez le temps ! ». Alors, hasard ou coïncidence ? Mon inconscient a-t-il été un facteur déterminant dans ce choix que je croyais pourtant avoir été conscient et réfléchi ? Je n'en sais rien. En revanche, ce dont je suis certaine, c'est que je n'aurais pu mener cette thèse à son terme sans le soutien scientifique et moral d'un grand nombre de personnes. Il est donc évident que les premières pages de ce manuscrit leur soient dédiées.

Mes remerciements vont :

Au jury :

En premier lieu, je tiens à remercier les rapporteurs, Monsieur Eric Villenave (ISM, Bordeaux) et Monsieur Christian George (IRCE, Lyon), d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'avoir suscité une discussion scientifique enrichissante lors de la soutenance. Je remercie également Madame Sylvia Pietri (SREP, Marseille) d'avoir présidé avec efficacité et prévenance le jury. Je remercie Madame Laurence Galsomies (ADEME, Paris) d'avoir accepté de participer à ce jury bien qu'elle n'ait pu prendre que tardivement connaissance de ces travaux. Par la même occasion, je remercie mon ingénieur ADEME, deuxième du nom, Madame Céline Phillips, de s'être déplacée lors de la dernière journée des doctorants « air ». Enfin, je suis reconnaissante à l'ensemble du jury de l'atmosphère bienveillante qu'ils ont su créer pendant la soutenance...et chose rare donc notable, merci d'avoir respecté l'horaire de départ !

A l'équipe « IRA » :

Tous les membres de l'équipe ont participé d'une manière ou d'une autre à la réalisation de cette thèse. Je les remercie notamment d'avoir su rendre l'ambiance de travail agréable et chaleureuse. Je pense à Brice pour son dévouement et toute l'aide technique qu'il m'a apporté. Cette thèse n'aurait pas abouti sans ton soutien et, quoi que t'en dises, tu seras toujours, pour moi, un p'tit ... (mon 1^{er} est un légume, mon 2nd est multicouche et mon tout est un adjectif affectueux !). Merci à Nicolas pour tous ses bons conseils. La Provence, M6 et j'en passe, va falloir penser à engager des gardes du corps...c'est pas rentable tout ça ! Merci à Etienne pour ses encouragements. C'est à ton tour de « t'amuser » avec les pesticides, et ça a l'air d'être bien parti ! Merci à Rafal pour sa sympathie. Mais par contre arrête de m'effrayer, je vais finir par faire un arrêt cardiaque ! Je remercie infiniment Saso et Laura pour leur générosité, leur gentillesse et pour tout leur soutien. Votre arrivée au laboratoire a été pour moi un véritable rayon de soleil...je vous attends, en Slovénie ! Et pour finir, je pense à Bruno J., « ancien » du labo, qui a préféré les manchots aux gabians. C'est quand même toi qui m'as initié à la recherche, à l'enseignement et aussi aux calanques, alors merci...Ah oui, j'oubliais... Vive les chiens !

A l'équipe « CEC » :

Je n'oublie pas toute l'autre équipe du pôle environnement : Maurice, Robert, Marianne, Bruno C., Fred. Merci à Stéphane et Serge pour m'avoir donné l'opportunité de présenter mes résultats au congrès des « pesticides », à Cathy pour sa gentillesse et à Jean-Luc pour ces longues soirées « pot de thèse ». Je tiens tout particulièrement à

remercier Pascale qui m'a grandement soutenue tout au long de cette thèse, qui a été présente en toute circonstance. Grâce à toi j'ai pu réaliser un de mes vieux rêves : découvrir les dunes du Sahara, m'émerveiller devant les plus beaux levers de soleil...Je ne m'étendrai pas car la liste est trop longue...mais pas complète, alors vivement le prochain voyage ! Enfin, grâce à toi j'ai pu connaître Sandrine, Julien et Delphine avec qui nous avons passé d'agréables moments.

Aux indispensables du labo :

Je remercie Laurence et Jacquie pour leur gentillesse et leur efficacité « administrative ». Je pense à Laurent...Promis, si j'ouvre un resto pour « intolérants » tu seras le 1^{er} au courant. Enfin, merci à Joël pour ses connaissances « encyclopédiques » en chimie, mais aussi pour toutes nos discussions « souterraines » ayant pour thème favori l'Alsace et le bon vin...Que de plaisants moments à déguster ces bonnes bouteilles ! J'ai aussi une petite pensée pour mes indispensables outils : Popsy, R2D2, RA et RB, mes réacteurs !

Aux thésards :

Je remercie profondément tous mes compagnons de route qui m'ont apportés soutien, aide, encouragement et réconfort. A tous nos fous rires, nos soirées marseillaises « rafraîchissantes », nos week-end camping à l'arrache...bref à tous ces bons moments partagés ! Il y a eu ceux qui ont montré le chemin : Steph, Antoine, Laurent, Pierre, Greg, Julien, Léti, Momo. J'ai une pensée particulière pour Véro, mon ancienne voisine de bureau, qui a partagée mes doutes et mes angoisses en « live ». Je n'ai jamais pensé qu'une thèse, c'était facile, seulement c'est dans ma nature de râler...mais j'me soigne ! Je n'oublie évidemment pas Mathieu, mon ancien coloc, qui a notamment été présent dans les moments les plus difficiles de cette thèse. Pour tes dîners à base de pâtes, les débats nocturnes, le mythe de la caverne revisitée, les découvertes musicales ...mais les Wiggles, c'est pas possible ! Et puis il y a tous ceux de la « promotion 2005 », les meilleurs, forcément ! Un grand merci à Roger qui a toujours été là depuis le DEA quelle que soit la situation...mais de ma vie, j'ai jamais autant attendu quelqu'un : de quelle dimension spatio-temporelle tu viens ? A Sofiane, l'autre adémien, n'oublie pas de toujours rester dans l'épaisseur du trait (si, si, un jour, on comprendra !). Et aussi à Juliana qui a apportée une « sonorité » brésilienne à toutes ces années. Il y a tous ceux qui suivent nos pas : Fadi, Imad, Sopheak, Maud, Edwin, Audrey, Sabrine, Shaoliang, Eti et Jean-Aubin. Spéciale dédicace à Yao, ma seule « esclave » de thèse...Qu'elles ont été longues ces heures passées devant la balance micrométrique ! Et je pense aussi à Aurore qui m'a fait découvrir une très belle région et grâce à qui j'ai rencontré Florence et Laure...Courage, c'est bientôt la fin et puis la p'tite crevette est là pour te changer les idées ! En plus des thésards, je salue également tous les stagiaires et post-doc : Fabien, Wuyin, Tatiana, Béné...Je vous souhaite à tous un avenir plein de réussites !

Aux aides extérieurs :

Je remercie José Lillo et Roger Ivaldi pour leur grande compétence dans le soufflage de verre et pour m'avoir si souvent tiré d'affaire alors que j'étais au bord du désespoir, des morceaux de réacteur entre les mains. Je remercie Alain Tonetto qui m'a permis de voir, au bout de 3 ans, à quoi ressemblait ma silice de très très près. Je remercie Pierre, pour qui la loi de Fick n'a pas de secret ! Je pense également à toutes les personnes rencontrées durant les conférences : Carole Bedos, Pierre Cellier, Yannick Ducros,...

Aux moniteurs :

Je pense en particulier à mon groupe de projet pluridisciplinaire : Laure, Marie-Christine, Hervé, Hélène, Thomas, Yannick, Etienne, Gaëlle et Michaël. A notre « super »

projet, aux questions existentielles des lycéens et au bus qui sert à rien. Mais aussi à Anne, l'adorable secrétaire du CIES. En parlant de projet, je salue également tous les doctorants des doctorales, notamment ceux de mon groupe du projet innovant...l' « écotraîner », tout un programme ! Je pense aussi à Corinne, qui a été comme moi, parrainée par JR travaillant dans la pétrochimie (Dallas, ton univers impitoyable...).

Aux p'tits étudiants :

Parce que durant cette thèse, mes activités ne se sont pas résumées aux travaux de recherche. J'ai effectivement découvert l'enseignement à travers 3 ans de monitorat et 1 an d'ATER...Quelle étrange sensation que de passer du côté obscur de la force ! Je pense à tous les étudiants à qui j'ai essayé de transmettre au mieux ce que moi-même je n'avais pas toujours totalement compris à leur âge...parce qu'on assimile vraiment certaines notions que lorsqu'il faut les enseigner ! J'espère ne pas tous les avoir « dégoûtés » de la chimie, même si j'ai parfois du leur apprendre une nouvelle pas facile à entendre : « Les experts et NCIS, c'est de la fiction !!! ». Comme mes enseignements ont presque entièrement été effectués à l'IUT de Digne-les-Bains, j'en profite pour remercier les personnes du site qui m'ont aidé : Mickaël, Delphine Coquillat, Agnès et surtout Thierry Rolland. Enfin, à Polo Polo qui a toujours trouvée le chemin de Digne même à 5h du matin !

Aux amis « hors les murs » :

Je suis infiniment reconnaissante à tous mes amis de m'avoir encouragée et soutenue pendant toutes ces années, sans jamais faillir. Tout d'abord, je remercie Nat, la meilleure binôme du monde, qui connaît ma thèse par cœur, qui a partagé toutes mes galères, mes doutes et mes angoisses, mais aussi mes joies et mes bonnes surprises. Je salue ton incroyable patience à mon égard. Je pense à Chris, ma p'tite coloc d'antan, partie si loin mais dans un pays si beau. Bon, quand est-ce que tu reviens nous voir ? Je remercie Vivi qui a tellement entendue parler des pesticides, mais qui a toujours écoutée sans broncher. Merci de n'avoir pas pris la fuite. Je remercie également Caro qui a toujours répondu présente et dont les nombreuses visites m'ont apportées beaucoup de réconfort. C'est à présent à mon tour de venir te voir...J'arrive ! Je n'oublie pas Marie-Rose, mon amie de toujours. Parce que je suis sûre que je ne serais pas arrivée où j'en suis sans toi. Et puis il y a aussi Stéphane, la force tranquille, Karol et sa bonne humeur, Nico que j'ai trop peu vu, Vincent le plus cool des prof de français, Smax qui s'est trouvé une âme de routard, Seb qui ne s'est même pas endormi pendant ma soutenance, Yannick et Perrine qui m'ont donné l'opportunité d'être tata « par amitié » de la petite Eline. Je pense également à Chantal qui m'a montré comment me détendre grâce à parfois de surprenantes postures de yoga. Je remercie Jean-Marie, qui m'a tout appris de la photo argentique. A nos discussions sur le monde à la lueur de la lumière rouge. Et évidemment il y a Rema que j'aurais tant aimé connaître plus tôt et que j'ai hâte de retrouver.

A ma famille :

Je pense à toute ma famille que j'ai très peu eu l'occasion de voir pendant ces « interminables » années d'étude mais que j'ai toujours grand plaisir à revoir. Je suis notamment reconnaissante à ma marraine, la « bonne fée », d'avoir été à mes côtés en toute circonstance. Merci à mes parents de m'avoir permis de poursuivre mes études et ce, quelles qu'elles soient et où qu'elles soient. Merci aussi de m'avoir donné la chance, parce que c'est une chance, de grandir au contact de la nature plutôt que dans un environnement bétonné !

A mes encadrants :

Et là, vous croyez que je vous ai oublié, non ? « Quelle ingrate, elle ne remercie même pas sa directrice de thèse, Anne Monod, et son co-directeur de thèse, Henri Wortham! » Mais non, j'ai juste gardé les meilleurs pour la fin ! Hé oui, je vous dois tout. Vous m'avez toujours encouragée à progresser, et ce bien avant la thèse, bien avant même que je n'envisage cette possibilité...depuis tellement d'années que je ne préfère pas compter ! Jamais je n'aurais atteint un tel niveau d'étude si je ne vous avais pas rencontré. Mais ce n'est pas tellement le diplôme qui importe, mais tout l'enrichissement tant scientifique que personnel que cela implique. Il ne faut jamais dire jamais, n'est-ce pas ? Vous savez, ma plus grande angoisse de doctorante a été de vous décevoir. J'espère à présent pouvoir un jour vous rendre tout ce que vous m'avez apporté. Merci d'avoir cru en moi !

Ma dernière pensée va à mes grands-parents qui, toute leur vie, ont réussi à cultiver leurs champs et à faire pousser leurs plantes...sans pesticides !

MERCI à TOUTES et à TOUS pour TOUT !

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES PESTICIDES	5
I.1. Qu'est-ce qu'un pesticide ?	5
I.2. Utilisation	6
I.2.1. Historique	6
I.2.2. Contexte mondial	9
I.2.3. Contexte national	10
I.3. La réglementation	13
I.3.1. Niveau international	13
I.3.2. Au niveau européen	14
I.3.3. Au niveau national	15
I.4. Impacts sur la santé et l'environnement	18
I.4.1. Effets sur la santé	18
I.4.1.a. Exposition	18
I.4.1.b. Toxicité aiguë	19
I.4.1.c. Toxicité chronique	19
I.4.2. Effets sur l'environnement	21
I.4.2.a. Ecotoxicité	22
I.4.2.b. Impacts	22
I.5. Conclusion	24
II. LES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE	25
II.1. Contamination de l'environnement	25
II.2. Emissions atmosphériques	28
II.2.1. Contamination au moment des traitements	29
II.2.2. Contamination après épandage	30
II.2.2.a. Volatilisation post-application	30
II.2.2.b. Erosion éolienne	33
II.3. Les phases atmosphériques	33

II.3.1.	Répartition gaz/particule _____	33
II.3.2.	Intégration dans la phase liquide atmosphérique _____	35
II.4.	Transport _____	35
II.5.	Elimination de l'atmosphère _____	39
II.5.1.	Dépôts atmosphériques _____	40
II.5.1.a.	Le dépôt sec _____	40
II.5.1.b.	Le dépôt humide _____	41
II.5.2.	Dégradation atmosphérique _____	42
II.5.2.a.	La photolyse directe _____	42
II.5.2.b.	La photolyse indirecte ou photooxydation _____	43
II.5.2.c.	Les produits de dégradation _____	46
II.5.3.	Temps de vie atmosphérique _____	46
II.6.	Conclusion _____	49
III.	<i>REACTIVITE ATMOSPHERIQUE HETEROGENE</i> _____	53
III.1.	Particules atmosphériques _____	53
III.2.	Théories cinétiques _____	54
III.2.1.	Mécanismes d'adsorption _____	54
III.2.1.a.	Isotherme de Langmuir _____	55
III.2.1.b.	Inhibition _____	57
III.2.2.	Les réactions bimoléculaires _____	58
III.2.2.a.	Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH) _____	58
III.2.2.b.	Le mécanisme de Langmuir-Rideal (LR) _____	60
III.2.2.c.	Conclusion _____	63
III.3.	Montages expérimentaux _____	63
III.3.1.	Etape préliminaire _____	64
III.3.1.a.	Préparation des particules _____	64
III.3.1.b.	Discussion _____	66
III.3.2.	Etude cinétique _____	72
III.3.2.a.	Suivi de l'oxydant _____	73
III.3.2.b.	Suivi du composé organique adsorbé sur les particules _____	74
CONCLUSION de la partie 1 _____		77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES de la partie 1 _____		79

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

IV. METHODOLOGIE	95
IV.1. Choix préliminaires	95
IV.1.1. Composés organiques étudiés	95
IV.1.1.a. Les pesticides ciblés par l'étude	95
IV.1.1.b. Le naphthalène	99
IV.1.2. Les particules	100
IV.1.3. Système analytique	103
IV.1.3.a. La séparation	103
IV.1.3.b. L'injection	104
IV.1.3.c. La détection	108
IV.1.4. Génération de pesticides gazeux	108
IV.2. Matériel et méthode	112
IV.2.1. Les réacteurs	112
IV.2.2. Recouvrement des parois du réacteur par l'aérosol	113
IV.2.3. Dépôt des pesticides sur les aérosols	114
IV.2.4. Réactivité	116
IV.2.5. Extraction et filtration	117
IV.2.5.a. Extraction	117
IV.2.5.b. Filtration	118
IV.2.6. Analyse	119
IV.2.7. Test du protocole sur l'alachlore	120
IV.3. Conclusion	121
V. OZONOLYSE HETEROGENE	123
V.1. Génération et mesure de l'ozone	123
V.2. Présentation des articles	125
V.3. Validation par le Naphtalène	126
V.4. Ozonolyse hétérogène des pesticides	137
V.5. Conclusion	144
VI. OXYDATION HETEROGENE PAR LES RADICAUX HYDROXYLES	145
VI.1. Choix préliminaires	145
VI.1.1. Génération des radicaux hydroxyles	145

VI.1.2.	Mesure des radicaux hydroxyles _____	147
VI.2.	Mécanisme réactionnel _____	149
VI.3.	Théorie cinétique _____	151
VI.3.1.	Milieux réactionnels _____	151
VI.3.2.	Mesure des concentrations de radicaux OH à l'aide du traceur (m-xylène) _____	153
VI.3.3.	Mesure des concentrations de radicaux OH par rapport au DMB _____	153
VI.3.4.	La terbuthylazine _____	154
VI.4.	Montage expérimental _____	155
VI.4.1.	Génération et mesure des radicaux hydroxyles _____	156
VI.4.1.a.	Génération des radicaux OH _____	156
VI.4.1.b.	Mesure des concentrations de radicaux OH _____	157
VI.4.2.	Analyses du m-xylène et du DMB en phase gazeuse _____	159
VI.4.2.a.	Analyse par GC-FID _____	159
VI.4.2.b.	Analyse par PTR-MS _____	159
VI.4.2.c.	Comparaison des mesures _____	160
VI.4.3.	Dépôt et expériences cinétiques d'oxydation de la terbuthylazine _____	161
VI.5.	Résultats _____	162
VI.5.1.	Test d'influence de la présence des particules de silice sur les concentrations de radicaux OH _____	162
VI.5.2.	Mesure des concentrations de radicaux OH par PTR-MS _____	163
VI.5.3.	Cinétique d'oxydation par OH de la terbuthylazine adsorbée sur des particules de silice _____	170
VI.6.	Conclusion _____	173
VII.	<i>SYNTHESE DES RESULTATS ET DISCUSSION</i> _____	175
VII.1.	Les expériences _____	175
VII.2.	Les résultats _____	177
VII.3.	Discussion _____	179
VII.3.1.	Dispositifs expérimentaux _____	179
VII.3.2.	Mécanismes cinétiques _____	179
VII.3.3.	Influence des particules _____	180
VII.3.4.	Comparaison des réactivités hétérogène et homogène gazeuse _____	181
VII.3.5.	Implications atmosphériques de nos résultats _____	182
VII.4.	Conclusion _____	190
CONCLUSION GENERALE	_____	191
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES de la partie 2	_____	197
ANNEXES	_____	209

TABLES DES ILLUSTRATIONS

LES FIGURES

<i>Figure I.1 : Evolution du marché mondial des pesticides sur la période 1990-2003 [ORP, 2008]</i>	9
<i>Figure I.2 : Marché mondial des pesticides en 2007 par catégorie de produits [UIPP, 2008]</i>	10
<i>Figure I.3 : Répartition des utilisations selon les catégories de pesticides [UIPP, 2005]</i>	11
<i>Figure I.4 : Evolution du tonnage des substances actives vendues de 2000 à 2007 [UIPP, 2008]</i>	12
<i>Figure II.1 : Concentrations totales (gaz + particules) sur trois sites (Strasbourg (urbain), Geispolsheim et Gumbsheim (zones agricoles)) a) de l'alachlore (application agricole), b) du diuron (application urbaine), c) du lindane (interdit depuis 1998) [Scheyer et al., 2007a].</i>	27
<i>Figure II.2 : En haut : Images de foyers de feux pris par MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) avec superposition des rétro-trajectoires de masse d'air. En bas : Concentrations en pesticides (pg.m^{-3}) échantillonnés sur deux sites reculés d'Amérique du Nord-Ouest (MPO et CPO) a) le 2 juin 2003 et b) le 4 août 2003 [Genualdi et al. (2009)].</i>	37
<i>Figure II.3 : Comparaison des temps de vie et des échelles spatiales pour quelques espèces (adapté de Delmas et al., 2005).</i>	39
<i>Figure II.4 : Comportement des pesticides dans l'atmosphère</i>	49
<i>Figure III.1 : Dépendance entre la vitesse de réaction unimoléculaire de surface v_R et la concentration en phase gazeuse $[G_g]$ d'un composé G adsorbé à la surface.</i>	57
<i>Figure III.2 : Variation de la vitesse de réaction bimoléculaire de surface entre deux espèces adsorbées A et B en fonction de la concentration de B_g selon le mécanisme de LH, lorsque $[A_g]$ est constant et $[B_g]$ variable.</i>	60
<i>Figure III.3 : Variation de la vitesse de réaction bi-moléculaire de surface entre une espèce A adsorbée et une molécule B gazeuse selon le mécanisme de LR lorsque $[A_g]$ est constant et $[B_g]$ variable.</i>	62

<i>Figure III.4 : Simulation de dynamiques moléculaires de molécules d'eau à proximité de surfaces hydrophobes a) lisses et b) rugueuses [Rudich et al., 2000].</i>	70
<i>Figure III.5 : Cliché extrait d'une simulation GCMC montrant la capture de molécules d'eau par une particule de suie (diamètre 7 nm) contenant des sites COOH répartis dans son volume [ADEME, 2008].</i>	70
<i>Figure III.6 : Images ESEM de cristaux de NaNO₃ exposés à une humidité relative de a) 45% et b) 75% [Hoffman et al., 2004].</i>	71
<i>Figure III.7 : Images SEM de particules de silice (1,6 µm) a) avant exposition, b) après exposition à 1,2.10⁻³ Pa c) et 4,3.10⁻³ Pa d'acide oléique gazeux [Rosen et al., 2008].</i>	72
<i>Figure IV.1 : Concentrations relatives des principaux constituants des particules minérales atmosphériques de différentes origines [Usher et al., 2003 et références associées]</i>	101
<i>Figure IV.2 : Classification des aérosols atmosphériques selon leur taille [Renoux et Bouland, 1998]</i>	102
<i>Figure IV.3 : Images au ESEM des particules de silice utilisées (Aerosil R812) à deux échelles différentes : a) × 2450 et b) × 9799</i>	103
<i>Figure IV.4 : Injecteur PTV (phase 1 et 2)</i>	106
<i>Figure IV.5 : Génération d'un flux gazeux de pesticide dans un banc à perméation</i>	109
<i>Figure IV.6 : Evolution de la perte de masse sur 13 semaines a) de la trifluraline, b) de la terbuthylazine et c) du diflufenicanil en fonction du temps.</i>	110
<i>Figure IV.7 : Evolution de la perte de masse d'alachlore pendant 23 semaines à 75°C</i>	111
<i>Figure IV.8 : Photographie du réacteur à écoulement ouvert</i>	113
<i>Figure IV.9 : Photographie des parois du réacteur enduites de particules de silice</i>	114
<i>Figure IV.10 : Etape de dépôt des pesticides à la surface des particules</i>	115
<i>Figure IV.11 : Cellule de perméation et ballon de dilution situés dans l'étuve thermostatée</i>	115
<i>Figure IV.12 : Etape de réactivité des pesticides du réacteur B</i>	116
<i>Figure IV.13 : Evolution de l'aire du pic chromatographique d'alachlore en fonction du volume injecté (2 injections par volume).</i>	120
<i>Figure IV.14 : Comparaison de la quantité d'alachlore déposée dans les deux réacteurs</i>	121
<i>Figure IV.15 : Récapitulatif de la méthodologie expérimentale développée</i>	122

<i>Figure VI.1 : Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène (adapté de [Tuazon et al., 1997])</i>	149
<i>Figure VI.2 : Montage expérimental a) de génération et b) de mesure des radicaux hydroxyles (OH)</i>	158
<i>Figure VI.3 : Evolution du DMB (réactif), du m-xylène (traceur) et de leurs produits de dégradation en fonction du temps^a correspondant au répliqua n°1 des expériences de type B (en présence de traceur).</i>	166
<i>Figure VI.4 : Evolution du DMB (réactif) et de ses produits de dégradation en fonction du temps^a et en absence de m-xylène (traceur) correspondant aux expériences de type A.</i>	167
<i>Figure VII.1 : Formules semi-développées a) de la N, N-diméthylaniline et b) de l'alachlore</i>	184
<i>Figure VII.2 : Constante cinétique effective d'ozonolyse de l'alachlore en fonction de la fraction de composé adsorbé sur des particules, et en fonction du type de site.</i>	185
<i>Figure VII.3 : Logarithme du temps de vie atmosphérique de l'alachlore par rapport à l'ozone (40 ppb) en fonction de la fraction de composé adsorbé sur des particules.</i>	186
<i>Figure VII.4 : Spectre d'absorption (200 – 900 nm) de solutions à 10⁻² g.L⁻¹ a) d'alachlore, b) de terbuthylazine et c) de trifluraline dissous dans du dichlorométhane.</i>	188

LES TABLEAUX

<i>Tableau I.1 : Développement des substances actives herbicides, fongicides et insecticides durant le XX^{ème} siècle [Rapport d'office parlementaire, 2003].</i>	8
<i>Tableau I.2 : Les 30 substances actives de produits phytopharmaceutiques visées par le plan Ecophyto 2018 et les résultats de leur réévaluation européenne.</i>	16
<i>Tableau I.3 : Limites de qualité des eaux brutes et de l'eau du robinet</i>	17
<i>Tableau II.1 : Pertes par volatilisation de différents produits phytosanitaires après application ou incorporation dans une surface</i>	32
<i>Tableau IV.1 : Nature et principales caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés</i>	96
<i>Tableau IV.2 : Réglementation européenne et nationale des composés organiques étudiés (les interdictions concernent la distribution et l'utilisation pour tous les usages)</i>	99

<i>Tableau IV.3 : Principales caractéristiques physico-chimiques du naphthalène [SYRRES, 2008]</i>	100
<i>Tableau IV.4 : Abondance relative des éléments et des oxydes majeurs de la croûte continentale [Usher et al., 2003 et références associées]</i>	101
<i>Tableau IV.5 : Coefficient de partition entre octanol et eau des pesticides et du dichlorométhane</i>	117
<i>Tableau VI.1 : Résumé des rendements de production des radicaux OH pour la réaction entre le 2,3-diméthyl-2-butène et l’ozone à température ambiante et pression atmosphérique.</i>	147
<i>Tableau VI.2 : Constantes cinétiques d’oxydation par l’ozone et les radicaux hydroxyles de COV traceurs de radicaux OH couramment utilisés.</i>	148
<i>Tableau VI.3 : Produits formés lors de l’ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène et de l’oxydation par OH du m-xylène.</i>	150
<i>Tableau VI.4 : Comparaison des rapports de concentrations de DMB ($[DMB]_o/[DMB]_t$) entre les expériences de type B (en présence de traceur) obtenues par le PTR-MS et les expériences cinétiques de la terbuthylazine</i>	161
<i>Tableau VI.5 : Test de l’influence de la silice sur les cinétiques</i>	162
<i>Tableau VI.6 : Moyenne de l’intensité du signal en coups-par-seconde (sans correction par le facteur de transmission Cf. Annexe XI) et déviation standard relative (RSD en %) du signal pour les ions H_3O^+, le DMB et le m-xylène obtenus lors des expériences de type B (en présence du m-xylène).</i>	165
<i>Tableau VI.7 : Résultats des cinétiques d’oxydation par OH de la terbuthylazine adsorbée sur des particules de silice.</i>	171
<i>Tableau VII.1 : Conditions expérimentales appliquées aux pesticides lors des études de réactivité</i>	177
<i>Tableau VII.2 : Récapitulatif de l’ensemble des résultats obtenus lors des études de réactivité hétérogène de pesticides et comparaison avec la littérature.</i>	178
<i>Tableau VII.3 : Comparaison des conditions expérimentales entre les travaux de Palm et al. (1997) et la présente étude concernant l’oxydation hétérogène par OH de la terbuthylazine</i>	182

INTRODUCTION

Bien que l'utilisation de molécules naturelles aux propriétés pesticides soit très ancienne, la fin de la deuxième guerre mondiale marque le début de l'ère des pesticides de synthèse. Le marché des produits phytosanitaires a en effet connu un réel essor dans les années 1940 avec l'apparition de molécules synthétiques, dont le fameux DDT. Dès 1948, Fairfield Osborn (naturaliste américain) dénonça, dans son ouvrage « La planète au pillage » [Fairfield Osborn, 1948]¹, les impacts néfastes sur la faune engendrés par « l'utilisation inconsidérée » de ce composé. Quatorze ans plus tard, la problématique de l'utilisation des pesticides prenait une dimension internationale suite à la publication du livre « Le printemps silencieux » de Rachel Carson (septembre 1962). La biologiste américaine mettait en garde sur l'usage de certaines molécules (dont le DDT) en encourageant une utilisation prudente et responsable qui tiendrait compte de l'impact des produits chimiques sur l'ensemble d'un écosystème. Toutefois, un mouvement opposant se mit rapidement en place, principalement animé par les sociétés phytopharmaceutiques qui voyaient dans cet appel à la prudence une menace directe sur leurs activités. Depuis, les débats liés à l'utilisation des pesticides ne se sont pas apaisés, tant du côté des fabricants que de celui des détracteurs. Les sujets polémiques sur les produits phytosanitaires font régulièrement surface dans la presse. A titre d'exemple, citons la controverse sur le gauchon responsable probable de la surmortalité des abeilles ou encore la pollution des Antilles par le chlordécone. Dans ce contexte passionné, il est souvent difficile de faire la part des choses. Néanmoins, le sujet est suffisamment préoccupant pour faire l'objet d'une attention particulière de la part des pouvoirs politiques qui, pour leurs prises de décisions, ont besoin de résultats neutres et impartiaux du monde de la recherche.

A ce stade, il paraît raisonnable de s'interroger sur l'état des connaissances scientifiques au sujet des pesticides. D'emblée, on s'aperçoit que l'avancement des recherches

¹ Fairfield Osborn, La planète au pillage, Editeur original : Little, Brown, Boston, 1948, réédition Acte Sud, 2008.

se heurte au problème du nombre puisque plusieurs centaines de substances actives sont présentes sur un marché qui évolue continuellement au gré des innovations et des réglementations françaises, européennes ou encore internationales. Par conséquent, la connaissance scientifique a toujours un temps de retard sur les pratiques agricoles. Toutefois, depuis près de 50 ans, de nombreux travaux ont mis en évidence la présence de produits phytosanitaires dans tous les compartiments de l'environnement (eau, sol, air, chaînes alimentaires...). Comparativement aux autres milieux, l'étude du devenir des pesticides dans l'atmosphère fait figure de parents pauvre puisque les premiers travaux approfondis sur cette composante de l'environnement datent de la fin des années 1980. Pourtant, une fraction importante (parfois supérieure à 50%) des composés épandus passe dans l'atmosphère suite aux épandages (dérive, volatilisation...), aussi les observations révèlent-elles une contamination chronique de l'air par ces substances. Il est aujourd'hui communément admis que l'atmosphère est un important vecteur de dissémination des pesticides aux échelles locale, régionale et même globale. L'étude du devenir de ces composés dans l'environnement passe donc inévitablement par une connaissance détaillée de leur comportement atmosphérique.

Paradoxalement, bien que les pesticides actuellement utilisés soient, pour une large part, présents dans l'atmosphère sous forme particulaire (adsorbé sur des aérosols), leurs temps de vie sont uniquement estimés à partir de leur réactivité en phase homogène gazeuse. Cet état de fait s'explique par le manque de connaissance de la phase particulaire qui interdit toute prise en compte de cette dernière dans les calculs de durée de vie. Cette lacune est probablement à l'origine du désaccord entre les temps de vie atmosphérique calculés, généralement de quelques heures, et les observations de terrain, suggérant des transports sur de moyennes ou de longues distances. Comment expliquer cette incohérence ? Une hypothèse, parfois avancée mais non vérifiée, consiste à supposer que la dégradation des pesticides adsorbés à la surface des particules est plus lente que celle se déroulant en phase gazeuse. Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire d'étudier les réactions des pesticides à l'interface gaz/solide, ce qui constitue l'objectif de cette thèse. En effet, la réactivité de trois herbicides (alachlore, terbuthylazine et trifluraline) adsorbés à la surface de particules de silice considérées comme représentatives de l'aérosol atmosphérique d'origine crustale est abordée par des travaux de laboratoire. Par ailleurs, notons que la réactivité hétérogène constitue un sujet émergent en chimie atmosphérique et que les moyens d'étude proposés dans la littérature sont encore peu nombreux. Ceci est particulièrement vrai pour les composés organiques présentant une réactivité lente en phase condensée, ce qui semble être le cas pour

les produits phytosanitaires. Ainsi, l'étude de la réactivité hétérogène des pesticides requière le développement de montages expérimentaux nouveaux et spécifiquement conçus.

La première partie de ce mémoire de thèse propose une synthèse bibliographique traitant des deux thématiques majeures abordées : les pesticides et la réactivité hétérogène. Le premier chapitre dresse un bilan actuel et global sur les produits phytosanitaires concernant l'utilisation, la réglementation et les impacts de ces molécules. Le second chapitre s'intéresse plus particulièrement à la présence et au comportement des pesticides dans l'atmosphère. Enfin, le chapitre 3 traite des problématiques d'étude de la réactivité hétérogène des composés organiques en chimie atmosphérique.

La description des protocoles expérimentaux, les résultats obtenus et les discussions qui s'ensuivent sont présentés dans la seconde partie de ce manuscrit. Pour mener à bien cette étude, nous avons développé et mis au point des protocoles et des montages expérimentaux adaptés à la détermination des cinétiques en phase hétérogène (gaz/solide) lentes (durée de vie de plusieurs jours dans des conditions atmosphériques). L'ensemble des choix effectués et la méthodologie adoptée font l'objet du quatrième chapitre. Les cinétiques de dégradation hétérogènes ont été déterminées pour les principaux oxydants atmosphériques, que sont l'ozone et les radicaux hydroxyles. Les résultats d'ozonolyse hétérogène sont présentés dans le chapitre 5 sous forme de deux articles : l'un concerne le montage expérimental et sa validation par l'étude de l'ozonolyse hétérogène du naphthalène, l'autre porte sur son application aux trois herbicides sélectionnés. L'étude de la réactivité hétérogène de la terbuthylazine vis-à-vis des radicaux hydroxyles est détaillée dans le chapitre 6. Enfin, une synthèse de l'ensemble du travail est proposée dans le dernier chapitre. Elle comprend un récapitulatif des différents points de discussion résultants de cette étude, en particulier concernant les temps de vie atmosphérique. Une estimation satisfaisante de ces temps est effectivement essentielle à l'amélioration de notre compréhension du devenir des pesticides dans l'environnement.

PARTIE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

*Qu'est-ce donc qu'une mauvaise herbe, sinon une plante dont on n'a pas encore
découvert les vertus ?*

Ralph Waldo Emerson

CHAPITRE I

I. GENERALITES SUR LES PESTICIDES

Ce chapitre est consacré à une présentation globale des pesticides. Il a pour objectif de justifier le choix de ce sujet de thèse. Après avoir défini ces composés, leur utilisation, leur réglementation, leurs impacts sur la santé et sur les écosystèmes sont abordés.

I.1. *Qu'est-ce qu'un pesticide ?*

Etymologiquement, pesticide est formé du mot français « peste » (fléau, maladie) et du suffixe « -cide » provenant du latin *caedere* (tuer). Littéralement, un pesticide est donc un « tueur de fléaux ». A l'origine, il s'agissait d'un « tueur » chimique (arsenic, soufre) utilisé pour lutter contre les « fléaux » (insectes ravageurs) des cultures agricoles. Au cours du XX^{ème} siècle, le nombre de pesticides a augmenté et leur application s'est diversifiée.

Actuellement, le terme « pesticide » est une appellation générique désignant toutes les substances naturelles ou synthétiques utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes (microorganismes, animaux ou végétaux) jugés indésirables ou nuisibles pour l'agriculture, mais également pour d'autres applications (hygiène et santé publiques, soins vétérinaires, traitements de surfaces non-agricoles...) [Institut Pasteur, 1999 ; Aubertot et al., 2005 ; ORP, 2008]. Ce terme n'est pas utilisé dans la réglementation française et communautaire où l'on distingue les deux expressions suivantes :

- ☞ **Produits phytopharmaceutiques** : pesticides à usages agricole et non agricole (parcs et jardins, entretien des abords d'axes de transport...) pour la protection des plantes ;
- ☞ **Produits biocides** : pesticides destinés à tous les usages non agricoles hormis ceux voués à la protection des végétaux (désinfectants, insecticides ménagers, traitement des charpentes, produits antisalissure...).

Il existe, parallèlement, de nombreuses autres appellations telles que produits phytosanitaires, produits agropharmaceutiques, produits antiparasitaires ou encore produits de protection des plantes.

Notons que toutes ces expressions peuvent aussi bien désigner les substances actives (molécules) responsables de l'action visée que les formulations commerciales. Celles-ci sont constituées d'un mélange de deux ou de plusieurs substances dont au moins une substance active et un adjuvant (support ou solvant pouvant présenter les mêmes risques de toxicité que les matières actives).

Les pesticides peuvent être groupés de différentes manières : par famille chimique, par type de formulation (liquide, granulé...), etc. Toutefois, la classification la plus courante différencie ces produits selon la nature de l'espèce nuisible sur laquelle ils doivent agir [Sanusi, 1996 ; Rapport d'office parlementaire, 2003]. On retrouve ainsi les termes : d'**herbicides** (contre les " mauvaises herbes "), d'**insecticides** (contre les insectes, leurs larves et leurs œufs), de **fongicides** (contre les champignons, virus, et bactéries), de **molluscicides** (contre les limaces et escargots), de **rodenticides** (contre les taupes et rongeurs), de **corvicides** (contre les oiseaux ravageurs), de **nématocides** (contre les vers), d'**acaricides** (contre les arachnides), etc.

En fin de compte, le terme de pesticide, couramment employé, possède une définition étendue. Sa signification « réglementée » est liée à ses utilisations. Ainsi, une même matière active peut entrer dans la composition de plusieurs préparations commerciales aux usages variés.

1.2. Utilisation

Pour pallier à une famine redoutée, après la seconde guerre mondiale, la France s'est lancée dans le développement d'une agriculture devenue aujourd'hui gourmande en pesticides. Mais l'origine de certains de ces produits remonte sans doute à l'Antiquité.

1.2.1. Historique

En devenant agriculteur, l'Homme a rassemblé sur un lieu donné certaines espèces végétales en favorisant par la même occasion la concentration de leurs prédateurs. Pendant

des siècles, les malheurs survenus aux cultures ont été attribués à une punition divine ou à un sortilège, il n'y avait d'autre remède que les prières ou la magie. Au fil du temps, des moyens artificiels ont été mis en place pour contrôler la prolifération des espèces nuisibles envers les cultures [Fournier, 1988]. Les premières descriptions de ces dispositifs remontent à 1000 ans avant J.-C avec l'utilisation du soufre. Ainsi, pour empêcher la pyrale de naître dans les vignes, Pline (naturaliste romain né en 23 après J.-C.) proposait la préparation suivante : «Faites cuire deux congés (mesure de capacité chez les Romains valant 3,24 L) de marc d'olives jusqu'à consistance de miel, puis faites cuire le résidu avec un tiers de bitume et un quart de soufre, en plein air, car à l'intérieur on aurait à craindre le feu. Oignez la vigne avec ce mélange à la cime et aux aisselles ; de cette façon il n'y aura pas de pyrales.» [Histoire Naturelle de Pline l'Ancien, livre 17, chapitre XLVII]. L'arsenic et la nicotine sont connus dès le XVI^{ème} siècle en Chine [Institut Pasteur, 1999]. Les propriétés insecticides du tabac sont utilisées en 1763 par des arboriculteurs de Montreuil afin d'éliminer les pucerons qui ont envahis leurs pêchers [Fournier, 1988]. Le chlorure mercurique est proposé au XVIII^{ème} siècle pour protéger les bois.

La lutte chimique s'est réellement développée à partir du XIX^{ème} siècle avec des produits d'origine naturelle comme la roténone. Extraite des racines de *Derris* (une légumineuse), elle a pour effet de paralyser le système nerveux des insectes et des animaux à sang froid. Le pyrèthre, mélange d'esters contenus dans les fleurs de certains chrysanthèmes, est introduit comme insecticide [Fournier, 1988 ; ORP, 2008]. A la même époque, l'utilisation plus généralisée des pesticides a également suivi les progrès de la chimie minérale. Les traitements fongiques à base de sulfate de cuivre (dont la célèbre bouillie bordelaise, mélange de sulfate de cuivre et de chaux) se répandent, notamment pour protéger la vigne du Mildiou. Les sels de mercures sont utilisés au début du XX^{ème} siècle pour le traitement des semences. Autour des années 1920, on s'aperçoit que les fruits et les légumes traités avec des produits arsenicaux recèlent des doses d'insecticide pouvant être mortelles pour les consommateurs. On se met alors activement à chercher de nouveaux produits moins dangereux pour la santé humaine [Fournier, 1988].

Le début de l'ère des pesticides organiques se situe autour des années 1930, parallèlement au développement de la chimie organique de synthèse. Les recherches militaires avaient déjà perfectionné des gaz de combat qui, à défaut d'être utilisés pendant les hostilités, le furent contre les insectes [ORP, 2008]. En 1874, Zeidler synthétise le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), dont Müller, en 1939, établit les propriétés insecticides [Fournier, 1988]. Le DDT, commercialisé dès 1943, ouvre la voie à la famille des

organochlorés et domine le marché des insecticides jusqu'au début des années 1970. Il est utilisé en grandes quantités en médecine préventive (destruction du moustique responsable de la malaria) et en agriculture (élimination du doryphore) [ORP, 2008]. En 1944, l'herbicide 2,4-D, copié d'une hormone de croissance de plante et encore fréquemment employé de nos jours, est synthétisé. Depuis, la chimie n'a cessé de proposer de nouvelles molécules (Cf. **Tab. I.1**). En 1950-55, apparaissent aux Etats-Unis, les herbicides de la famille des urées substituées (linuron, diuron), suivi peu après par les triazines. Les fongicides du type imidazoliques et triazoliques, datant des années 70, représentent actuellement le plus gros marché des fongicides. Les insecticides pyréthrinoïdes, mis au point dans les années 1970-80, dominant, pour leur part, le marché des insecticides. Peu à peu les applications se diversifient et des biocides sont élaborés pour l'industrie textile et du bois, pour les usages domestiques (aérosols tue-mouches,...), pour l'entretien des routes et pour une utilisation en médecine.

Initialement, la recherche des matières actives se faisait au hasard en soumettant de nombreux produits à des tests biologiques. Désormais, l'accent est mis sur la compréhension des modes d'action et la recherche de cibles nouvelles telles que des cibles physiologiques de l'animal ou du végétal [Fournier, 1988].

	Herbicides	Fongicides	Insecticides
Avant 1900	Sulfate de cuivre, Sulfate de fer	Soufre, Sels de cuivre	Nicotine
1900-1920	Acide sulfurique	-	Sels d'arsenic
1920-1940	Colorants nitrés	-	
1940-1950	Phytohormones...	-	Organochlorés, Organophosphorés
1950-1960	Triazines, Urées substituées, Carbamates	Dithiocarbamates, Phtalimides	Carbamates
1960-1970	Dipyridyles, Toluidines...	Benzimidazoles	-
1970-1980	Amino-phosphonates, Propionates...	Triazoles, Dicarboximides, Amides, Phosphites, Morholines	Pyréthrinoïdes, Benzoyl-urées
1980-1990	Sulfonyl urées...		-
1990-2000	-	Phénylpyrroles, Strobilurines	-

Tableau I.1 : Développement des substances actives herbicides, fongicides et insecticides durant le XX^{ème} siècle [Rapport d'office parlementaire, 2003].

L'usage des pesticides a connu un très fort développement au cours des dernières décennies, les rendant *à priori* quasiment indispensables à la plupart des pratiques agricoles, quel que soit le niveau de développement économique des pays. De 1945 à 1985, la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans.

1.2.2. Contexte mondial

Les données disponibles pour appréhender l'utilisation des pesticides sont généralement basées sur les chiffres de vente des principales sociétés phytopharmaceutiques. Ces chiffres ne représentent pas les consommations réelles du fait des stockages ou déstockages effectués par les utilisateurs ainsi que des exportations ou importations vers d'autres pays. Ils traduisent par contre une diversité des utilisations, certes agricoles pour la plupart, mais également domestiques (jardins,...) [Aubertot et al., 2005].

Le marché mondial des pesticides a atteint près de 30 milliards de dollars en 2000 et est globalement stable depuis cette date (Cf. **Fig. I.1**). Certains événements climatiques (sécheresse en Europe, pluie en Océanie...) peuvent influencer plus ou moins fortement ces chiffres.

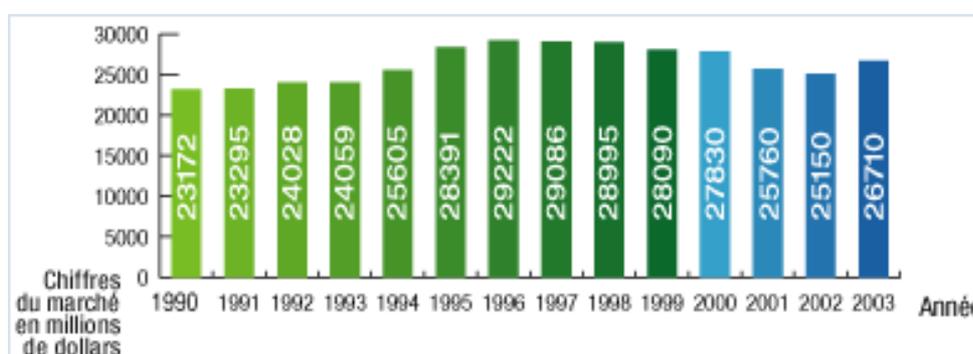


Figure I.1 : Evolution du marché mondial des pesticides sur la période 1990-2003 [ORP, 2008]

En 2007, les herbicides représentaient près de 50% du marché mondial (Cf. **Fig. I.2**). En Europe et en Amérique du Nord, ces pesticides constituent généralement 70 à 80% du marché (notamment à cause de la forte augmentation des cultures de maïs) tandis que sous les tropiques, 50% des produits appliqués sont des insecticides. La diversification des cultures et l'amélioration du niveau de vie dans certains pays, modifie cette répartition. Ainsi la Chine a supprimé des rizières pour les transformer en cultures maraîchères sur des surfaces équivalentes à l'Angleterre entraînant une diversification des pesticides utilisés. Les usages non agricoles représentent environ 12% du marché mondial [ORP, 2008]. En Amérique du

Nord, les pesticides sont présents dans 82 à 90% des ménages, avec en moyenne au moins 3 à 4 produits différents, dont 75% sont des insecticides utilisés dans la maison et 22% des produits de jardins [ORP, 2008].

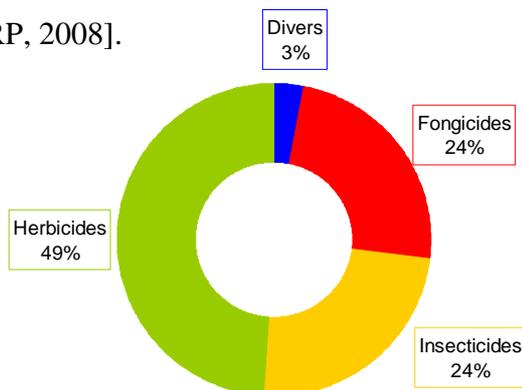


Figure I.2 : Marché mondial des pesticides en 2007 par catégorie de produits [UIPP, 2008]

Depuis les années 60, les pesticides et les engrais ont permis de multiplier la productivité agricole mondiale par trois. Malgré ces traitements, les pertes occasionnées par les ravageurs aux cultures telles que le maïs représentent encore près de 30% en Europe et 50% en Afrique.

1.2.3. Contexte national

En France, les chiffres des ventes de pesticides sont publiés par l'Union des Industries pour la Protection des Plantes (UIPP), créée en 1918. Les données sont très globales, il s'agit de chiffres à l'échelle nationale et aucune information par matière active n'est disponible.

Avec 71 600 tonnes de matières actives achetées en 2006 (pour un chiffre d'affaire d'environ 1,7 milliards d'euros), la France, 1^{er} consommateur européen de produits phytosanitaires, se situe au 4^{ème} rang mondial derrière les Etats-Unis, le Brésil et le Japon [UIPP, 2008]. Ramené à l'hectare cultivé (hors prairies permanentes), le pays occupe la 4^{ème} place européenne avec une consommation de l'ordre de 5,1 à 5,4 kg de matière active.ha⁻¹.an⁻¹, consommation supérieure à la moyenne européenne [Aubertot et al., 2005]. Ce positionnement est cohérent avec la place occupée par l'agriculture française à l'échelle européenne. La France, 1^{er} producteur agricole européen, fournit plus de 20% de la production agricole totale de l'Union européenne. Elle dispose également de la plus grande Surface Agricole Utilisée (SAU) avec près de 30 millions d'hectares [Rapport d'office parlementaire, 2003].

L'utilisation des pesticides se répartit en deux catégories :

☞ **Usages agricoles** : Plus de 90% des produits phytosanitaires sont destinés à l'agriculture [Aubertot et al., 2005]. La nature des pesticides utilisés dépend essentiellement du type de cultures. Un nombre limité de cultures (céréales, maïs, colza et vigne), couvrant moins de 40% de la SAU nationale, consomment à elles seules près de 80% des pesticides [Aubertot et al., 2005]. Ainsi, la vigne, avec moins de 3% de la SAU, représente 20% des usages (essentiellement des fongicides).

☞ **Usages non agricoles** : Les usages non agricoles représentent près de 10% de la consommation totale en produits phytosanitaires [ORP, 2008] : 8% pour les particuliers (jardins, golfs...) et 2% pour les usages collectifs (entretien des espaces verts et des voiries...). La diversité des produits utilisés est plus restreinte que pour les usages agricoles. Néanmoins, les usages urbains peuvent engendrer un impact environnemental local supérieur aux traitements agricoles, en raison notamment du caractère fréquemment imperméable des surfaces traitées [Blanchoud et al., 2004] qui accentue la dispersion du produit (ruissellement) [Rapport d'office parlementaire, 2003].

Les fongicides, produits les plus utilisés en agriculture, représentent plus de 50% de la totalité des matières actives consommées (Cf. **Fig. I.3**). Mais ce sont les herbicides qui sont massivement utilisés pour l'entretien des jardins et des espaces verts [Rapport d'office parlementaire, 2003].

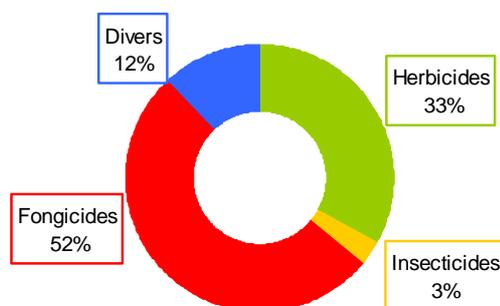


Figure I.3 : Répartition des utilisations selon les catégories de pesticides [UIPP, 2005]

L'évolution des tonnages annuels montre une diminution de la consommation des pesticides au début des années 2000 (Cf. **Fig. I.4**) après une augmentation assez spectaculaire en 1999 (non visible sur le graphe). La baisse observée entre 2000 et 2003 est d'environ 20% pour les herbicides, 27% pour les fongicides, 11% pour les insecticides [Aubertot et al., 2005]. Depuis 2003, on observe une certaine stabilité du marché.

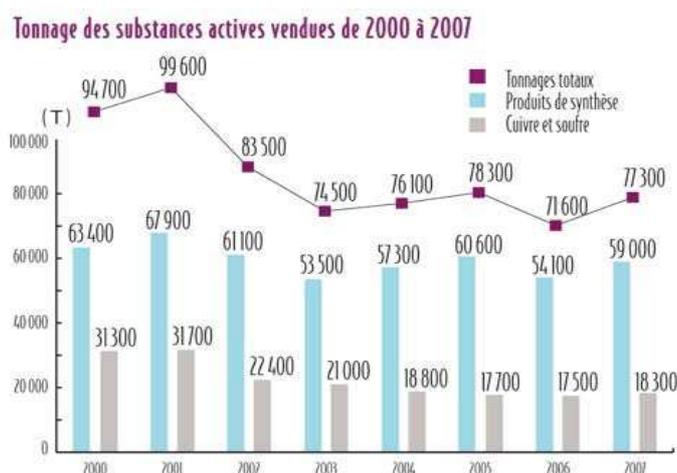


Figure I.4 : Evolution du tonnage des substances actives vendues de 2000 à 2007 [UIPP, 2008]

Les évolutions de la consommation observées depuis le début des années 2000 ne sont pas uniquement imputables à l'évolution des modes de production (agriculture raisonnée, culture biologique...). En effet, une part de la diminution observée est directement liée à l'évolution du marché des produits phytosanitaires [Rapport d'office parlementaire, 2003 ; Aubertot et al., 2005]. On observe ainsi que :

- ☞ Les produits soufrés et cuivrés ont subi une diminution de leur consommation de près de 50% alors qu'ils comptent pour un tiers du tonnage des pesticides vendus ;
- ☞ Les progrès de la recherche ont permis l'apparition de nouvelles molécules plus spécifiques et efficaces à de très faibles doses ;
- ☞ Le durcissement réglementaire a interdit ou restreint l'usage d'un nombre croissant de matières actives, souvent appliquées à de fortes quantités par hectare ;
- ☞ Enfin, les variations annuelles peuvent être, dans une moindre mesure, influencées par des facteurs agronomiques comme les conditions météorologiques et la pression fluctuante des ravageurs [Aubertot et al., 2005].

Parallèlement, notons que certaines situations requièrent encore une forte utilisation en pesticides. Par exemple, l'artificialisation des surfaces nécessite d'importants traitements en herbicides : une pelouse consomme cinq fois plus d'herbicides que la même surface cultivée. L'adaptation des espèces prédatrices aux produits utilisés peut contraindre à l'augmentation des doses appliquées bien que l'efficacité des matières actives se soit nettement améliorée [Aubertot et al., 2005].

Si les pesticides ont constitué un progrès dans la maîtrise des ressources alimentaires (augmentation des rendements agricoles) et l'amélioration de la santé publique (lutte contre les insectes vecteurs de maladies), le revers de la médaille est apparu rapidement avec la

survenue de phénomènes de résistance (résistance partielle ou totale) observés dès les années 1950 pour les fongicides et la fin des années 70 pour les herbicides [Institut Pasteur, 1999 ; Aubertot et al., 2005]. Ces effets montrent les limites et les dangers de ces substances pour les écosystèmes et les êtres humains. Dans un souci de protection de la santé et de l'environnement, la réglementation des pesticides s'est donc accrue ces dernières années aussi bien au niveau national qu'international.

1.3. La réglementation

Face à l'augmentation rapide du nombre de pesticides utilisés au début du XX^{ème} siècle, les pouvoirs publics français réagissent dès 1943 en établissant une législation sur l'homologation des produits antiparasitaires à usage agricole [Loi du 2 novembre 1943]. Celle-ci n'a cessé d'évoluer depuis et résulte souvent en une transposition des directives européennes. Actuellement, l'objectif de la législation sur les pesticides est de garantir la santé publique et de protéger l'environnement. Les produits sont ainsi soumis à différentes réglementations intervenant à toutes les étapes du cycle de vie du pesticide : de l'autorisation de mise sur le marché des matières actives au contrôle des résidus en passant par le suivi du transport et de l'étiquetage des produits. Parallèlement, la réglementation des pesticides s'effectue à différentes échelles : au niveau international, européen et national. Les principaux textes régissant l'homologation et l'utilisation des pesticides sont présentés dans cette section. En **Annexe I** sont présentées les formules semi-développées des substances actives citées dans cette section.

1.3.1. Niveau international

La législation internationale se préoccupe des substances chimiques incluant les pesticides dont l'utilisation est (ou était) très répandue et qui sont devenus préoccupants d'un point de vue sanitaire et environnemental. Ces composés sont à présent connus sous l'appellation de **Polluants Organiques Persistants (POPs)**. Les POPs sont définis à partir [Protocole d'Aarhus, 1979] :

- ☞ de leur toxicité élevée,
- ☞ de leur longue persistance dans l'environnement,

- ☞ de leur possible bioaccumulation,
- ☞ de leur transport sur de longues distances pouvant entraîner un dépôt éloigné des lieux d'émission,
- ☞ de leur conséquence potentiellement néfaste sur la santé et l'environnement.

Compte tenu de leurs caractéristiques, la gestion des risques liés à ces substances appelle une réponse globale au niveau mondial. Par conséquent, deux textes internationaux concernent ces composés :

☞ La **Convention de Stockholm**, signée en mai 2001 et entrée en vigueur le 17 mai 2004, dresse une liste de douze POPs dont neuf pesticides : huit insecticides (Aldrine, Chlordane, DDT, Dieldrine, Endrine, Heptachlore, Mirex, Toxaphène) et un fongicide (Hexachlorobenzène ou HCB). En 2005, deux insecticides (Chlordécone et Lindane) ont été proposés en vue d'une inscription à la convention [PNUE, 2005a et 2005b]. D'après cette convention (Annexe D), pour être référencé comme POP, une preuve doit être apportée de sa persistance dans l'environnement, traduite par une période de demi-vie supérieure à deux mois dans l'eau et à six mois dans le sol et les sédiments. De même, son potentiel de propagation longue distance est défini, entre autre, par un temps de demi-vie supérieur à deux jours dans l'atmosphère.

☞ Le **Protocole d'Aarhus**, signé en juin 1998 et entré en vigueur le 23 octobre 2003, est relatif aux Pollutions Transfrontalières Longue Distance. Les seize polluants visés par ce protocole sont les douze POPs de la Convention de Stockholm, ainsi que quatre autres molécules dont deux insecticides (Chlordécone et Lindane). L'inscription au protocole de l'insecticide Dicofol est en cours d'étude.

L'objectif est de contrôler et réduire les émissions dans l'environnement de ces substances ainsi que celles de leurs sous-produits afin d'aboutir à une élimination définitive. A noter que tous les pesticides cités précédemment font l'objet d'une interdiction d'utilisation au niveau européen [Règlement européen n°850/2004 du 29 avril 2004].

1.3.2. Au niveau européen

Les substances actives ayant une action « pesticide » sont définies dans la législation européenne comme produits phytopharmaceutiques et/ou biocides, une même molécule pouvant dépendre des deux textes. Ceux-ci ont pour but d'harmoniser, au niveau européen, l'évaluation des risques pour la santé et l'environnement de ces composés :

☞ Les **produits phytopharmaceutiques** sont régis par la Directive CEE n°91/414 du Conseil du 15 juillet 1991 relative à leur mise sur le marché ;

☞ Les **biocides** sont régis par la Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 relative à leur mise sur le marché.

Les mises en œuvre de ces directives sont similaires. Toutes deux présentent un programme de révision (des anciennes molécules homologuées) ou d'évaluation (des nouvelles molécules soumises) de toutes les substances actives entrant dans la composition de ces pesticides au sein de l'Union européenne. Les dossiers d'examen comprennent différentes études (propriétés physico-chimiques, toxicité, écotoxicité...), dont l'évaluation du devenir des substances dans l'environnement. Celle-ci comprend, notamment, l'étude de la dégradation dans l'eau, le sol et l'air des molécules actives et de leurs métabolites ainsi que leur potentiel de migration vers les eaux souterraines, les eaux de surfaces et l'atmosphère. L'examen du dossier final permettra de décider si l'homologation de la substance active ciblée est maintenue (pour les anciennes molécules) ou autorisée (pour les nouvelles molécules).

Etant donné que le programme de réévaluation des produits phytopharmaceutiques est arrivé à son terme (clôture officielle en décembre 2008), il est possible d'en dresser un 1^{er} bilan. Ce processus a conduit au retrait du marché de 691 substances actives sur 963 molécules recensées (derniers chiffres disponibles du 18 décembre 2008). Parallèlement, seulement 8 substances nouvelles n'ont pas été homologuées sur les 163 évaluées ou en cours d'évaluation. Toutefois, afin de rationaliser et de simplifier l'homologation des produits phytopharmaceutiques, le Conseil de l'Union européenne a récemment (15 septembre 2008) validé une position commune en vue de l'adoption d'un nouveau règlement sur la mise sur le marché des pesticides [Proposition de règlement européen COM/2006/0388] qui viendra à terme abroger la Directive CEE n°91/414.

1.3.3. Au niveau national

La France se doit de respecter les directives européennes et les engagements internationaux pris lors de la signature de la convention de Stockholm et du protocole d'Aarhus. Toutefois, il est possible de disposer de législations nationales plus strictes que le cadre européen ou international. Ainsi, le récent Grenelle de l'Environnement illustre les mesures restrictives pouvant être prises au niveau national. En effet, suite à ce rassemblement un plan de réduction de 50% de l'usage des pesticides a été adopté (le 10 septembre 2008). Ce

plan, appelé «Ecophyto 2018», s'accompagne du retrait du marché des préparations contenant les 53 substances actives les plus préoccupantes dont 30, correspondant à plus de 1500 spécialités commerciales, avant le 31 décembre 2008 [ORP, 2008]. Le tableau suivant présente les conclusions de la réévaluation européenne des 30 molécules ciblées par le plan (en tant que produits phytopharmaceutiques) (Cf. *Tab. I.2*) :

Nom	Annexe 1*	Législation	Nom	Annexe 1*	Législation
Alachlore	exclu	06/966/EC	Fluquinconazole	exclu	2008/934
Aldicarbe	exclu	03/199/EC	Methamidophos	exclu	06/131/EC
Azinphos-methyl	exclu	1335/2005	Methidathion	exclu	2004/129
Azocyclotin	exclu	2008/298	Methomyl	exclu	2007/628
Cadusaphos	exclu	2007/428	Oxydemeton-methyl	exclu	2007/392
Carbofuran	exclu	2007/416	Paraquat	exclu	03/112/EC
Chlorfenvinphos	exclu	2002/2076	Parathion-methyl	exclu	03/166/EC
Coumafene (warfarin)	inclu	06/05/EC	Procymidone	exclu	06/132/EC
Dichlorvos	exclu	2007/387	Terbufos	exclu	2002/2076
Diuron	exclu	2007/417	Tolyfluanide	inclu	06/06/EC
Endosulfan	exclu	05/864/EC	Trifluraline	exclu	2007/629
Fenbutatin oxyde	exclu	2008/934	Vinchlozoline	exclu	1335/2005
Fenpropathrine	exclu	2002/2076	Carbendazine	inclu	06/135/EC
Fenthion	exclu	04/140/EC	Molinate	inclu	03/81/EC
Fenarimol	exclu	06/131/EC	Dinocap	inclu	06/136/EC

* Annexe 1 de la Directive CEE n°91/414 dressant la liste positive des substances actives (autorisées)

Tableau I.2 : Les 30 substances actives de produits phytopharmaceutiques visées par le plan Ecophyto 2018 et les résultats de leur réévaluation européenne.

Ainsi, les préparations commerciales de produits phytopharmaceutiques incorporant certaines substances actives (en vert) pourtant homologuées au niveau communautaire sont dorénavant interdites sur le marché français. Pour la plupart des autres molécules (en blanc), la France se devait de retirer du marché les spécialités commerciales correspondantes, en application de la réglementation européenne.

Hormis le plan Ecophyto 2018, de nombreuses autres actions récentes ont été entreprises au niveau national pour parvenir, à terme, à un cadre réglementaire plus sévère. Ces initiatives s'intéressent notamment à la contamination de l'atmosphère par les pesticides [ORP, 2009] :

☞ Récemment (mars 2008), un groupe d'étude sur l'exposition aérienne aux pesticides, le GE Air, a été créé. Il a pour objectif de réaliser un état des lieux sur les données disponibles concernant la présence de pesticides et de leurs résidus dans le compartiment aérien et les environnements intérieurs. Ce groupe a notamment reconnu la nécessité de multiplier les

travaux de recherche sur le comportement atmosphérique de ces composés (présence, dégradation, dispersion, répartition entre phases) ;

☞ Certains PRQA (Plan Régional de la Qualité de l’Air) et PRSE (Plan National Santé Environnement) encouragent les mesures atmosphériques de pesticides dans les zones rurales et/ou urbaines ;

☞ Les travaux des AASQA (Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l’Air), en collaboration avec le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air), ont donné lieu à la réalisation d’un outil statistique de hiérarchisation des pesticides : SPH’Air. Il en ressort qu’une liste socle d’une douzaine de molécules à caractère prioritaire [Gouzy et Farret, 2005] pourrait être proposée pour surveiller dans l’air de manière commune les pesticides dans toutes les régions de France [L’Hermitte et Gouzy, 2008].

En dernier lieu, on peut noter que, parallèlement aux mesures d’homologation, la réglementation européenne fixe des limites en teneur maximale de pesticides dans les aliments et l’eau afin d’assurer la santé des consommateurs. Par contre, aucune réglementation (internationale, européenne ou nationale) n’est actuellement disponible pour les concentrations dans les sols et dans l’air. Néanmoins, Majewski and Capel (1995) indiquent que les concentrations mesurées dans les eaux de pluie sont souvent comparées avec les seuils appliqués aux eaux destinées à la consommation humaine. Ces limites de qualité sont présentées dans le **tableau I.3** [Directives européennes 98/83/CE et 75/440/CE].

Limites de qualité dans :	Eaux brutes	Eau du robinet
Pour chaque pesticide	2 $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ *
Pour le total des substances mesurées	5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,50 $\mu\text{g.L}^{-1}$

* Seuil réglementaire national à 0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l’aldrine, le dieldrine, l’heptachlore, et l’heptachloroépoxyde.

Tableau I.3 : Limites de qualité des eaux brutes et de l’eau du robinet

Il apparaît, au final, que la réglementation des pesticides est complexe :

☞ d’une part, parce qu’elle fait intervenir une législation à plusieurs échelles (internationale, européenne et nationale);

☞ d’autre part, parce qu’à une seule substance active correspond souvent des utilisations différentes qui font dépendre son homologation de plusieurs textes parfois contradictoires.

Ainsi, une même molécule peut à la fois dépendre de la législation européenne sur les produits biocides et phytopharmaceutique selon son utilisation. C’est le cas du Lindane qui est

interdit en tant que phytopharmaceutique [Directive 00/801/CE], en cours de réexamen en tant que biocide destinés à l'hygiène vétérinaire [Règlement 2032/2003] et, enfin, ses usages sont restreints selon le protocole d'Aarhus.

1.4. Impacts sur la santé et l'environnement

Le durcissement récent de la réglementation des pesticides au niveau européen et français n'est pas anodin. En effet, plusieurs études ont démontré la toxicité et l'écotoxicité de certaines des substances actives utilisées dans les préparations commerciales. Cette section a pour but de présenter succinctement ces différents effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement en général.

1.4.1. Effets sur la santé

L'usage des pesticides a certes permis des progrès agronomiques, mais il représente également un danger croissant pour la santé des populations. Bien que la connaissance des effets à court terme (toxicité aiguë) soit en progression, les risques à long terme (toxicité chronique) restent difficiles à apprécier. L'essentiel des travaux sur le sujet concerne les populations professionnellement exposées tels que les agriculteurs. Seules des études approfondies concernant généralement des enfants ont été réalisées sur l'exposition domestique. Par ailleurs, les experts spécifient d'emblée que les résultats des études réalisées auprès des populations à exposition professionnelle ne pourraient être extrapolés à la population générale du fait de l'importance et de la périodicité de ces expositions.

1.4.1.a. Exposition

L'exposition aux pesticides se caractérise par une multiplicité des voies d'exposition, en effet ces substances peuvent pénétrer dans l'organisme par contact cutané, par ingestion et par inhalation.

Les études sur le risque sanitaire associé à l'exposition des populations humaines aux pesticides via l'atmosphère sont peu nombreuses. Il existe des données sur la toxicité aiguë des substances actives par inhalation obtenues sur des rongeurs lors de tests de laboratoire [Aubertot et al., 2005]. Les concentrations en pesticides dans l'air sont le plus souvent de

l'ordre du ng.m^{-3} , voire moins, donc très inférieure aux concentrations exerçant une toxicité aiguë sur les vertébrés [Unsworth et al., 1999]. Mais, les effets chroniques (sur le long terme) ne sont pas documentés.

1.4.1.b. Toxicité aiguë

Il s'agit d'une toxicité induite par une exposition ponctuelle à une dose importante de pesticides susceptibles d'entraîner des effets immédiats ou rapprochés (manipulation de produits non dilués...) [ORSB, 2001]. La toxicité aiguë des substances chimiques est évaluée à l'aide de tests réglementaires réalisés sur des animaux de laboratoire. La notion retenue est celle de la dose létale 50 (DL50) correspondant à la quantité de matière active qui, administrée en une seule fois, par ingestion, inhalation ou voie cutanée, entraîne la mort de 50% des animaux traités.

Les principales connaissances sur les effets aigus des pesticides chez l'homme sont issues d'observations rapportées en milieu professionnel et des cas d'intoxications documentés par les centres antipoison [ORSB, 2001]. L'exposition professionnelle se fait essentiellement par voies cutanée et respiratoire tandis que la voie orale concernerait davantage la population générale par ingestion accidentelle ou intentionnelle de pesticides. D'après le réseau de toxivigilance agricole, les produits les plus souvent incriminés sont par ordre décroissant : les insecticides, les fongicides puis les herbicides. Les troubles observés concernent dans 40% des cas les muqueuses et la peau. Enfin, les intoxications massives entraînant hospitalisation ou décès peuvent être facilement repérés et étudiés alors que les manifestations biochimiques sont plus difficilement identifiables.

1.4.1.c. Toxicité chronique

Il s'agit de la toxicité induite par une exposition prolongée à de petites quantités de substances incriminées et à leur accumulation dans l'organisme pouvant dépasser le seuil de concentration toxique [ORSB, 2001]. L'étude de la toxicité chronique est complexe car de nombreux paramètres sont à considérer. Bien souvent, le décalage entre l'exposition et la découverte d'une anomalie rend délicat l'établissement de la causalité. Cette toxicité est évaluée de façon normalisée par expérimentation sur des animaux de laboratoire. L'ensemble des tests réalisés permet de fixer la Dose Journalière Admissible (DJA). Les maladies potentiellement liées aux expositions à long terme aux pesticides sont essentiellement étudiées dans les populations professionnellement exposées.

☞ Cancers

Plusieurs pesticides (DDT...) ont été identifiés comme cancérigènes reconnus ou probables pour l'homme par différents organismes internationaux d'après des études épidémiologiques ou expérimentales [IARC, 2003]. Pour la population professionnellement exposée, il semblerait que la mortalité et l'incidence de certains types de cancers soient augmentées [Stoppelli et al., 2005]. Il s'agirait en général de cancers peu fréquents voire rares tels que les cancers des lèvres, des ovaires, du cerveau ou de la peau. Plusieurs pathologies sont suspectées chez l'enfant dont les leucémies et les tumeurs cérébrales. Celles-ci semblent associées à l'exposition (travail agricole, contamination de l'habitat ou de l'alimentation) de la mère au moment de la grossesse [ORSB, 2001]. En revanche, concernant la population générale, les données demeurent controversées chez l'adulte à l'exception des lymphomes non hodgkiniens. En résumé, les connaissances demeurent insuffisantes et les études doivent être approfondies notamment sur la détermination des expositions aux pesticides et sur les mécanismes biologiques d'action des substances. Il n'est pas exclu que d'autres facteurs de risque puissent jouer un rôle important dans le déclenchement de certains cancers, notamment en milieu agricole [Kelley and Duggan, 2003].

☞ Troubles de la reproduction et du développement

Actuellement, il est envisagé qu'une exposition à des pesticides possédant les propriétés de perturbateurs endocriniens (substances agissant comme une hormone) puisse être à l'origine d'effets adverses tels que des atteintes de la fonction reproductrice chez l'homme. Ainsi, le nématocide DBCP (dibromochloropropane) employé au cours de la période 1960-1970 dans de nombreux pays des zones tropicales et sub-tropicales a donné lieu, dans le cadre d'expositions professionnelles, à des dizaines de milliers de cas de stérilité masculine [Petrelli and Mantovani, 2002]. D'autre part, l'étude menée par Clementi et al. (2008) semble montrer que vivre en milieu rural, où de grandes quantités de pesticides sont appliquées, augmente le risque d'infertilité. D'autres molécules telles que le chlordécone, le carbaryl et le 2,4-D provoquent également des effets préjudiciables sur la fertilité masculine. L'association entre pesticides et malformations congénitales est envisagée par de nombreuses études. Celles-ci mettent également en avant certaines répercussions sur le fœtus (mort, prématurité, hypotrophie...) [Schreinemachers, 2003]. Cependant, ces effets sont encore difficiles à mettre en évidence par les études actuelles.

☞ **Troubles neurologiques**

Pour la plupart des insecticides (organochlorés, organophosphorés, pyréthroïdes, carbamates...), la neurotoxicité est le mécanisme même de leur mode d'action sur les ravageurs. Mais, par manque de sélectivité, ces substances ont également des effets neurotoxiques avérés sur certains mammifères [Costa et al., 2008]. Concernant les effets chroniques sur les êtres humains, les connaissances restent lacunaires contrairement aux effets aigus. Par ailleurs, certains herbicides seraient responsables de troubles neuropsychologiques (anxiété, dépressions, suicides). On suppose également certains pesticides d'être à l'origine de troubles neurodégénératifs tels que la maladie de Parkinson. Même si de nombreuses études ont montré que l'exposition aux pesticides augmente le risque d'apparition de cette maladie, les composés incriminés ne sont pas encore identifiés [Hatcher et al., 2008].

Les impacts des pesticides sur la santé sont encore mal renseignés même s'ils sont fortement probables voire démontrés pour certains. Il existe plusieurs raisons aux difficultés à cerner les effets des pesticides sur la santé. La première concerne le nombre de produits à considérer, plus de 500 substances appartenant à diverses familles chimiques qui conduisent à des effets toxicologiques différents. Il faut noter que les adjuvants peuvent également être à l'origine d'effets sur la santé. L'interaction de plusieurs composés entre eux est encore mal documentée, et l'on ne sait pas aujourd'hui quels peuvent être les effets de tels «cocktails». La seconde difficulté est liée au caractère multifactoriel (plusieurs causes possibles) des pathologies évoquées comme les cancers. Une difficulté supplémentaire résulte de la multiplicité des voies d'exposition (alimentaire, dermique, aérienne...) et des faibles niveaux de contamination observés qui rendent difficile la quantification de l'exposition de la population. Toutes les analyses bibliographiques conduisent au constat que l'évaluation des expositions est aujourd'hui une source d'erreur ou de confusion dans la majorité des études portant sur les effets des pesticides sur la santé [ORP, 2008].

I.4.2. Effets sur l'environnement

Depuis près de cinquante ans, les pesticides ont été mis en évidence dans tous les milieux : dans les eaux des rivières et des nappes phréatiques, dans l'air, dans les eaux de pluie et dans les sols. Si les pesticides présents dans l'environnement peuvent avoir des impacts sur la santé humaine, ils en ont aussi sur les écosystèmes.

1.4.2.a. Ecotoxicité

L'évaluation des risques liés à l'usage des pesticides pour l'environnement (incluant la faune et la flore sauvage) est très large et vise à s'assurer que lors d'un usage approprié, les produits phytosanitaires n'exercent aucune influence inacceptable pour cette composante [Directive 91/414]. Les effets écotoxiques potentiels sont estimés, comme pour les effets sur l'homme, à partir d'essais de toxicité sur des espèces représentatives des formes de vie terrestres et aquatiques. L'indicateur généralement utilisé est le rapport toxicité/exposition calculé pour les différents groupes d'animaux et de végétaux considérés. Des études plus complexes, se rapprochant des conditions naturelles : études en mésocosmes (modèle à échelle réduite des interactions entre différentes espèces d'un milieu ou d'un ensemble de milieux) ou études de terrain sont fréquemment exigées. Cependant, pour l'instant, il subsiste un déficit très important en terme d'études de terrain qui pourtant sont nécessaires au développement d'outils prédictifs des impacts des pesticides [Aubertot et al., 2005]. De plus, les études écotoxicologiques des pesticides nécessitent de connaître les risques de transferts et de persistance de ces composés dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines, l'air et les sols, ce qui n'est pas correctement maîtrisé aujourd'hui.

1.4.2.b. Impacts

Les pesticides peuvent avoir des effets directs sur les écosystèmes des zones d'application. Ainsi, la fertilité des sols peut être ébranlée à travers la diminution voire la disparition de certaines populations comme celles des lombrics [CPP, 2002]. Par ailleurs, les insecticides sont particulièrement nocifs pour les antagonistes (compétiteurs, prédateurs, parasites) des ravageurs cibles. Or, les arthropodes comme les coccinelles permettent souvent de limiter le recours aux insecticides et il a été clairement montré que les pyréthroïdes affectent ces insectes [Grafton-Cardwell and Gu, 2003]. Le cas des populations d'oiseaux illustre la possibilité d'impacts indirects des pesticides, notamment via la raréfaction de la ressource alimentaire [Aubertot et al., 2005]. Des suivis menés dans des exploitations au Danemark (31 exploitations conduites en système conventionnel et 31 exploitations conduites en système biologique) ont mis en évidence un déclin pour 15 des 35 espèces d'oiseaux communes observées, et ce proportionnellement à la quantité de pesticides utilisés [Mc Laughling and Mineau, 1995].

Une récente étude a montré que les pesticides peuvent altérer les écosystèmes aquatiques et ce, à des niveaux de contamination parfois inférieurs aux seuils de risque

déterminés dans des systèmes artificiels [Schäfer et al., 2007]. Les impacts négatifs peuvent se répercuter tout au long d'une chaîne alimentaire voire la faire disparaître. Ainsi, les propriétés phytotoxiques des pesticides peuvent entraîner la destruction du phytoplancton et briser la chaîne trophique, cette microflore étant essentielle au maintien de la fertilité du milieu [Downing et al., 2008]. Toutefois, il est parfois délicat d'associer la présence de pesticides dans les milieux aquatiques avec des effets car d'autres facteurs peuvent aussi intervenir dans le déclin de certaines populations comme la modification des caractéristiques physiques des habitats [Aubertot et al., 2005].

L'atmosphère est un important vecteur de dissémination des produits phytosanitaires. L'exposition via l'air concerne en principe les résidus secs et humides, ces derniers représentant probablement une voie majeure comparativement aux résidus secs [Unsworth et al., 1999]. Il convient de rappeler ici que les concentrations en pesticides mesurées dans les eaux de pluie peuvent être de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$. En considérant une précipitation de 20 mm d'une pluie à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, la quantité redéposée à l'hectare est de 0,2 g de substance [Unsworth et al., 1999]. A cette dose, des effets directs de ces résidus peuvent se manifester pour les substances les plus toxiques. Par ailleurs, certains pesticides, particulièrement résistants comme les POP, se concentrent dans les régions froides du monde (pôles, zones montagneuses) après avoir subi un transport atmosphérique. Ces composés s'accumulent alors dans l'épaisse couche de graisse indispensable à la survie de la faune autochtone [PNUE, 2005c]. C'est ainsi que l'on trouve parmi les populations de l'Arctique, les niveaux les plus élevés de POP enregistrés. Pourtant, elles se trouvent à des centaines, voire des milliers de kilomètres des endroits où ces pesticides ont été émis [PNUE, 2005c]. Van Straalen and Van Gestel (1999) relèvent un manque d'étude sur l'impact des pesticides, notamment des plus « modernes », sur ce type d'écosystèmes dont la vulnérabilité peut être différente de celle des régions (proches des zones de traitements) habituellement prises en compte dans les procédures d'évaluation du risque.

Généralement, il est difficile d'identifier le ou les produits responsables d'effets néfastes et d'en expliquer le mécanisme. La difficulté réside également dans le fait qu'il faille prendre en compte des milliers d'espèces d'êtres vivants réagissant tous différemment à l'exposition au polluant [CPP, 2002]. De plus, les effets d'interaction entre les différents composants d'une formulation ou la synergie (positive ou négative) possible résultant, par exemple, de traitements successifs effectués sur une même parcelle, ne sont pas pris en compte lors de l'homologation des substances actives [Van der Werf, 1996]. Quant aux

études réalisées, elles visent majoritairement à parer aux effets à court terme, en priorité sur les mammifères, en occultant les effets à plus long terme sur la dynamique des populations environnementales [CPP, 2002]. Finalement, l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur le danger et la nocivité des pesticides, cependant, les avis divergent quant à l'importance de leurs effets sur la santé et l'environnement.

1.5. Conclusion

L'usage des pesticides s'est diversifié et répandu à travers le monde, notamment depuis la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Avec les progrès de la recherche, des centaines de nouvelles molécules ont été mises sur le marché. Néanmoins, les limites de cette lutte chimique, alors peu contrôlée, se sont rapidement manifestées (contamination de l'environnement...). Une législation de plus en plus stricte envers ces composés a donc vu le jour à différents niveaux (international, européen, national). L'homologation des substances actives dépend à présent de l'évaluation de leurs effets sur la santé, les écosystèmes et l'environnement. Toutefois, certains aspects du comportement des pesticides dans l'environnement requièrent encore des investigations comme par exemple la détermination des effets chroniques. De même, une meilleure compréhension est nécessaire pour appréhender les mécanismes de contamination de l'environnement par les pesticides et leur devenir dans les différents compartiments (eau, air, sol). Ceci est particulièrement vrai pour l'atmosphère qui est le milieu le moins documenté. Ainsi, aucun seuil réglementaire en teneur de pesticide dans l'air n'est disponible, les effets par inhalations chroniques sont peu renseignés. Pourtant, il s'avère que l'atmosphère peut être un important vecteur de dissémination des pesticides. Comment ces molécules investissent-elles ce milieu ? Que sait-on de leur devenir dans l'air ? Y sont-elles dégradées ? Autant de questions auxquelles le chapitre suivant tente d'apporter des réponses.

CHAPITRE II

II. LES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE

Les données bibliographiques mentionnent, dès les années 60, la présence de pesticides dans les eaux de pluies dans de nombreuses régions du monde. Depuis, les mesures ont révélé une contamination chronique de l'atmosphère par les produits phytosanitaires. Des traces de substances actives sont détectées dans l'air à proximité des surfaces de traitements mais également dans des zones non cibles. Ces observations ont été conduites pendant et hors périodes d'épandage. Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement général des pesticides dans l'atmosphère (sources, transport et processus d'élimination). Au cours de ce chapitre, nous nous efforcerons à mettre en évidence la motivation pour étudier la réactivité hétérogène des pesticides dans l'air.

II.1. Contamination de l'environnement

Dès leurs applications, les pesticides se distribuent dans les différents compartiments de l'environnement (sols des zones de traitement, sous-sols, eaux souterraines, eaux de surface...) [Marlière, 2000]. Ils gagnent l'atmosphère par dérive au moment des épandages et par volatilisation après application. Il existe des mécanismes de dégradations chimiques et microbiologiques qui produisent des métabolites de toxicité variable qui à leur tour se dispersent dans l'environnement. Par exemple, le phénamiphos (nématocide organophosphoré) se dégrade dans le sol en sulfoxyde et sulfone qui ont le même pouvoir pesticide que la molécule mère mais avec une demi-vie plus longue (70 jours contre 10 jours) [Ou and Rao, 1986].

Pour l'heure, les données disponibles sur la contamination des sols par les pesticides, notamment en Europe, sont fragmentaires. La contamination des sols à distance, c'est-à-dire, surtout par la voie aérienne ou éventuellement lors de crues, a essentiellement été décrite pour les « anciens » pesticides organochlorés [Galiulin et al., 2002]. Par ailleurs, les résultats d'une étude de l'IFEN (2007) (Institut Français de l'Environnement) en 2005 sur le réseau hydraulique français montrent une dispersion importante des pesticides et une présence généralisée dans les milieux aquatiques. Notons que, dans certaines régions, une part significative de la contamination des eaux peut parfois provenir du dépôt de substances transportées par voie aérienne [Guicherit et al., 1999 ; Blanchoud et al., 2002].

Parallèlement à la contamination des eaux et des sols, les produits phytosanitaires sont largement représentés dans l'atmosphère. Ils sont observés dans les trois phases atmosphériques : gazeuse [Sanusi et al., 1999 ; Foreman et al., 2000 ; Sanusi et al., 2000 ; Waite et al., 2004 ; Peck and Hornbuckle, 2005 ; Scheyer et al., 2005a ; Shen et al., 2005 ; Alegria et al., 2006 ; Li et al., 2006 ; Moreau-Guigon et al., 2007 ; Scheyer et al., 2007a ; Aulagnier et al., 2008 ; Sauret et al., 2008 ; Yao et al., 2008 ; Wong et al., 2009], particulaire [Sanusi et al., 1999 ; Sauret et al., 2000 ; Sanusi et al., 2000 ; Waite et al., 2004 ; Scheyer et al., 2005a ; Alegria et al., 2006 ; Scheyer et al., 2007a ; Sauret et al., 2008 ; Yao et al., 2008] et liquide [Bester et al., 1995 ; Haraguchi et al., 1995 ; Hüskes and Levsen, 1997 ; Coupe et al., 2000 ; Majewski et al., 2000 ; Bossi et al., 2002 ; Sauret-Szczepanski et al., 2006 ; Kumari et al., 2007 ; Scheyer et al., 2007b ; Aulagnier et al., 2008 ; Vogel et al., 2008]. Ils sont retrouvés tout au long de l'année avec des évolutions spatiales (urbain et rural) [Chevreuil et al., 1996 ; Coupe et al., 2000 ; Foreman et al., 2000 ; Majewski et al., 2000 ; Sanusi et al., 2000 ; Scheyer et al., 2007a ; Scheyer et al., 2007b] et temporelles (pendant et hors épandage) [Sauret et al., 2006 ; Scheyer et al., 2007a]. Les concentrations dans les eaux de pluie (quelques ng.L^{-1}) peuvent être localement et ponctuellement relativement importantes, (ordre de grandeur 0,1 à 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$) mais les concentrations dans les brouillards et les gouttelettes de nuage peuvent être encore plus élevées (jusqu'à 2 ordres de grandeurs) [Glotfelty et al., 1990 ; Millet et al., 1997 ; Aulagnier et al., 2008 ; Vogel et al., 2008]. Dans les phases gazeuse et particulaire, les concentrations sont variables et sont globalement faibles, de l'ordre de quelques pg.m^{-3} à plusieurs ng.m^{-3} [Yusa et al., 2009]. Ces concentrations sont généralement plus faibles loin des zones d'épandage et sont maximales à proximité immédiate de ces zones, particulièrement pendant les périodes d'application (souvent au printemps et en été) (Cf. **Fig. II.1a et II.1b**). Ainsi, la présence de pesticides dans l'atmosphère dépend de leur utilisation mais aussi d'autres facteurs tels que la distribution

gaz/particules, les phénomènes de dépôts sec et humide, le transport et les processus de dégradations atmosphériques [Peck and Hornbuckle, 2005 ; Yusa et al., 2009]. La présence des pesticides en dehors des périodes d'épandage révèle une contamination chronique ou pollution de fond. Généralement, ce sont les composés utilisés localement qui sont les plus fréquemment détectés. Mais certaines substances actives interdites d'utilisation (localement ou internationalement) sont également observées (Cf. **Fig. II.1c**) [Alegria et al., 2000 ; Foreman et al., 2000 ; Sanusi et al., 2000 ; Qiu et al., 2004 ; Shen et al., 2005 ; Scheyer et al. 2007a ; Yusa et al., 2009].

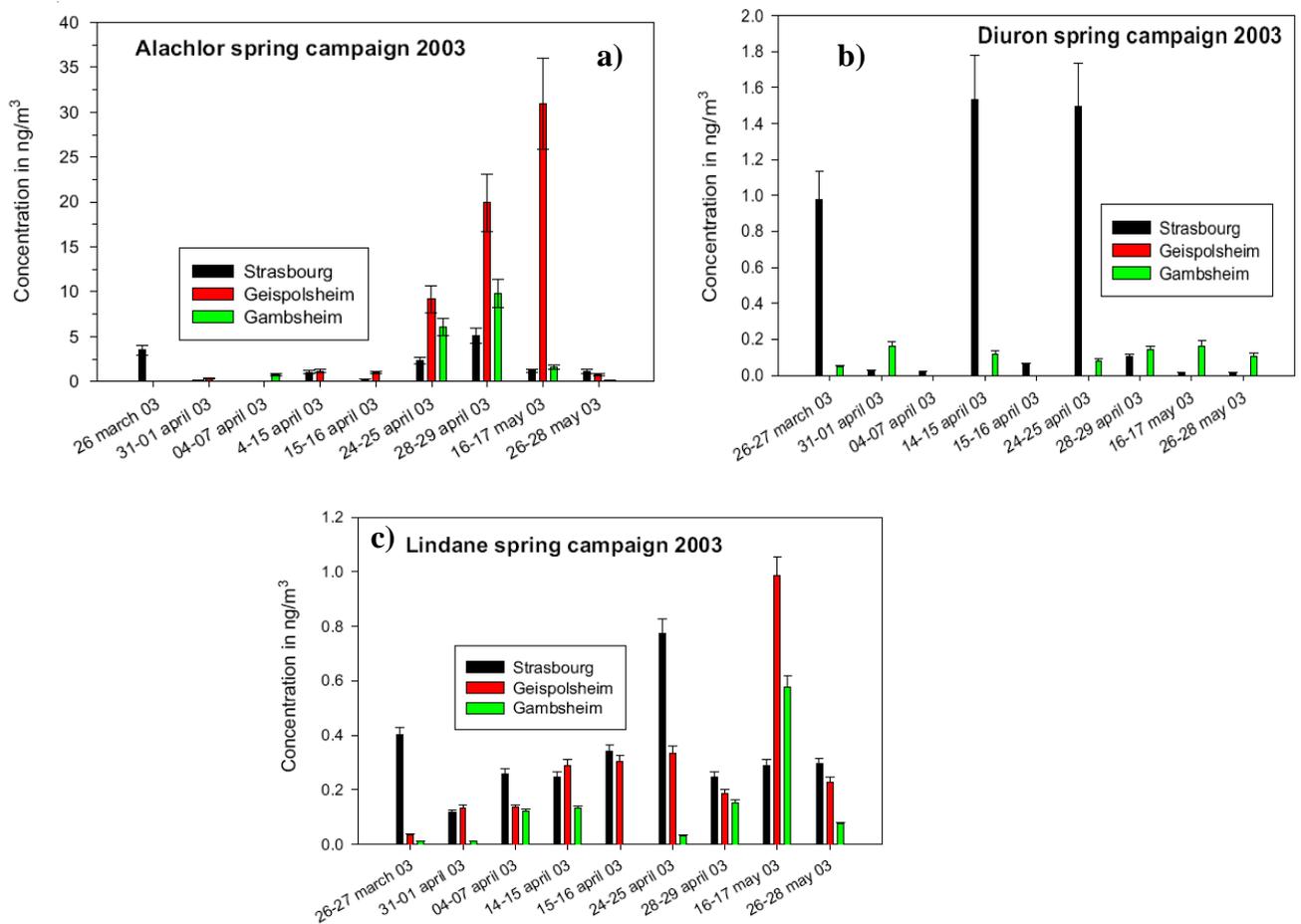


Figure II.1 : Concentrations totales (gaz + particules) sur trois sites (Strasbourg (urbain), Geispolsheim et Gamsheim (zones agricoles)) **a)** de l'alachlore (application agricole), **b)** du diuron (application urbaine), **c)** du lindane (interdit depuis 1998) [Scheyer et al., 2007a].

Ces pesticides détectés dans l'air en-dehors des périodes d'épandage peuvent subir une volatilisation plusieurs années après application (persistance dans le sol) et/ou un transport longue distance à partir de zones d'épandages [Alegria et al., 2000 ; Yusa et al., 2009]. Cependant, il est souvent assez difficile de déterminer avec exactitude leur provenance. Par

ailleurs, la baisse du niveau des concentrations dans l'air des composés organochlorés dans la région des Grands Lacs Nord Américains prouve l'efficacité des mesures d'interdiction à dimension internationale [Guicherit et al., 1999 ; Sun et al., 2006]. Il est important de noter que toutes les molécules ne sont pas recherchées. Ainsi, sur la centaine de composés couramment mesurés et répertoriés par Yusa et al., 2009, seuls 50% sont actuellement homologués en union européenne. De façon générale, peu de données sont disponibles concernant les pesticides les plus actuels. Le décalage entre les recherches effectives et la réalité d'utilisation des pesticides est en partie lié à la mise sur le marché continue de nouvelles molécules et l'adaptation permanente de la législation. D'autre part, concernant le prélèvement atmosphérique, il est très difficile de faire la distinction entre les phases particulaire et gazeuse. Enfin, il n'existe pas de méthodes d'analyse en ligne permettant d'estimer directement et automatiquement les concentrations en pesticides dans l'air ambiant en raison des faibles concentrations (de l'ordre de 0,1 à 10 ng.m⁻³). Les limites de détection peuvent être différentes selon les composés et pour un même composé selon la chaîne analytique mise en oeuvre. Cela ne facilite pas l'interprétation des observations, laquelle est par ailleurs rendue difficile du fait d'une méconnaissance des usages précis des pesticides et de leur comportement dans l'atmosphère [Aubertot et al., 2005].

Notre étude porte sur les produits phytosanitaires dans l'atmosphère, nous allons donc détailler les différents modes de contamination du compartiment aérien.

II.2. Emissions atmosphériques

Les pesticides entrent dans l'atmosphère directement au moment du traitement (dérive) et après application (volatilisation à partir du sol et des plantes, érosion éolienne). La manière d'épandre les pesticides et leur formulation vont influencer le mode de contamination atmosphérique de ces produits : pulvérisation (liquides, poudres...), fumigation (gaz ou liquide), incorporation dans le sol, déposition sur le sol, présence du produit actif dans les semences [Millet, 1999 ; Marlière, 2001 ; Gil and Sinfort, 2005].

II.2.1. Contamination au moment des traitements

Les opérations d'épandages peuvent engendrer des émissions dans l'air très élevées pouvant atteindre 90% dans les cas les plus critiques tels que la fumigation [Aubertot et al., 2005]. Ainsi, au moment de l'application, une fraction des pesticides n'atteint jamais la surface cible (sol, culture) : il s'agit de la dérive des gouttelettes (ou de poudres). Par ce processus, les composés sont immédiatement mis en suspension dans l'atmosphère par le vent [Briand et al., 2002]. On considère généralement que 30 à 50% de composés sont directement perdus dans l'air sous forme de gouttelettes ou de gaz (volatilisation immédiate) [Van Den Berg et al, 1999].

L'importance de la dérive dépend principalement de la méthode d'application (équipement et technique) et des propriétés de la formulation (granulés, suspensions concentrées, poudres mouillables...) [Van Den Berg et al, 1999 ; Gil and Sinfort, 2005]. Toutefois, ce phénomène concerne essentiellement les traitements par pulvérisation dont l'objectif est d'atteindre une distribution uniforme des pesticides sur les cibles. D'une façon générale la dérive est d'autant plus importante que la hauteur de pulvérisation est élevée [Pimentel, 1995 ; Millet, 1999, Van Den Berg et al, 1999]. Ainsi, les traitements aériens (par avions ou hélicoptères) induiraient des transferts dans l'air de 25 à 75% des quantités appliquées [Pimentel, 1995] du fait des turbulences produites par les avions entraînant les aérosols fins hors de la surface cible. Comparativement, les pulvérisations classiques sur un sol nu (avec un flux dirigé vers le bas et à environ 10 cm au dessus du sol) aboutissent à une dérive de l'ordre de 1 à 10% [Van Den Berg et al, 1999]. Parallèlement, il existe des applications multidirectionnelles destinées à traiter les feuilles (cela concerne principalement les vergers et la vigne). Dans ce cas, on constate une dérive six fois plus étendue que pour les traitements aériens [Marlière, 2001].

D'autre part, les gouttelettes, poussières ou poudres pulvérisées contenant les pesticides sont d'autant plus facilement mises en suspension dans l'atmosphère et sédimentent d'autant plus lentement qu'elles sont fines. De plus, leur taille peut décroître, durant le transport aérien (surtout par temps chaud et sec), par volatilisation du diluant (généralement de l'eau), des adjuvants et/ou de la substance active, ce qui augmente le potentiel de transport sur de longues distances de l'aérosol [Marlière, 2001 ; Van Den Berg et al, 1999 ; Briand et al., 2002 ; Sauret, 2002]. Pourtant, les particules ou gouttelettes de petite taille garantissent une meilleure uniformisation du traitement. Il s'agit donc de trouver un compromis entre ces phénomènes antagonistes. L'association de certains adjuvants aux pesticides a des effets

significatifs sur les propriétés physiques des préparations et par voie de conséquence sur le comportement atmosphérique des gouttes émises [Miller and Butler-Ellis, 2000]. Ils peuvent permettre d'augmenter la densité des gouttelettes et donc leur vitesse de dépôt ou encore de stabiliser leur taille en augmentant leur tension superficielle. Avec certaines solutions diluées de polymères, il est possible d'améliorer simultanément les caractéristiques du jet, le dépôt des gouttes et la rétention du produit sur la surface de la plante cible [Mun et al., 1999]. Ces adjuvants prennent finalement une part importante dans la formulation du produit, fraction qui peut atteindre 50% [Krogh et al., 2003].

Le phénomène de volatilisation immédiate est en grande partie contrôlé par les conditions météorologiques régnant lors du traitement. Une température élevée augmente le pourcentage de substances volatilisées. Par ailleurs, le vent, à l'inverse de la pluie, favorise la dérive en quantité, en durée et en distance. [Grass et al., 1994]. Ainsi, le vent est le principal facteur de dérive si bien qu'au Canada, si la vitesse du vent excède 15 km.h^{-1} , l'épandage de pesticides par pulvérisation est interdit [Règlement canadien 04-041, 2004]. La dispersion des produits est également influencée par l'humidité relative, les radiations solaires ainsi que d'autres paramètres micro-météorologiques en relation avec la stabilité atmosphérique tel que le degré de turbulence [Van Den Berg et al, 1999 ; Gil et Sinfort, 2005]. Afin de limiter les pertes par dérive et volatilisation immédiate, il est recommandé d'effectuer les traitements lorsque les températures ambiantes sont fraîches (en début et en fin de journée) [Sauret, 2002].

II.2.2. Contamination après épandage

Une fois les pesticides épandus sur les surfaces à traiter, ils peuvent subir une nouvelle volatilisation ou une érosion éolienne [Glotfelty et al., 1989] qui aboutissent à leur transfert vers l'atmosphère. Ces deux voies de contamination sont d'ampleur variable. Parmi ces deux phénomènes, la volatilisation post-application domine, elle est donc la plus étudiée.

II.2.2.a. Volatilisation post-application

La volatilisation post-application regroupe tous les processus (évaporation, sublimation et désorption) qui mènent au transfert des pesticides de la surface traitée (sols, couvert végétal ou surface aquatique dans le cas d'application en riziculture notamment) vers la phase gazeuse de l'atmosphère après application [Bedos et al. 2002a ; Bedos et al. 2002b].

Cette seconde phase a lieu sur de longues périodes généralement comprises entre plusieurs jours et plusieurs mois. Elle explique en partie la présence de pesticides dans l'atmosphère en dehors des périodes d'épandage. Pour certains produits phytosanitaires, elle est responsable de pertes pouvant atteindre 80 à 90% des pesticides déposés sur les végétaux et le sol [Glotfelty et al., 1984 ; Majewski et al., 1993 ; Marlière, 2001, Bedos et al., 2002b]. Globalement, ces transferts sont très variables en intensité et dépendent de plusieurs paramètres. Quantitativement, les flux de volatilisation se situent entre quelques $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ et $2000 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ selon la dose et le pesticide appliqués [Bedos et al., 2002b]. La vitesse de volatilisation à partir du sol ou des feuilles est en partie contrôlée par la pression de vapeur saturante des pesticides, et dans une moindre mesure par leur solubilité (et donc leur constante de Henry) ainsi que leur coefficient d'absorption (partition eau/sol). Elle est également liée aux conditions de l'environnement [Glotfelty et al., 1984 ; Cherif and Wortham, 1997 ; Guicherit et al., 1999 ; Van Den Berg et al., 1999 ; Bedos et al. 2002a ; Bedos et al. 2002b ; Bedos et al., 2006] : les conditions météorologiques au niveau du sol (ensoleillement, température, humidité relative) et la nature de la surface d'absorption du pesticide (humidité et température du sol, contenu en carbone organique du sol et en lipides des feuilles...).

La volatilisation augmente avec le vent et la température ambiante [Bedos et al., 2002b]. Par exemple, Waymann and Rüdell (1995) ont montré qu'avec une vitesse du vent qui augmente de $0,4$ à $1,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, la volatilisation du lindane à partir du sol passe de 12 à 31%. Le flux de volatilisation montre, pour certains composés, un cycle diurne qui est essentiellement gouverné par le rayonnement solaire, la stabilité atmosphérique et l'humidité du sol [Bedos et al., 2002b]. Généralement, les composés les plus volatils, présentent un pic de volatilisation depuis le sol juste après leur application, puis le flux de volatilisation décroît dans le temps ; d'autres, moins volatils que les précédents, présentent un flux moins élevé au départ mais plus stable dans le temps [Aubertot et al., 2005].

La température du sol et des feuilles influence la volatilisation des pesticides puisque leurs propriétés physico-chimiques sont fonction de la température. Cette dernière favorise la migration des substances actives vers la surface du sol par augmentation de la vitesse de diffusion. De même, le flux de volatilisation tend à croître avec la teneur en eau du sol [Lembrich et al., 1999 ; Bedos et al., 2002b]. Des études menées en chambre de volatilisation ont révélé qu'après 26 jours, 11% du lindane sur sol humide s'est volatilisé contre 0,8% sur sol sec [Cherif and Wortham, 1997]. L'humidité du sol influence l'adsorption des pesticides : effets de compétition entre les molécules d'eau et la matière active pour les sites d'adsorption des colloïdes du sol. Plus la teneur en eau est élevée, plus la proportion de pesticides non

adsorbés est importante et donc plus les transferts du sol vers l'atmosphère sont conséquents [Bedos et al, 2002b]. De plus, les sites d'adsorption peuvent aussi être inaccessibles pour les composés peu solubles à cause de la présence possible d'un film d'eau autour des particules du sol. Toutefois, tous les pesticides ne réagissent pas de la même façon à ce facteur en raison de la variabilité de leurs propriétés physico-chimiques.

La présence de matière organique ou d'argile dans le sol permet de piéger les molécules actives peu polaires ou non-ioniques ce qui limite leur volatilisation [Lembrich et al., 1999 ; Spark and Swift, 2002]. D'autres facteurs comme le pH du sol ou sa composition ionique peuvent intervenir sur l'adsorption [Scheyer, 2004]. En fait, selon la nature de leurs liaisons plus ou moins irréversibles avec certains éléments du sol (matières organiques, argiles, oxydes...), les matières actives peuvent être particulièrement persistantes. Ces fortes interactions peuvent les protéger d'actions telles que la dégradation, la volatilisation, le ruissellement et même de l'extraction par les plantes [Barriuso et al., 2008].

La volatilisation depuis une surface aqueuse est un cas particulier qui concerne surtout les rizières et les fossés contaminés. Elle constitue une voie de dissipation majeure des pesticides peu solubles appliqués en surface [Maguire, 1991]. Par ailleurs, des études ont montré que la volatilisation à partir des feuilles était plus intense et rapide qu'à partir du sol [Rüdel, 1997 ; Van Den Berg et al., 1999 ; Bedos et al., 2002b]. Ce phénomène peut s'expliquer par la meilleure circulation de l'air entre les feuilles favorisant l'entraînement des produits, mais aussi par l'adsorption moins forte sur les feuilles que sur un sol [Rüdel, 1997 ; Bedos et al, 2002b].

Certaines pratiques agricoles permettent de limiter le processus de volatilisation : l'amendement de substances humique (piégeage des matières actives) [Guicherit et al., 1999], le labourage [Wienhold and Gish, 1994] ou encore l'incorporation en profondeur des pesticides au moment ou immédiatement après application (Cf. *Tab. II.1*).

Composé	Type d'application	Perte par volatilisation		Références
		(%)	(jours)	
Alachlore	En surface	19	21	Glotfelty et al., 1989
Triallate	Surface	74	5	Majewski et al, 1993
	Incorporé	15	30	Grover et al., 1988
Trifluraline	En surface	90	2,5-7	Glotfelty et al., 1984
		54	5	Majewski et al, 1993
	Incorporé	20	30	Grover et al., 1988

Tableau II.1 : Pertes par volatilisation de différents produits phytosanitaires après application ou incorporation dans une surface

II.2.2.b. Erosion éolienne

L'érosion éolienne est la mise en suspension dans l'air par le vent des particules fines du sol traité sur lesquels sont adsorbés des pesticides ou encore de granulés et de poudres appliqués à sec. Cependant, ni son importance, ni les facteurs le gouvernant ne sont connus avec précision [Van Den Berg et al., 1999]. D'après certains auteurs, ce mécanisme aurait une importance modérée par rapport au phénomène de volatilisation (<1% pour l'atrazine et la simazine) [Glotfelty et al., 1989].

L'entraînement par le vent dépend de l'humidité contenue dans le sol mais aussi de différents facteurs climatiques (vitesse horizontale du vent), géographiques (nature du sol, localisation), agricoles (nature du couvert végétal, matériel et méthode utilisés) [Loki et al., 2005]. Elle est ainsi favorisée par des vents forts, une pauvre couverture végétale ou encore un sol fragilisé suite à l'utilisation d'engins lourds. Il existe trois modes différents d'entraînement des particules (Cf. **Annexe II**).

II.3. Les phases atmosphériques

Selon leurs propriétés physico-chimiques et les conditions climatiques, les produits phytosanitaires se répartissent entre les trois phases atmosphériques : gazeuse, particulaire et aqueuse [Millet et al., 1997 ; Briand et al., 2002 ; Sanusi et al., 1999 ; Asman et al., 2005 ; Sauret, 2002 ; Sauret et al., 2008]. Les processus de transport et d'élimination des pesticides de l'atmosphère dépendent de leur répartition entre ces différentes phases. Par conséquent, pour mieux appréhender le devenir environnemental de ces substances, il est essentiel de connaître leur répartition dans l'atmosphère.

II.3.1. Répartition gaz/particule

En se volatilissant, les pesticides entrent dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Globalement, les composés dont la pression de vapeur est supérieure à $2 \cdot 10^{-4}$ Pa resteront préférentiellement dans cette phase [Junge, 1977]. Par contre, les substances les moins volatiles ($P < 10^{-5}$ Pa à 20°C [Unsworth et al., 1999]) peuvent s'adsorber à la surface de particules et intégrer la phase particulaire de l'atmosphère [Bidleman, 1988].

L'équilibre de répartition entre gaz et particules est généralement décrit par un coefficient K_p défini comme suit :

$$(E1) \quad K_p = \frac{[P]}{[G] \times [TSP]}$$

où K_p ($\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$) est le coefficient de répartition gaz/particules à l'équilibre, $[G]$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) et $[P]$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) sont respectivement les concentrations des substances actives en phase gazeuse et particulaire et $[TSP]$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) est la concentration totale de particules en suspension [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000].

Actuellement, la distribution entre phases particulaire et gazeuse est souvent estimée par modélisation :

☞ **Modèle théorique de Junge-Pankow** : il s'agit du premier modèle théorique de répartition qui a été développé en considérant que l'équilibre de sorption entre la phase gazeuse et les particules en suspension est rapidement atteint dans l'atmosphère [Junge, 1977].

☞ **Modèle empirique de Langmuir** : le modèle de sorption linéaire de Langmuir peut être utilisé en supposant que la répartition gaz/particule met essentiellement en jeu des phénomènes d'adsorption physique sur la phase particulaire [Yamasaki et al., 1982].

Cependant, ces modèles, essentiellement basés sur la pression de vapeur saturante et la température, ne suffisent pas à entièrement expliquer la répartition observée. Ils sont, par exemple, dans l'impossibilité de prendre en compte l'humidité relative (H_R) dont certains auteurs supposent qu'elle joue un rôle sur le partage des polluants organiques atmosphériques [Pankow et al., 1993 ; Sanusi et al., 1999 ; Van Pul et al., 1999 ; Sauret et al., 2008]. Par exemple, Sanusi et al. (1999) ont observé que la présence des pesticides polaires dans la phase gazeuse augmente avec H_R . Il existerait donc un mécanisme de compétition pour l'adsorption sur les sites polaires des particules entre les molécules d'eau et les pesticides polaires (lindane, atrazine...) qui est en faveur de l'eau lorsque le taux d'humidité augmente. Une récente étude a montré que pour les composés très solubles, la température ambiante était le facteur dominant dans la répartition, pour d'autres, moins solubles, c'est l'humidité relative qui est le paramètre le plus influant. Enfin, pour les composés polaires (la majorité des pesticides), il y a un impact significatif de la fraction de matière organique contenue dans l'aérosol atmosphérique [Sauret et al., 2008].

En dépit du grand nombre d'études qui ont été conduites sur ce sujet, les modèles et les mesures ne donnent probablement pas la vraie valeur de la distribution gaz/particules. Effectivement, la distribution déterminée expérimentalement par échantillonnage sur filtres

pour collecter les particules est sujette à de nombreux artefacts (blow-off et blow-on) [Sanusi et al., 1999 ; Van Pul et al., 1999]. De plus, la valeur des pressions de vapeur saturante n'est pas toujours connue avec exactitude. Enfin, très peu d'informations sont disponibles sur la nature et la distribution en taille des particules sur lesquelles s'adsorbent les pesticides. On suppose que les composés s'adsorbent majoritairement sur de petits aérosols car la surface disponible est plus grande [Van Pul et al., 1999 ; Marlière, 2001].

II.3.2. Intégration dans la phase liquide atmosphérique

Les pesticides entrent dans la phase aqueuse atmosphérique au moment de l'épandage par la mise en suspension des gouttelettes de pulvérisation et leur entraînement par le vent. Un processus nommé « rain-out » fait intervenir deux autres mécanismes dans une période post-application [Sauret, 2002] :

- ☞ l'échange de composés entre la phase gazeuse et les gouttelettes d'eau en suspension (nuages, brouillards...) ;
- ☞ la condensation de vapeur d'eau autour de particules présentant des pesticides à leur surface.

L'équilibre entre les phases liquide et gazeuse atmosphériques est régi par la loi de Henry, mais la présence de particules en suspension peut perturber cet équilibre. Des pesticides particuliers associés à la fraction insoluble des aérosols peuvent être présents dans les gouttes et donc modifier l'équilibre gaz/liquide [Sauret, 2002]. Ainsi, la concentration de pesticides dans la phase aqueuse peut parfois être plus élevée que ce que prévoit la loi de Henry.

II.4. Transport

Le potentiel de transport atmosphérique des pesticides prend en compte [Van Pul et al., 1999 ; Aubertot et al., 2005] :

- ☞ Les facteurs météorologiques : des modèles météorologiques de transport à diverses échelles peuvent être établis pour tout composé chimique, mais ils requièrent une bonne connaissance des émissions ;

☉ les processus (physiques et chimiques) d'élimination de l'atmosphère : ceux-ci sont en général spécifiques du composé considéré et leur importance relative dépend majoritairement de la distribution entre phases.

En considérant ces deux facteurs, les temps de séjour des pesticides dans l'air peuvent être déterminés, ils vont ainsi conduire à des transports sur des distances plus ou moins longues. Deux échelles de dispersion peuvent être considérées : à courte distance (échelle locale, < 1 km) et à moyenne et longue distances car les processus mis en jeu sont différents [Van Jaarsveld and Van Pul, 1999]. A courte distance, l'échelle de temps est de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes. A cette échelle, la dégradation atmosphérique peut être négligée. A longue distance (> 1000 km), l'échelle de temps est alors plutôt de l'ordre de quelques jours ou plus, nécessitant alors de prendre en compte la réactivité du composé dans l'atmosphère. A titre d'exemple, un composé gazeux ayant un temps de séjour dans l'air de 24h avec une vitesse de vent moyenne de 5 m.s^{-1} peut être transporté sur environ 400 km [Van Pul et al., 1998]. Notons, enfin, qu'en plus du transport horizontal, les polluants subissent des mouvements verticaux largement contrôlés par la stratification thermique de la troposphère.

L'atmosphère est le principal vecteur de dissémination de produits organiques semi-volatils comme les pesticides [Bidleman, 1988 ; Guicherit et al, 1999]. Des concentrations élevées en pesticides ont été mesurées dans l'air et les eaux de surface de certaines régions reculées [Donald et al, 1998]. A titre d'exemple, de l'endosulfan a été retrouvé dans une région montagneuse de Crête où, pourtant, il n'a jamais été employé. Associé à des particules minérales, il a été transporté via l'atmosphère suite à des épisodes de tempête de poussières en Afrique [Balayiannis et al., 2008]. Effectivement, l'endosulfan peut fortement se lier aux particules de sol et de poussière [Kumar and Ligy, 2006]. D'autre part, Asman et al. (2005) ont pu récemment observer dans les eaux de pluie au Danemark un certain nombre de composés interdits dans ce pays mais autorisés dans d'autres pays européens, indiquant ainsi une contribution significative du transport atmosphérique dans la contamination locale.

De manière générale, les pesticides entrent dans l'atmosphère dans les régions chaudes ou tempérées, sont transportés dans l'atmosphère et se condensent dans les régions froides [Larsson et al., 1990 ; Guicherit et al, 1999 ; Van Pul et al., 1999] polaires [Beyer et al., 2003 ; Wania, 2003] et de hautes montagnes [Blais et al., 1998 ; Carrera et al., 2002 ; Li et al, 2006 ; Wang et al., 2008]. Des mesures ont mis en évidence la présence de pesticides chlorés dans les régions polaires Arctique (HCH, HCB, DDT, chlordane, dieldrine...) [Hung et al.,

2005 ; Su et al., 2008] et Antarctique (DDT, HCH, HCB) [Kallenborn et al., 1998 ; Dickhut et al., 2005] à des milliers de kilomètres de leur lieu d'émission.

Un cas concret de transport atmosphérique longue distance de pesticides est présenté par Genualdi et al. (2009). Ces auteurs ont mis en évidence un transport trans-pacifique de la dieldrine et du α -HCH (interdits d'utilisation aux Etats-Unis depuis 1987 et 1974 respectivement) (Cf. **Fig. II.2**). Ils ont démontré que ces insecticides se sont volatilisés (à partir du sol et de la végétation) en Sibérie pendant d'importants événements de feux de biomasse durant l'été 2003 et ont été transportés par la masse d'air concernée jusqu'au nord-ouest des Etats-Unis où ils ont été détectés (prélèvements au niveau de deux sites isolés : MPO (Mary's Peak Observatory) et CPO (Cheeka Peak Observatory) , Cf. **Fig. II.2**).

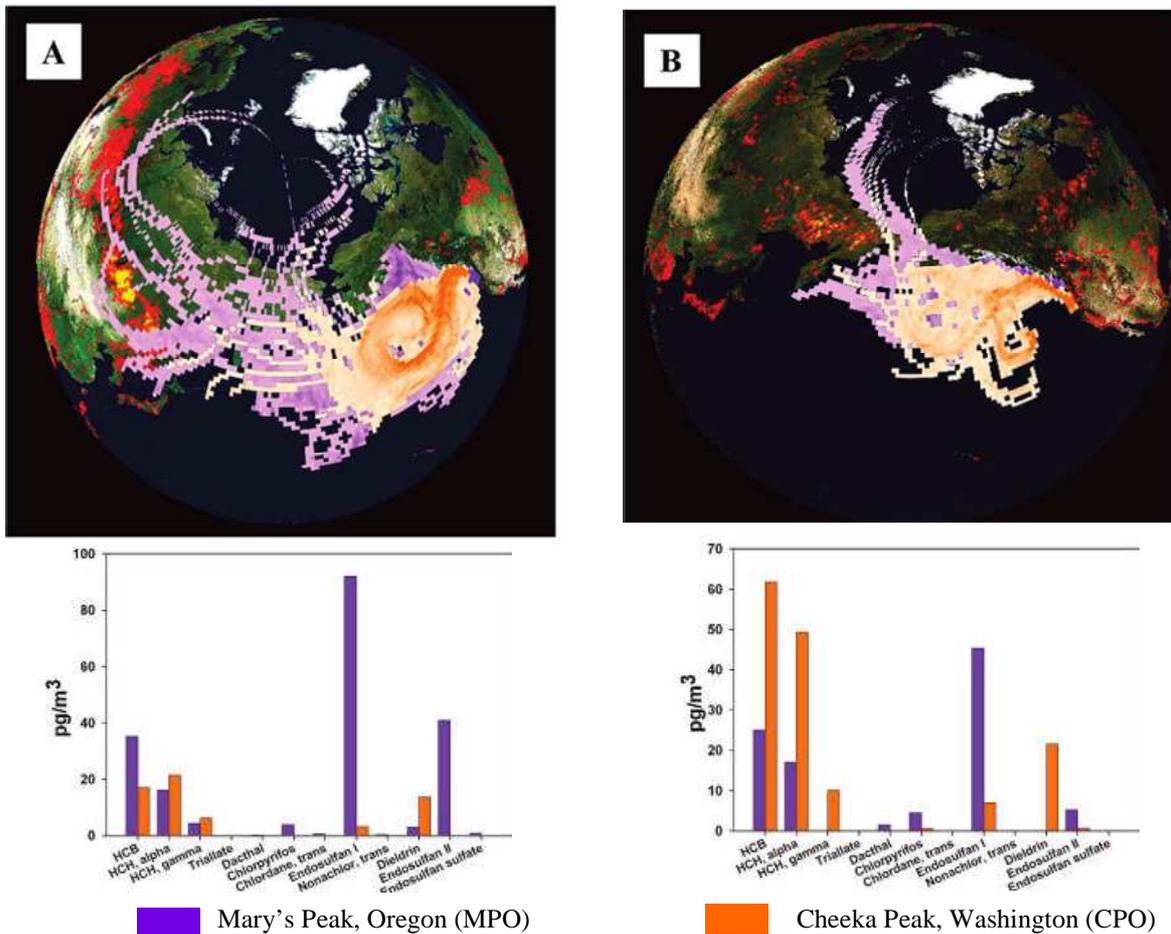
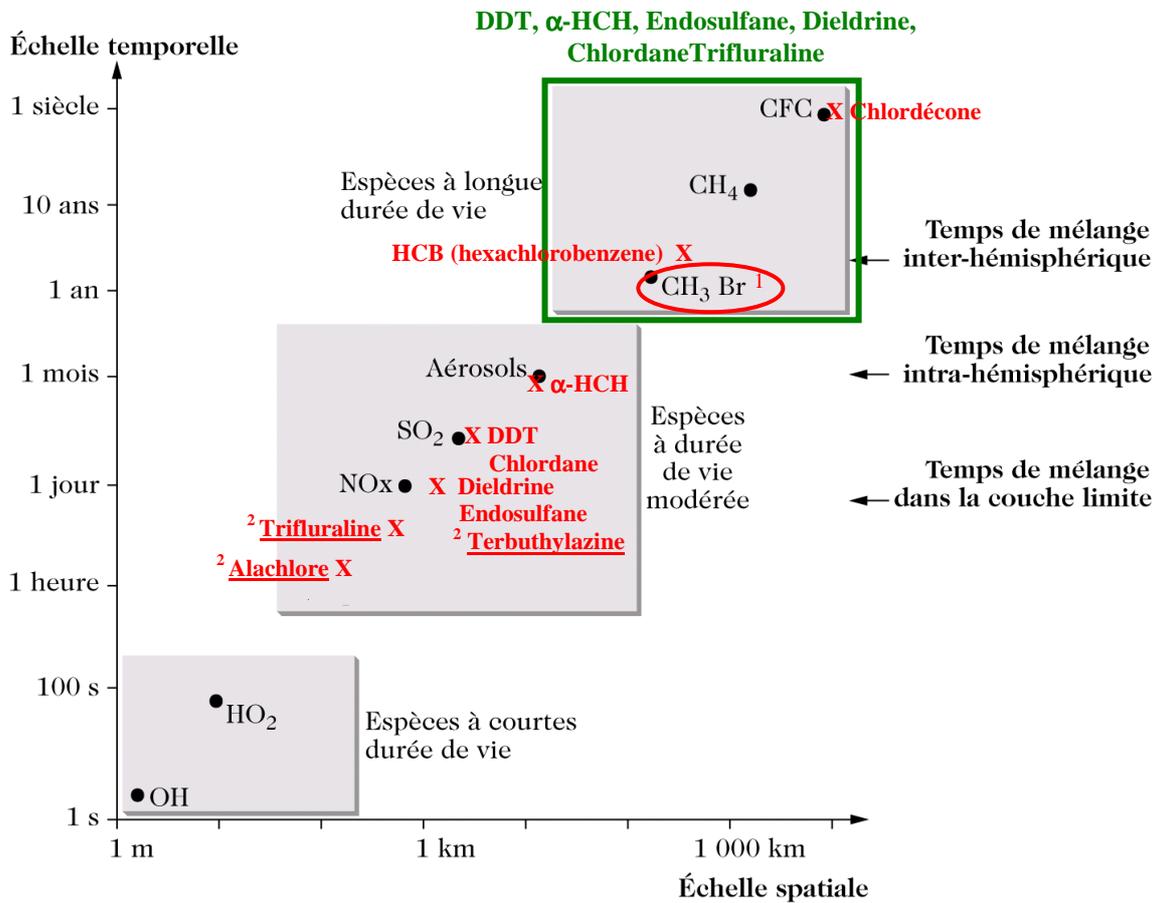


Figure II.2 : En haut : Images de foyers de feux pris par MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) avec superposition des rétro-trajectoires de masse d'air. **En bas** : Concentrations en pesticides ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$) échantillonnés sur deux sites reculés d'Amérique du Nord-Ouest (MPO et CPO) **a)** le 2 juin 2003 et **b)** le 4 août 2003 [Genualdi et al. (2009)].

D'après ces travaux, la dieldrine a parcouru plus de 6000 km entre sa source d'émission dans l'atmosphère et le lieu de détection. Néanmoins, cela paraît incompatible avec son temps de vie estimé d'environ 2 jours (Cf. **Fig. II.3**). Cette substance active est également souvent retrouvée en Arctique, de même que le α -HCH (27 j), le DDT (5 j), l'endosulfane I (2 j), le HCB (2,5 ans) ou encore le chlordane (3 j) [Hung et al., 2005 ; Su et al., 2008]. Pourtant, en se basant sur la réactivité homogène gazeuse par rapport aux radicaux hydroxyles (Cf. section II.5.3), tous (excepté le HCB) devraient être dégradés rapidement dans l'atmosphère (Cf. **Fig. II.3**). Finalement, la **figure II.3** permet d'illustrer de façon schématique l'incohérence parfois observée entre les estimations de temps vie (en rouge) et les mesures de terrain (en vert). Cette même constatation a été faite par Scheringer et al. (2004) dans leurs travaux de modélisation. En effet, ces auteurs ont tenté de simuler le transport atmosphérique sur de longue distance de ces pesticides en se basant sur les données obtenues par les relations de structure-réactivité (SAR) (Cf. section II.5.2.b), sans parvenir à une adéquation avec les observations de terrain.

Par ailleurs, la **figure II.3** présente quelques pesticides dont les durées de vie sont estimées longues : le chlordécone, le HCB et le CH_3Br . Les trois pesticides étudiés présentent des durées de vie atmosphériques faibles : alachlore 4 h, terbuthylazine 1,6 j et trifluraline 8 h. Selon certaines études de terrains, des transports locaux et/ou régionaux ont été mis en évidence [Foreman et al., 2000 ; Sanusi et al., 2000 ; Asman et al., 2005 ; Peck and Hornbuckle, 2005, Primbs et al., 2008]. Cependant, ces substances actives sont rarement recherchées dans les zones de prélèvement isolées, il est donc difficile d'estimer leur potentiel de transport longue distance, excepté pour la trifluraline. En effet, des traces de ce composé ont déjà été observées en Arctique (concentrations proche de la limite de détection) [Hung et al., 2005 ; Su et al., 2008], un transport sur de grandes distances peut donc être envisagé.



En rouge : estimations des temps de vie de quelques pesticides d'après les données de AOPwin v.1.92 (basé sur la SAR), effectuées pour : $[OH] = 1,5 \cdot 10^6 \text{ molec. cm}^{-3}$ avec 12h d'ensoleillement (Cf. section II.5.2.b et II.5.3).

En vert : estimations des distances parcourues par quelques pesticides selon des études de terrain [Hung et al., 2005 ; Su et al., 2008, Genualdi et al. (2009), Kallenborn et al., 1998 ; Dickhut et al, 2005].

¹ bromure de méthyle : sources naturelles et anthropiques (pesticide)

² pesticides faisant l'objet de travaux dans cette étude

Figure II.3 : Comparaison des temps de vie et des échelles spatiales pour quelques espèces (adapté de Delmas et al., 2005).

Globalement, l'analyse du transport atmosphérique des pesticides reste encore relativement incertaine, notamment compte tenu du manque de connaissances concernant leur potentiel de dégradation et leur répartition entre les différentes phases de l'atmosphère.

II.5. Élimination de l'atmosphère

L'élimination d'un produit phytosanitaire de l'air peut se faire par dépôt ou par transformation (photo)chimique. Soulignons que, comme la vitesse d'élimination varie selon

la phase atmosphérique dans laquelle se trouve le pesticide, l'étude de la répartition de ces composés dans les différents compartiments de l'atmosphère est primordiale.

II.5.1. Dépôts atmosphériques

Les pesticides peuvent se déposer à la surface terrestre par des processus de retombées atmosphériques : les dépôts humides induits par les précipitations (pluie, neige) et les dépôts secs induits par les gaz et particules.

II.5.1.a. Le dépôt sec

Le dépôt sec est le transport des pesticides gazeux et particulaires de l'atmosphère vers une surface en l'absence de précipitation. Les composés peuvent alors intégrer les écosystèmes terrestres et aquatiques en s'adsorbant sur le sol, l'eau ou les plantes [Van Pul et al., 1999].

De nombreux facteurs gouvernent ce dépôt : les propriétés physico-chimiques des substances, la nature de la surface réceptrice et les conditions météorologiques [Van Pul et al., 1999 ; Feigenbrugel, 2005]. Ainsi, les surfaces naturelles comme la végétation du fait de leurs irrégularités favorisent généralement le dépôt par rapport aux surfaces non réactives comme les bâtiments [Sauret, 2002]. La vitesse de dépôt, gouvernée par le niveau de turbulence dans l'atmosphère (en particulier dans la couche près du sol), varie également selon que le composé est en phase gazeuse ou associé à des particules [Van Pul et al., 1998]. En effet, la capture des gaz par la surface est affectée par leur solubilité [Sauret, 2002], celle des particules est liée à des paramètres physiques (taille, densité et forme) [Van Pul et al., 1999]. Enfin, la température influence la distribution entre phases des pesticides et donc indirectement la nature du dépôt sec [Sauret, 2002]. Comme les vitesses de dépôt sont nettement influencées par les conditions météorologiques, elles varient beaucoup selon la période de prélèvement pour un site donné.

Peu d'études ont été menées sur le dépôt sec atmosphérique des pesticides. Généralement, des vitesses standard de dépôt des particules sont utilisées en tenant compte de la distribution en taille et en masse typique : $0,1 \text{ cm.s}^{-1}$ pour des particules inférieures à $1 \mu\text{m}$ [Van Jaarsveld et Van Pul, 1999]. A titre indicatif, une valeur moyenne de $0,34 \text{ cm.s}^{-1}$ a été choisie afin d'estimer le dépôt sec des pesticides organochlorés qui ont permis de calculer des flux compris entre $0,03$ et $4,86 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ [Park et al, 2001]. De manière générale, les flux de

dépôt secs sont très significatifs au voisinage immédiat des champs traités [Aubertot et al., 2005].

II.5.1.b. Le dépôt humide

Les pesticides peuvent également être éliminés par les précipitations. L'importance des dépôts humides dépend de la fréquence et de l'intensité des précipitations mais aussi de la concentration de pesticides gazeux, de la concentration et de la taille des particules contaminées [Van Pul et al., 1999]. Généralement, les concentrations les plus élevées sont relevées en début d'averse en raison du phénomène de rain-out (Cf. Section II.3.2) [Marlière, 2001]. Parallèlement à ce processus, le wash-out permet d'éliminer les polluants atmosphériques par lessivage (pluie ou neige) des substances situées sous les nuages dans les basses couches de la troposphère. Les précipitations se chargent en polluants au fur et à mesure de leur descente par équilibre gaz/liquide ou par entraînement des particules qui sont ainsi rabattues au sol [Sauret, 2002]. Dans un suivi réalisé en 2002, Mast et al. (2003) ont estimé que les apports annuels par les eaux de pluie au niveau du sol dans une aire naturelle protégée atteignaient $45,8 \text{ mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ pour l'atrazine, $14,2 \text{ mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ pour le dacthal et $54,8 \text{ mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ pour le carbaryl.

Néanmoins, les estimations des dépôts humides traitant séparément les gaz et les particules présentent des incertitudes liées à la dissolution possible des particules dans les gouttelettes qui n'est pas prise en compte. Toutefois, le dépôt humide est plus efficace dans l'élimination des particules que pour l'élimination des composés gazeux car, dans ce cas, seuls les composés possédant de fortes constantes de Henry seront bien éliminés de l'atmosphère [Sauret et al., 2008].

Généralement, on suppose qu'à courte distance, les dépôts humides ne sont pas prédominants (les applications ayant a priori lieu en dehors d'épisodes pluvieux), et que seuls les dépôts secs sont à considérer. Par contre, à longue distance, les deux voies de dépôt (humide et sec) interviennent [Aubertot et al., 2005]. Finalement, après dépôt, les produits phytosanitaires peuvent se revolatiliser ou être remis en suspension (particules) et être transportés plus loin via l'atmosphère. Ce phénomène d'alternance volatilisation/dépôt, appelé l'effet sauterelle, dirige les composés vers les régions froides du globe et peut conduire à une dispersion globale de ces substances [Van Pul et al., 1999].

II.5.2. Dégradation atmosphérique

La transformation atmosphérique des pesticides sous l'effet de la lumière, d'agents oxydants et/ou des radicaux sont une voie d'élimination efficace des pesticides. Ces réactions peuvent avoir lieu dans les trois phases atmosphériques et aboutissent à l'apparition de produits de dégradation [Atkinson et al., 1999].

II.5.2.a. La photolyse directe

La photolyse atmosphérique dépend de la capacité d'un composé à absorber directement le rayonnement solaire. Dans la troposphère, les longueurs d'onde disponibles sont supérieures ou égales à 290 nm. Les molécules concernées sont généralement celles qui possèdent des insaturations ou des hétéroatomes [Atkinson et al., 1999].

L'absorption de la lumière par un composé est définie par la loi de Beer-Lambert :

$$(E2) \quad \ln \frac{I_0}{I} = \sigma \cdot [A] \cdot l$$

où I_0 est l'intensité du rayonnement incident, I est l'intensité de la lumière transmise, σ est la section efficace d'absorption ($\text{cm}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$), $[A]$ est la concentration du composé ($\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3}$) et l est la longueur du chemin parcouru (cm). Le rendement quantique, ϕ , est défini comme suit :

$$\phi = \text{nombre de molécules transformées} / \text{nombre de photons adsorbés}$$

Dans les conditions troposphériques, $\phi \leq 1$. La section efficace σ et le rendement quantique ϕ sont généralement fonction de la longueur d'onde. Pour une réaction de photolyse [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000] :



la fréquence de photolyse, J , est donnée par :

$$(E3) \quad J = \int_{290}^{800} I_{\lambda} \sigma_{\lambda} \phi_{\lambda} d\lambda \quad (\text{s}^{-1})$$

où I_{λ} est le flux de photon pour la longueur d'onde λ . σ_{λ} et ϕ_{λ} sont respectivement la section efficace d'absorption et le rendement quantique pour la longueur d'onde λ .

Le flux de photon solaire est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre ou calculé avec précision en fonction du moment de la journée, de la saison et de la latitude [Atkinson et al., 1999]. Par contre, la section efficace d'absorption (ou coefficient d'absorption molaire pour les molécules en phase aqueuse) et le rendement quantique doivent être déterminés expérimentalement. Seulement, en raison des faibles pressions de vapeur des pesticides, la

mesure de leur section efficace d'absorption est très difficile [Feigenbrugel, 2005]. Ce paramètre est également indisponible pour des pesticides adsorbés à la surface de particules, ces dernières pouvant le modifier. Enfin, les rendements quantiques ne sont pas non plus disponibles pour les pesticides gazeux et particuliers [Atkinson, 1999].

Par conséquent, la majorité des études de photolyse a été conduite dans la phase aqueuse [Burrows et al., 2002]. Seulement ces résultats ne sont pas transposables aux autres phases atmosphériques et difficilement transposables à la phase aqueuse atmosphérique souvent en raison du domaine de longueur d'onde étudié. Il existe tout de même quelques travaux concernant la phase gazeuse [Woodrow et al., 1978 ; Carter et al., 1996 ; Hebert et al., 2000 ; Le Person et al., 2007] et particulière [Bossan et al., 1995 ; Samsonov, 2007, Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2008]. Néanmoins, les mécanismes de photolyse directe des pesticides dans l'atmosphère sont globalement mal connus. Les très rares études en phase particulière ont mis en évidence une influence de la nature de l'aérosol (minéral, organique) sur les vitesses de dégradation des pesticides [Bossan et al., 1995].

II.5.2.b. La photolyse indirecte ou photooxydation

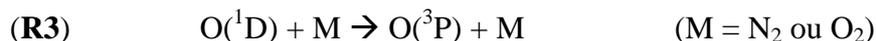
Les phénomènes de dégradation peuvent également s'effectuer par photolyse indirecte. Les principaux oxydants sont le radical hydroxyle (OH) et l'ozone (O₃), ainsi qu'une contribution nocturne du radical NO₃ [Atkinson and Arey, 2003]. Les atomes de chlore peuvent également jouer un rôle dans les zones côtières et marines [Atkinson and Arey, 2003] et l'acide nitrique (HNO₃) dans les zones urbaines [Atkinson 1999].

La présence d'ozone ainsi que de radicaux OH et NO₃ dans la troposphère sont majoritairement la conséquence de réactions photochimiques :

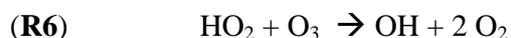
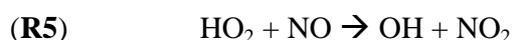
☞ **Ozone** : Une partie (environ 20%) de l'ozone troposphérique provient directement de la stratosphère. Les 80% restant sont formés dans la troposphère par réactions photochimiques entre les COV (composés organiques volatils) et les oxydes d'azote, NO_x (NO + NO₂) en présence de rayonnement solaire [Vingarzan, 2004]. L'ozone troposphérique peut aussi subir une destruction photochimique ou un dépôt sec sur la surface du sol. Au final, les concentrations d'ozone de fond, en valeurs moyennes annuelles pour des latitudes moyennes dans l'Hémisphère Nord, sont comprises entre 25 et 45 ppb [Vingarzan, 2004], mais elles peuvent atteindre 500 ppb dans des zones péri-urbaines très polluées [Finlayson-pitts and Pitts, 2000]. Généralement, les pertes de pesticides gazeux par l'ozone sont faibles. Seuls les composés gazeux possédant une insaturation sont susceptibles de réagir rapidement avec O₃

[Atkinson, 1999]. Néanmoins, la présence d'un atome de chlore sur un des carbones de la double liaison engendre une diminution significative de cette réactivité.

☞ **Radical OH** : La photolyse de l'ozone a lieu dans la troposphère à des longueurs d'onde comprises entre 290-330 nm et produit l'atome O(¹D) (état excité) [Finlayson-pitts and Pitts, 2000]. Cet atome est soit désactivé en O(³P), soit il réagit avec la vapeur d'eau pour former OH :



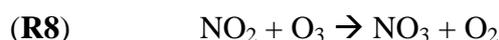
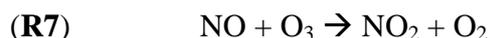
Les réactions suivantes génèrent également des radicaux OH :



Les radicaux hydroperoxydes, HO₂, peuvent provenir de la photolyse d'aldéhydes ou de l'oxydation de COV.

D'autres mécanismes de formation du radical hydroxyle peuvent être importants. Ainsi, dans les zones polluées, la photolyse de l'acide nitreux (HONO) peut être une source significative de radicaux hydroxyles. En raison de sa très grande réactivité, ce radical ne s'accumule pas dans l'atmosphère et la concentration moyenne habituellement admise est de $1 \times 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ [Heard et Pilling, 2003].

☞ **Radical NO₃** : La présence de NO dans la troposphère à partir de sources naturelles et anthropiques conduit à la formation du radical NO₃ [Finlayson-pitts and Pitts, 2000] :



Comme NO₃ est facilement photolysé par la lumière solaire ($\lambda < 670 \text{ nm}$) et peut réagir rapidement avec NO, ses concentrations sont faibles le jour mais peuvent atteindre, en valeur moyenne, $5 \times 10^8 \text{ molec.cm}^{-3}$ [Atkinson, 1999]. Il apparaît que les réactions avec ce radical sont potentiellement des voies importantes de dégradation pour les composés comportant des insaturations ou des atomes de soufre.

Ces dernières années, de nombreuses études sur la (photo)oxydation des pesticides dans l'eau ont été effectuées car il s'agit d'un procédé intéressant susceptible d'éliminer ces polluants lors du traitement des eaux [Burrows et al., 2002]. Toutefois, comme pour la photolyse, ces données sont difficilement transposables à la réactivité atmosphérique en phase aqueuse puisque les conditions, notamment du spectre de longueur d'onde du flux actinique, sont différentes. Quelques données expérimentales existent pour la phase gazeuse

[Feigenbrugel et al., 2006 ; Le Person et al., 2007 ; Munoz et al ; 2008 ; Vera et al., 2008]. Elles sont encore plus rares pour la phase particulaire [Palm et al., 1997 ; Palm et al., 1998 ; Palm et al., 1999 ; Segal-Rosenheimer and Dubowsky, 2007]. Globalement, au niveau atmosphérique, les mécanismes de dégradation sont encore mal connus et les cinétiques sont peu étudiées. De plus, les constantes cinétiques sont souvent surestimées car la température effective dans la troposphère est souvent plus basse que celle utilisée lors des mesures expérimentales [Scheyer, 2004].

De nombreuses déterminations des constantes cinétiques (en phase gazeuse) des COV par rapport aux radicaux hydroxyles ont été effectuées depuis une quarantaine d'années, ce qui a conduit à l'élaboration de procédures semi-empiriques telle que les relations structures réactivité (SAR) [Kwok and Atkinson, 1995]. Vu le manque de données expérimentales pour les pesticides, leurs cinétiques sont souvent estimées à partir de ces SAR. Le principe de ces procédures est la décomposition de la constante de vitesse (k_{OHtot}) d'un composé en une somme de plusieurs k_{OH} correspondant aux différentes fonctions constituant la molécule. Cette approche se base sur quatre voies principales de réactions, supposées additives et mettant en jeu les radicaux hydroxyles :

- ☞ Arrachement d'un atome d'hydrogène sur des liaisons C-H ou O-H : k_1
- ☞ Addition de OH sur les insaturations (C=C et C≡C) : k_2
- ☞ Addition de OH sur les cycles aromatiques : k_3
- ☞ Interaction de OH avec les groupements contenant les atomes de N-, S- et P- : k_4

La constante de vitesse totale k_{OHtot} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) d'une molécule donnée peut donc être exprimée par la somme pondérée des constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 et/ou k_4 .

Toutefois, peu de vérifications expérimentales sont effectuées afin de savoir si ce modèle, initialement constitué pour des molécules simples (alcanes, alcènes...), est applicable à des molécules plurifonctionnelles complexes comme les pesticides. D'ailleurs, Vera et al. (2008) ont obtenu, pour la réaction de l'hymexazol gazeux avec les radicaux hydroxyles, une constante de vitesse expérimentale de $((4,1 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, ce qui est significativement différent de celle qui a été estimée par SAR ($2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). De plus, les auteurs du modèle structure-réactivité (Kwok et Atkinson, 1995) recommandent d'éviter les extrapolations aux composés organiques non inclus dans leur base de données. Il est probable que l'incertitude des estimations augmente avec la complexité de la structure chimique du composé, surtout si la molécule contient des halogènes, du soufre et/ou de l'azote [Atkinson, 1999].

Non seulement la validité des estimations sur la réactivité des pesticides en phase gazeuse n'est pas avérée, mais, en plus, ces constantes de vitesses sont appliquées à la réactivité hétérogène, faute de données disponibles. De plus, il semble que la nature de la particule sur laquelle est adsorbée le pesticide influence significativement la cinétique de dégradation du composé [Bossan et al., 1995]. Il paraît donc essentiel d'effectuer des études expérimentales spécifiques afin de comparer les cinétiques homogènes/hétérogènes et de déterminer l'influence du support.

II.5.2.c. Les produits de dégradation

Comme les matières actives initiales, les produits de dégradation atmosphérique peuvent être toxiques pour la santé humaine et l'environnement. Il est donc important d'identifier ces produits afin d'effectuer leur évaluation toxicologique. Généralement, les produits de dégradation sont moins toxiques que leurs composés parents. Toutefois, certains d'entre eux sont aussi, voir plus toxiques, que la molécule initiale [Lanyi and Dinya, 2005].

Quelques études se sont intéressées à la formation des produits de dégradations de pesticides dans l'atmosphère [Atkinson, 1999]. Les composés identifiés ont fréquemment été observés dans la pluie, la neige et les brouillards. Certains ont également été retrouvés dans les phases gazeuse et particulaire comme la deséthylterbuthylazine provenant de la terbuthylazine [Sauret et al., 2000]. Par ailleurs, il a été montré que l'ozonolyse hétérogène de la cyperméthrine et l'oxydation du dichlorvos en phase gazeuse par les radicaux hydroxyles engendraient la production significative de phosgène, un gaz très toxique (Cl_2CO , gaz de combat) [Feingenbrugel et al., 2006 ; Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007]. Toutefois, la réactivité atmosphérique des pesticides n'étant souvent pas clairement établie, les métabolites ne sont généralement pas identifiés. Dans ces conditions, il est impossible de tirer des généralités sur leur toxicité ou de mesurer leur concentration environnementale [Sinclair et Boxall, 2003]. C'est en étudiant expérimentalement les dégradations atmosphériques (mécanisme et cinétique) que l'on pourra identifier les produits formés et approfondir nos connaissances sur leur devenir environnemental ainsi que sur leur (éco)toxicité éventuelle.

II.5.3. Temps de vie atmosphérique

Afin de prévoir le devenir environnemental des pesticides, il faut tenir compte de leur comportement atmosphérique. Leur dispersion sur une plus ou moins grande échelle va

dépendre de la durée de leur transport, elle-même reliée à la vitesse d'élimination du composé dans l'atmosphère. Il est donc nécessaire de connaître leur temps de vie atmosphérique (τ_{tot}). Ce dernier peut être calculé de la façon suivante [Atkinson et al., 1999, Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]:

$$(E4) \quad \frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{dep}} + \frac{1}{\tau_{chim}}$$

où τ_{dep} et τ_{chim} représentent respectivement le temps de vie par rapport aux processus de dépôt et de réactivité chimique.

Le temps de vie lié aux processus de dépôt peut lui-même être subdivisé en temps de vie induit par les dépôts sec (τ_{sec}) et humide (τ_{hum}):

$$(E5) \quad \frac{1}{\tau_{dep}} = \frac{1}{\tau_{sec}} + \frac{1}{\tau_{hum}}$$

Le temps de vie par rapport à un dépôt est fonction de la constante de vitesse des dépôts sec (k_{sec}) et humide (k_{hum}).

De la même manière, le temps de vie par rapport aux processus chimiques (τ_{chim}) prend en compte toutes les principalement voies de dégradation atmosphériques des pesticides :

$$(E6) \quad \frac{1}{\tau_{chim}} = \frac{1}{\tau_{phot}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}}$$

Le temps de vie d'un composé par rapport à la photolyse (τ_{phot}), est inversement proportionnel à la constante (ou fréquence) de photolyse (J), soit :

$$(E7) \quad \tau_{phot} = \frac{1}{J}$$

Le temps de vie d'un composé (τ_x) par rapport à un oxydant atmosphérique X (O_3 , OH, NO_3 , Cl...) est donné par :

$$(E8) \quad \tau_x = \frac{1}{k_x[X]}$$

où k_x est la constante cinétique de la réaction entre le pesticide et l'oxydant X considéré, [X] est la concentration atmosphérique de l'oxydant X.

Notons qu'il est possible de rencontrer dans la littérature les temps de demi-vie atmosphérique ($\tau_{1/2x}$), c'est-à-dire le temps au bout duquel la concentration initiale du polluant est réduite de moitié.

Les durées de vie atmosphérique des pesticides sont généralement estimées à partir de la procédure SAR prenant uniquement en compte la réactivité en phase gazeuse théorique (Cf. Section II.5.2.b). Cette démarche est effectuée parce que :

- ☞ la voie de dégradation par les radicaux OH est généralement dominante,
- ☞ il existe peu de constantes cinétiques en phase gazeuse (par rapport à OH) obtenues expérimentalement,
- ☞ peu d'informations complémentaires sont disponibles pour ces composés (constantes de vitesse en phase hétérogène, fréquence de photolyse, réactivité par rapport à O₃...).

Cependant, Sheringer et al. (2004) remettent en cause ces estimations de temps de vie en raison de leur incohérence avec les mesures de terrains (Cf. Section II.4). Ils apportent plusieurs explications quant à l'origine de cette inadéquation :

- ☞ **Explication 1** : Les estimations de la réactivité en phase gazeuse sont trop élevées.

Ceci peut être lié au fait que les constantes de vitesse (k_{OH}) sont directement sur-estimées par la procédure SAR. D'autre part, ces constantes devraient être corrigées d'un facteur qui prendrait en compte des paramètres fortement influents : la température et/ou les concentrations en radicaux OH. En effet, ces concentrations sont très variables (latitude, moment du jour) et peuvent être très faibles dans certaines régions. Ainsi, l'incertitude sur les concentrations atmosphériques de OH se répercutera sur l'incertitude des temps de vie qui en sera d'autant plus importante. Par ailleurs, la température est souvent bien plus basse en altitude qu'au niveau du sol. Or, les constantes cinétiques, qu'elles soient estimées ou mesurées, sont fournies habituellement à température ambiante (20-25°C). Les constantes cinétiques utilisées sont donc souvent sur-estimées par rapport aux conditions atmosphériques [Scheyer, 2004].

- ☞ **Explication 2** : Une fraction significative de pesticides est associée à des particules, mais n'est pas prise en compte.

On peut supposer que les constantes de vitesse de cette fraction adsorbée (k_{part}) sont plus faibles que celles en phases gazeuses (k_{OH}). Dans ce cas, la constante de vitesse de dégradation effective dans l'atmosphère (k_{eff}) peut être exprimée par l'équation **E9** :

$$(E9) \quad k_{eff} = (1-\theta) \times k_{OH} + \theta \cdot k_{part}$$

où θ représente la fraction de molécules adsorbées. Cependant le problème sous-jacent réside dans les incertitudes liées à l'estimation de θ et dans la méconnaissance de la réactivité hétérogène des pesticides (donc de k_{part}).

Ces mêmes auteurs désignent d'autres paramètres « oubliés » comme le dépôt océanique, les interactions entre les pesticides et les surfaces de dépôt. De même, une fois déposés, les pesticides peuvent se revolatiliser si les conditions environnementales changent [Van Jaarsveld and Van Pul, 1999], phénomène qui n'est pas non plus pris en compte. Ainsi,

certain auteurs indiquent l'existence d'une incertitude d'un facteur 4 sur l'estimation des durées de vie atmosphérique [Van Pul et al., 1999], mais il est fort probable que ce facteur soit bien supérieur pour certains pesticides (en particulier les moins volatils).

Malgré leur manque de précision, les durées de vie atmosphérique actuellement estimées permettent néanmoins de disposer des ordres de grandeur et de comparer le devenir atmosphérique des différents composés entre eux. Rappelons enfin qu'un composé est susceptible de subir un transport longue distance si son temps de demi-vie est supérieure à 2 jours [Convention de Stockholm, 2001] (Cf. Chap I), encore faut-il disposer d'estimations correctes des durées de vie atmosphériques. Ainsi, l'amélioration de ce paramètre est essentiel et passe impérativement par une meilleure connaissance de la fraction de pesticides associée à des particules, notamment de sa réactivité.

II.6. Conclusion

La *figure II.4* suivante résume les principaux phénomènes pouvant intervenir dans le comportement d'un produit phytosanitaire dans l'atmosphère :

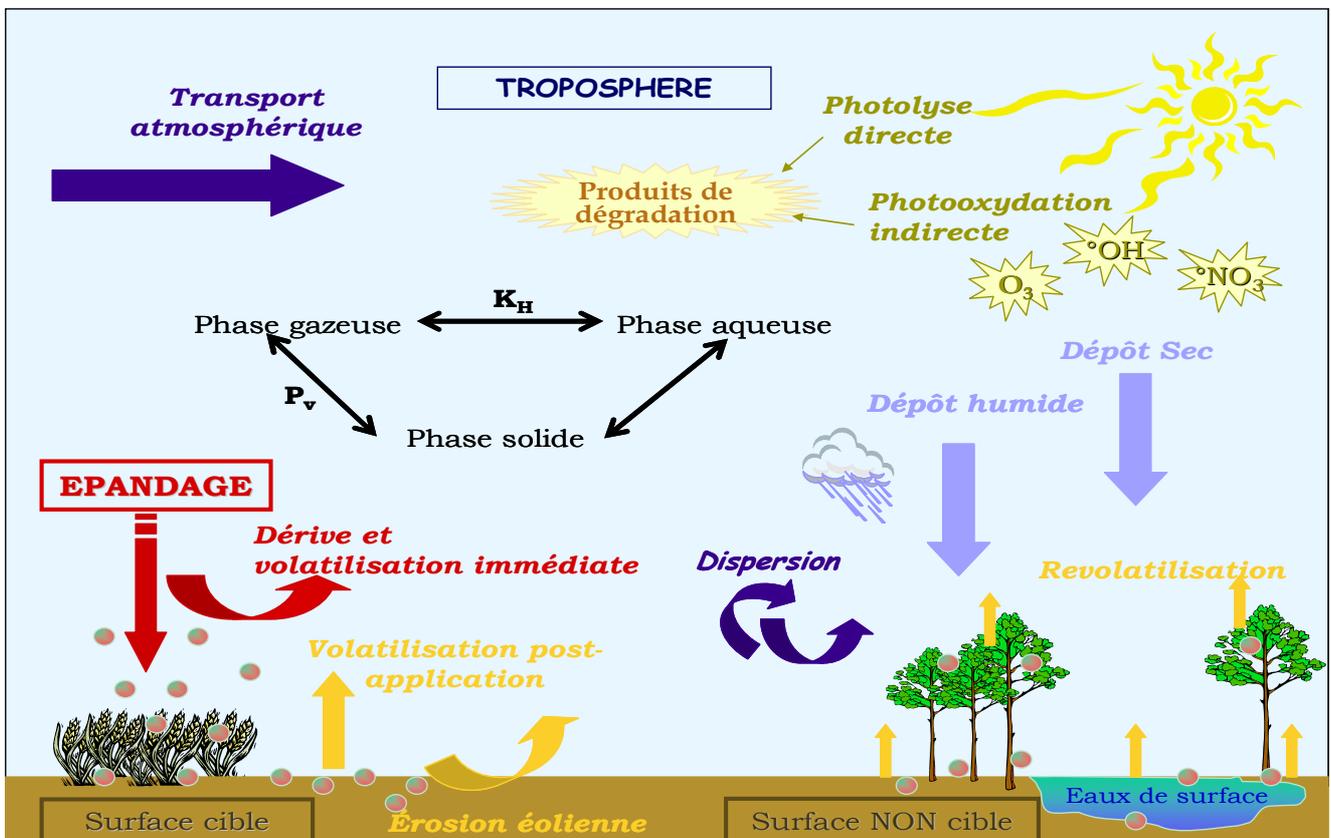


Figure II.4 : Comportement des pesticides dans l'atmosphère

De manière générale, la littérature est pauvre en données sur la dégradation atmosphérique des pesticides et en particulier pour ceux récemment commercialisés. L'utilisation d'estimations théoriques ou d'extrapolations basés uniquement sur leur réactivité en phase gazeuse, aboutit à d'importantes incertitudes. Pourtant, c'est grâce à l'étude des processus d'élimination que les temps de résidence des pesticides dans l'atmosphère sont calculés. Des temps fiables permettraient de mieux prévoir le transport des substances et donc leur dissémination dans l'environnement.

A l'heure actuelle, des modèles de dynamique atmosphérique élaborés pour d'autres polluants atmosphériques (ozone, dioxyde de soufre) sont utilisés pour prévoir la dispersion des pesticides [Van Pul et al., 1999]. Les résultats des simulations pour les pesticides sont entachés d'une importante incertitude qu'il est difficile de quantifier en raison des manques de données, notamment sur les émissions et les processus d'élimination [Van Pul et al., 1999].

Afin d'améliorer notre compréhension du devenir des pesticides dans l'environnement, plusieurs axes de recherches doivent être développés :

- ☞ Les cinétiques de dégradation atmosphérique des produits phytosanitaires dans l'atmosphère sont mal connues et doivent être étudiées en priorité. La dégradation dans les trois phases atmosphériques (gazeuse, liquide et solide) est concernée. On remarque que la réactivité des pesticides en phase particulaire est particulièrement mal documentée (cinétiques de dégradation, produits formés, rôle de la nature de la particule).
- ☞ La répartition des pesticides entre les trois phases atmosphériques et surtout la distribution gaz/particules nécessite encore des mesures pour une meilleure compréhension du phénomène.
- ☞ Des données sur la distribution en taille et sur la nature des particules sur lesquels s'adsorbent les pesticides seraient très utiles pour les études de répartition, de réactivité et de dépôt.
- ☞ Il est nécessaire de détenir plus d'informations pour l'estimation des échanges de flux air/eau, air/sol et air/végétation lors du dépôt sec, notamment sur les concentrations des composés accumulés dans l'eau et le sol.
- ☞ Les processus de volatilisation post-application méritent d'être plus documentés et tout spécialement la volatilisation à partir des plantes qui n'est pas encore bien comprise.
- ☞ Les paramètres physiques influençant le phénomène de dérive doivent être mieux cernés.
- ☞ Il y a très peu d'études sur les produits de dégradation qui pourraient être aussi, voire plus, toxiques que les pesticides parents.

☞ Dans la description des divers processus, l'incertitude sur les propriétés physico-chimiques joue un rôle important. Des paramètres comme la pression de vapeur (équilibre gaz/particule) et la constante de Henry (équilibre gaz/eau) doivent être plus précises et données en fonction d'une gamme de températures plus étendue (actuellement entre 20 et 25°C).

Il existe une large gamme de produits phytosanitaires et la plupart des données disponibles concernent quelques pesticides d'ancienne génération (DDT, Lindane, Atrazine, HCH...) qui sont souvent interdits d'utilisation à l'heure actuelle. Face à l'évolution continue du marché (avancées de la réglementation et de la recherche), les études passées ne sont pas toujours représentatives de l'état actuel de la pollution atmosphérique par les pesticides. Bien que ces connaissances soient utiles pour faire des estimations sur les pesticides les plus récents, de nouvelles études doivent se focaliser sur les nouveaux produits phytosanitaires souvent plus polaires que les anciens.

Parmi toutes les problématiques liées aux pesticides dans l'atmosphère, nous avons choisi d'étudier leur réactivité hétérogène. En effet, de nombreux produits phytosanitaires sont semi-volatils et se trouvent, dans l'atmosphère, associés à des particules. Pourtant, les estimations de leur dégradation atmosphérique ne prennent pas en compte ce facteur, tout simplement parce que seule la réactivité en phase gazeuse est accessible. Ainsi, une meilleure connaissance de la dégradation hétérogène permettrait de mieux appréhender le devenir atmosphérique des produits phytosanitaires en améliorant l'estimation de leur temps de vie. Cette dernière information est un élément très important du dossier d'homologation des substances actives. Par ailleurs, la réactivité hétérogène requière globalement encore beaucoup d'investigation en chimie atmosphérique. Même si celle-ci est étudiée depuis quelques années, notamment sur les HAP, beaucoup d'interrogations demeurent quant au rôle des particules. Ainsi, ce travail rassemble deux problématiques importantes : celle du devenir des pesticides dans l'atmosphère et celle de la réactivité hétérogène atmosphérique.

CHAPITRE III

III. REACTIVITE ATMOSPHERIQUE HETEROGENE

Depuis quelques années, un grand intérêt est porté à la réactivité hétérogène à la surface des particules solides et liquides. Une compréhension de cette chimie est primordiale car celle-ci affecte de nombreux processus atmosphériques [Ravishankara and Longfellow, 1999]. L'exemple le plus célèbre est la réaction hétérogène se déroulant à la surface des nuages polaires stratosphériques et responsable du « trou d'ozone » dans la stratosphère [Crutzen and Arnold, 1986]. Au niveau de la troposphère, Stemmler et al. (2006) ont récemment montré que l'acide nitreux (HONO) produit à la surface de films d'acide humique (photo-induction) joue un rôle majeur dans la chimie de la basse troposphère, notamment en contribuant significativement à la production de radicaux hydroxyles.

III.1. Particules atmosphériques

L'atmosphère contient des particules liquides et/ou solides appelées particules d'aérosols, à raison de 10^8 particules.cm⁻³ [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. Ces particules ont de multiples sources et modes de formation qui induisent des compositions chimiques et des propriétés physiques très variables. En raison du vieillissement des particules pendant leur séjour, ces caractéristiques sont en permanente évolution ce qui rend leurs propriétés particulièrement complexes. On trouvera en **Annexe III** une synthèse bibliographique

détaillée sur les impacts, les sources, les propriétés granulométriques et la chimie des particules d'aérosols atmosphériques

Les particules sont le siège de réactions hétérogènes qui peuvent être une voie d'élimination de réactif gazeux ou une voie de dégradation de substances organiques adsorbés à la surface des particules. Cette réactivité hétérogène peut être compétitive avec la chimie en phase gazeuse homogène, tant sur le plan cinétique que mécanistique. L'aérosol peut être aussi bien un inhibiteur qu'un promoteur d'une réaction. Par exemple, Perraudin et al. (2007) ont montré que les HAP sont plus rapidement dégradés par l'ozone lorsqu'ils sont associés à des particules de silice et de graphite que lorsqu'ils sont présents dans la phase gazeuse. Mais, qu'en est-il pour les pesticides ? Pour pouvoir aborder cette problématique, il nous faut déjà connaître les théories cinétiques utilisées dans l'étude de la réactivité hétérogène.

III.2. Théories cinétiques

Un composé gazeux peut se lier à la surface d'un solide par physisorption ou par chimisorption [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. La physisorption met en jeu des liaisons de type Van der Waals correspondant à de faibles énergies (généralement inférieures à 21 kJ.mole⁻¹). En raison de la faiblesse de ces énergies, le phénomène est réversible. La chimisorption correspond à l'établissement de liaisons covalentes entre la molécule gazeuse et le solide. L'énergie mise en jeu (typiquement entre 420 et 4200 kJ.mole⁻¹) est beaucoup plus élevée que pour la physisorption. Ce type de processus est généralement plus lent que l'adsorption physique et souvent irréversible.

Les cinétiques des réactions hétérogènes peuvent être décrites à l'aide de modèles théoriques dont les plus courants sont présentés ci-dessous.

III.2.1. Mécanismes d'adsorption

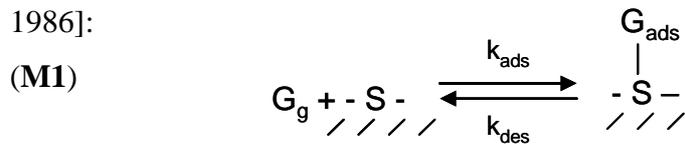
Considérons, dans un premier temps, l'adsorption d'un seul composé à la surface d'une particule. Ce phénomène va dépendre de la disponibilité des sites d'adsorption pour « accueillir » l'espèce chimique considérée, provenant de la phase gazeuse.

III.2.1.a. Isotherme de Langmuir

L'adsorption du gaz est la première étape de la réaction hétérogène. L'isotherme de Langmuir est fréquemment utilisée pour décrire l'équilibre d'adsorption lors de la formation d'une monocouche uniforme à la surface de la particule. Il est basé sur les hypothèses suivantes [Seinfeld and Pandis, 1998]:

- ☞ Tous les sites d'adsorption à la surface sont équivalents.
- ☞ Il n'y a pas d'interaction horizontale entre les molécules adsorbées.
- ☞ L'énergie d'adsorption sur tous les sites est la même.

Ce phénomène peut être décrit selon le mécanisme **M1** [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]:



où G_g et G_{ads} représentent la molécule G, respectivement en phase gazeuse et en phase adsorbée, S le site d'absorption, k_{ads} la constante d'adsorption et k_{des} la constante de désorption. L'isotherme de Langmuir peut être développée en considérant le rapport des vitesses d'adsorption (v_{ads}) et de désorption (v_{des}) du composé G sur la surface. Cet équilibre est décrit par l'équation **R1** :



La vitesse v_{ads} est proportionnelle à la concentration $[G_g]$ (qui d'après la théorie cinétique est proportionnelle au nombre de collisions de G avec la surface) et à la fraction de la surface disponible pour l'adsorption. Si θ_G est la fraction de la surface déjà recouverte par G, la fraction encore disponible pour la réaction est $1-\theta_G$. Alors, la vitesse d'adsorption peut être calculée par l'équation **E1** suivante :

$$(E1) \quad v_{ads} = k_{ads}[G_g](1-\theta_G)$$

De même, la vitesse de désorption (v_{des}) est proportionnelle à la concentration de composés adsorbés à la surface :

$$(E2) \quad v_{des} = k_{des}\theta_G$$

A l'équilibre ($v_{ads} = v_{des}$), en notant $k_{ads}/k_{des} = K_G$, où K_G est la constante d'équilibre (à une température donnée) pour le mécanisme **M1**, on obtient l'isotherme de Langmuir :

$$(E3) \quad \theta_G = \frac{K_G[G_g]}{1 + K_G[G_g]}$$

L'isotherme de Langmuir est l'équation la plus couramment utilisée pour décrire l'adsorption des gaz à la surface de solides. Cependant, d'autres équations ont été proposées comme l'isotherme de Freundlich ou la théorie de BET (Brunauer Emmett et Teller) [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986 ; Seinfeld and Pandis, 1998]. Cette dernière permet notamment d'envisager la formation d'une multicouche d'adsorption. Notons que ces diverses équations décrivent imparfaitement l'adsorption de gaz sur les aérosols atmosphériques, compte tenu des hypothèses nécessaires à leur développement. Néanmoins, l'isotherme de Langmuir présente l'avantage d'être une expression simple de la cinétique de réaction. Cette équation est donc fréquemment utilisée pour les réactions de surfaces en chimie atmosphérique.

L'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour estimer des vitesses de réactions unimoléculaires ayant lieu à la surface de solide. Si une molécule G est rapidement adsorbée à la surface, et y subit une réaction chimique lente, cette dernière sera l'étape cinétiquement limitante [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. Pour une réaction unimoléculaire (**R2**), la concentration des espèces réactives à la surface est proportionnelle à la fraction θ_G de la surface qui est recouverte par G :



où k_R représente la constante de vitesse de la réaction unimoléculaire et **P**, le produit de cette réaction.

La vitesse de la réaction de formation du produit (v_R) peut s'écrire selon l'équation :

$$\text{(E4)} \quad v_R = k_R \theta_G$$

En remplaçant θ_G par sa valeur obtenue dans l'équation **E3**, on obtient :

$$\text{(E5)} \quad v_R = \frac{k_R K_G [G_g]}{1 + K_G [G_g]}$$

Ce type de réaction présente deux comportements extrêmes de l'isotherme de Langmuir :

☞ A basse concentration (concentration de G_g tend vers 0), θ_G est petit et proportionnel à la concentration. La cinétique est du premier ordre par rapport à G_g et s'écrit :

$$\text{(E6)} \quad v_R = k_R K_G [G_g] \quad (\text{Cf. Fig. III.1})$$

☞ A haute concentration, θ_G est approximativement égal à 1, la réaction est d'ordre zéro et s'écrit :

$$\text{(E7)} \quad v_R = k_R \quad (\text{Cf. Fig. III.1})$$

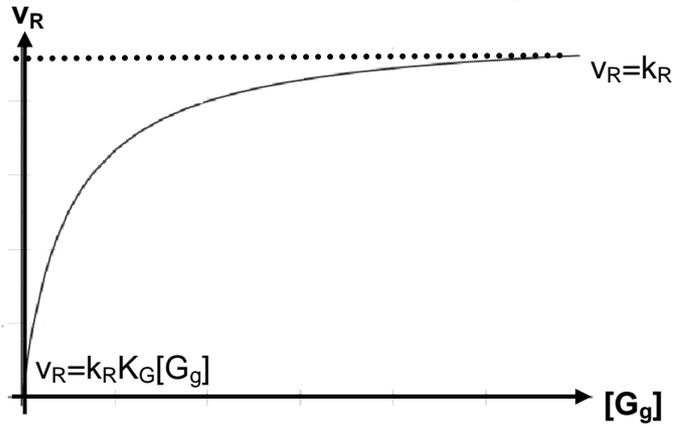


Figure III.1 : Dépendance entre la vitesse de réaction unimoléculaire de surface v_R et la concentration en phase gazeuse $[G_g]$ d'un composé G adsorbé à la surface.

III.2.1.b. Inhibition

Une complication survient pour les réactions de surface lorsqu'une molécule autre que le réactif est adsorbée à la surface. Cela réduit la surface disponible pour la réaction et donc la vitesse de cette dernière. Si la fraction de la surface disponible pour le réactif **G** est θ_G et celle recouverte par l'inhibiteur **I** est θ_I , on obtient :

$$(E8) \quad \theta_G = \frac{K_G [G_g]}{1 + K_G [G_g] + K_I [I_g]}$$

où $[G_g]$ et $[I_g]$ sont les concentrations en phases gazeuse, respectivement de la molécule **G** et de l'inhibiteur **I**. K_G et K_I représentent les constantes d'équilibre, respectivement de **G** et de **I**, telles que $K_G = k_{ads,G}/k_{des,G}$ ($k_{ads,G}$ et $k_{des,G}$, constantes d'adsorption et de désorption de **G**) et $K_I = k_{ads,I}/k_{des,I}$ ($k_{ads,I}$ et $k_{des,I}$, constantes d'adsorption et de désorption de **I**).

La vitesse de réaction de G_{ads} (pour la réaction **R2**) (v_I) est alors :

$$(E9) \quad v_I = k_I \theta_G \quad \text{avec } k_I, \text{ la constante de vitesse.}$$

D'où :

$$(E10) \quad v_I = \frac{k_I K_G [G_g]}{1 + K_G [G_g] + K_I [I_g]}$$

Si la concentration du réactif **G** est faible devant celle de l'inhibiteur de telle sorte que la surface disponible pour le réactif **G** est petite, alors $K_G [G_g] \ll 1 + K_I [I_g]$ et l'équation **E10** peut s'écrire :

$$(E11) \quad v_I = \frac{k_I K_G [G_g]}{1 + K_I [I_g]}$$

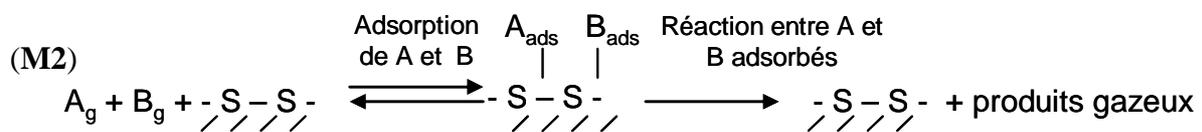
Afin d'illustrer ce mécanisme d'inhibition, on peut citer les travaux de Mogili et al. (2006) qui ont étudié l'adsorption de l'ozone à la surface d'aérosols d'oxyde d'aluminium et de fer. Ils ont montré que le coefficient de piégeage de l'O₃ décroît significativement lorsque l'humidité relative augmente. Les molécules d'eau occupent une partie des sites d'adsorption disponibles et limite donc le piégeage de l'ozone. Des situations plus complexes apparaissent lorsque l'inhibiteur est un produit de réaction. Cela est le cas, par exemple, pour la réaction entre NO₂ gazeux et des sels marins comme NaCl où une couche de NaNO₃ apparaît à la surface des sels en question [Finlayson-Pitts, 2003]. Par conséquent, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction et du recouvrement de la surface avec le produit formé, la réaction ralentit.

III.2.2. Les réactions bimoléculaires

L'isotherme de Langmuir peut également être appliquée pour décrire des vitesses de réactions bi-moléculaires à la surface d'un solide. Ces réactions se divisent en plusieurs catégories selon qu'une ou deux molécules sont adsorbées à la surface.

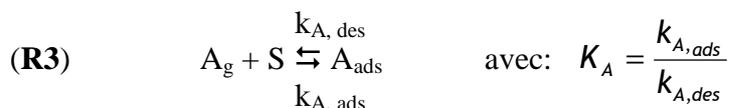
III.2.2.a. Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH)

Dans ce mécanisme, deux molécules gazeuses A et B sont adsorbées à la surface des particules. Si elles sont adsorbées sur des sites adjacents, elles peuvent réagir entre elles. Le(s) produit(s) formé(s) est (sont) désorbé(s) vers la phase gazeuse. Si A et B sont en compétition pour les mêmes sites d'adsorption, alors la réaction peut être représentée par le mécanisme **M2** suivant [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986] :

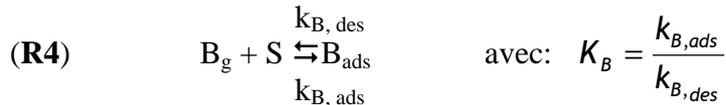


où A_g et B_g représentent les molécules A et B en phase gazeuse, A_{ads} et B_{ads} , les molécules A et B adsorbés, enfin, S , le site d'absorption.

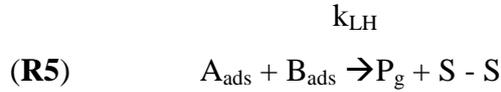
On peut considérer les réactions suivantes :



où $k_{A,ads}$ est la constante d'adsorption, $k_{A,des}$, la constante de désorption et K_A , la constante d'équilibre de la molécule A.



où $k_{B,ads}$ est la constante d'adsorption, $k_{B,des}$, la constante de désorption et K_B , la constante d'équilibre de la molécule B.



où P_g représente le(s) produit(s) de réaction en phase gazeuse et k_{LH} , la constante de vitesse de la réaction de type LH entre A_{ads} et B_{ads} .

Avec le mécanisme de LH, la vitesse de la réaction bi-moléculaire est proportionnelle à la fraction de la surface recouverte par les deux réactifs adsorbés, θ_A et θ_B . D'après l'isotherme de Langmuir, si la vitesse de réaction entre A et B à la surface est beaucoup plus lente que l'accomplissement des équilibres de désorption-adsorption de A et B, alors au moment de la réaction les équilibres seront atteints et on peut écrire :

$$(E12) \quad v_{A,ads} = v_{A,des}$$

$$(E13) \quad v_{B,ads} = v_{B,des}$$

où $v_{A,ads}$, $v_{A,des}$, $v_{B,ads}$ et $v_{B,des}$ sont les vitesses d'adsorption et de désorption de A et de B respectivement.

Si θ_A et θ_B représentent les fractions de la surface déjà recouverte par les molécules A et B, respectivement, la fraction encore disponible pour la réaction est $1-\theta_A-\theta_B$. Les relations d'équilibre de l'équation E13 peuvent alors s'écrire (en reprenant le raisonnement de l'isotherme de Langmuir) :

$$(E14) \quad k_{A,ads}(1-\theta_A-\theta_B)[A_g] = k_{A,des} \theta_A$$

où $[A_g]$ est la concentration de A gazeux.

De même, on peut établir la réaction suivante selon l'équation E14 :

$$(E15) \quad k_{B,ads}(1-\theta_A-\theta_B)[B_g] = k_{B,des} \theta_B$$

où $[B_g]$ est la concentration de B gazeux.

Les fractions θ_A et θ_B sont alors exprimées de la manière suivante :

$$(E16) \quad \theta_A = \frac{K_A [A_g]}{1 + K_A [A_g] + K_B [B_g]}$$

$$(E17) \quad \theta_B = \frac{K_B [B_g]}{1 + K_A [A_g] + K_B [B_g]}$$

La loi de la vitesse (v_{LH}) pour la réaction bimoléculaire entre A et B adsorbés est alors donnée par [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986] :

$$(E18) \quad v_{LH} = k_{LH} \theta_A \theta_B$$

D'où:

$$(E19) \quad v_{LH} = \frac{k_{LH} K_A K_B [A_g] [B_g]}{(1 + K_A [A_g] + K_B [B_g])^2}$$

Si $[A_g]$ est constante et que $[B_g]$ varie, la vitesse augmente dans un premier temps avec $[B_g]$, puis décroît comme le montre la **figure III.2**. La diminution survient à d'importantes concentrations en B gazeux, la molécule B pouvant alors s'adsorber en grandes quantités et par conséquent inhiber l'adsorption de la molécule A en saturant la surface.

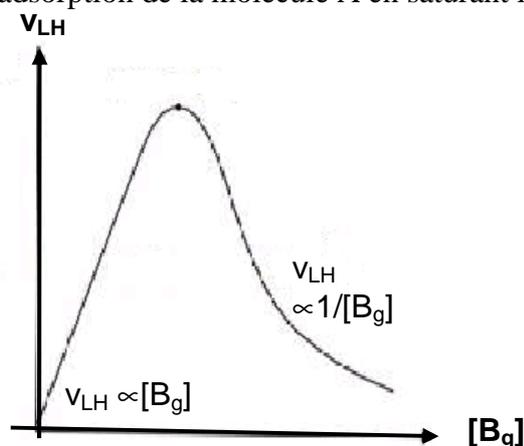


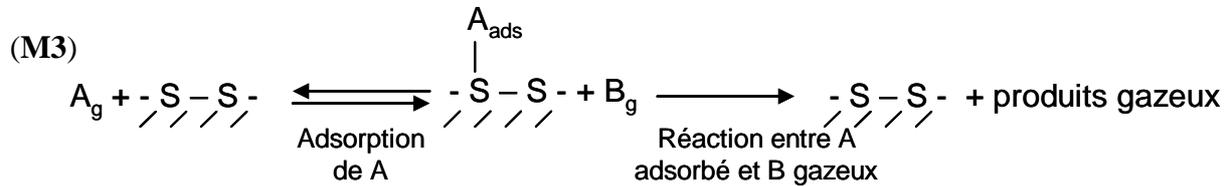
Figure III.2 : Variation de la vitesse de réaction bimoléculaire de surface entre deux espèces adsorbées A et B en fonction de la concentration de B_g selon le mécanisme de LH, lorsque $[A_g]$ est constant et $[B_g]$ variable.

Le mécanisme de LH est couramment utilisé dans l'étude des réactions hétérogènes impliquant l'ozone, et ce, notamment depuis que Pöschl et al. (2001) ont démontré la validité de ce mécanisme pour la réaction du benzo(a)pyrène (BaP) adsorbé sur des particules de suie avec l'ozone en présence de vapeur d'eau. Dans ce cas, les concentrations en ozone gazeux et en BaP correspondraient à $[B_g]$ et $[A_g]$ respectivement. Depuis, Kwamena et al. (2004) ont étudié l'ozonolyse du BaP adsorbé sur des particules de sels et sur des aérosols organiques solides. Les réactions ont montré une cinétique du pseudo-premier ordre par rapport à la dégradation du BaP avec une constante de vitesse qui suit le mécanisme de LH.

III.2.2.b. Le mécanisme de Langmuir-Rideal (LR)

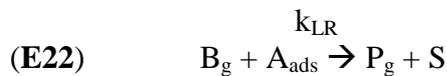
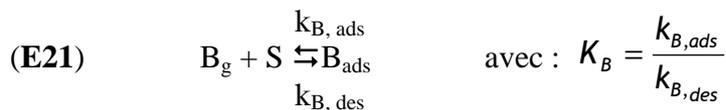
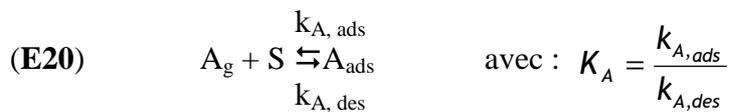
Un deuxième mécanisme, connu sous le nom de Langmuir-Rideal (ou Eley-Rideal), part de l'hypothèse qu'un seul des deux réactifs (A) est adsorbé à la surface avant la réaction. La deuxième molécule B présente en phase gazeuse entre en collision avec le composé

adsorbé A puis réagit. B peut être adsorbée sur la surface, mais ne réagit pas alors avec A. Le(s) produit(s) P de la réaction sont formé(s) en phase gazeuse. Ce mécanisme **M3** peut être représenté de la façon suivante [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986] :



Les différentes notations (S, A_g , A_{ads} , $k_{A,\text{ads}}$, K_A , K_B , P_g ...) utilisées correspondent aux définitions données dans la section II.2.2.a.

On considère les réactions suivantes :



Le mécanisme de LR implique donc une réaction entre une espèce A adsorbée et une molécule B_g en phase gazeuse. La vitesse de réaction est alors donnée par :

$$\text{(E23)} \quad v_{\text{LR}} = k_{\text{LR}} [B_g] \theta_A$$

où k_{LR} est la constante de vitesse de la réaction de type LR entre A_{ads} et B_g .

En prenant en compte que B peut être adsorbé à la surface en plus de A, l'expression de θ_A est donnée par :

$$\text{(E24)} \quad \theta_A = \frac{K_A [A_g]}{1 + K_A [A_g] + K_B [B_g]}$$

On ne peut pas supposer qu'aucune molécule de B ne s'adsorbe à la surface. B est bien en compétition avec A pour les sites de surfaces et cela doit être pris en compte dans l'expression de la vitesse (v_{LR}). La loi de vitesse de la réaction bimoléculaire en surface est alors :

$$\text{(E25)} \quad v_{\text{LR}} = k_{\text{LR}} \theta_A [B_g]$$

D'où :

$$\text{(E26)} \quad v_{\text{LR}} = \frac{k_{\text{LR}} K_A [A_g] [B_g]}{1 + K_A [A_g] + K_B [B_g]}$$

Sur la *figure III.3*, la vitesse v_{LR} est représentée en fonction de $[B_g]$. Pour de faibles concentrations de B_g , la vitesse est contrôlée par $[B_g]$, mais pour des concentrations élevées, $[B_g]$ n'est plus un facteur limitant et la courbe d'évolution de la vitesse de la réaction tend vers une asymptote. En effet, le nombre de collisions des molécules B avec la surface est proportionnel à $[B_g]$. Mais pour des concentrations très importantes de B, le nombre de collisions est suffisamment grand pour ne plus influencer sur la vitesse. C'est alors la disponibilité de A adsorbé à la surface qui devient le facteur limitant. Notons que l'évolution des vitesses de réaction par rapport à $[A_g]$ et $[B_g]$ permet de distinguer les deux mécanismes présentés, LH et LR.

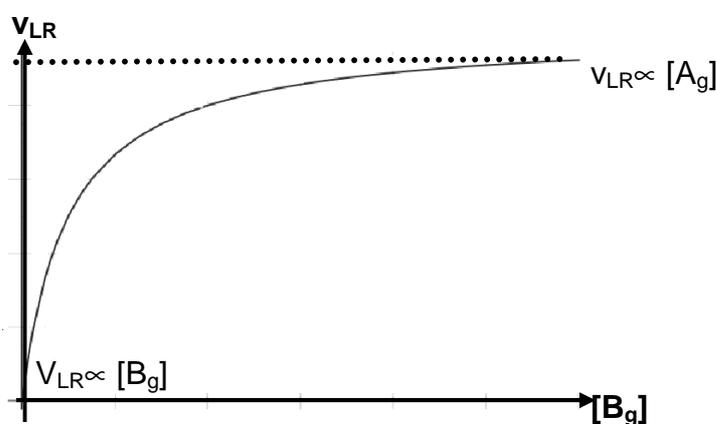


Figure III.3 : Variation de la vitesse de réaction bi-moléculaire de surface entre une espèce A adsorbée et une molécule B gazeuse selon le mécanisme de LR lorsque $[A_g]$ est constant et $[B_g]$ variable.

A titre d'exemple, Teplyakov and Bent (1995) ont montré que l'addition d'hydrogène sur du cyclohexène adsorbé sur du cuivre suit un mécanisme de LR. En effet, des études antérieures avaient montré qu'aucune réaction ne se produisait lorsque des atomes d'hydrogène et des alcènes étaient adsorbés à la surface du cuivre. Par contre, la mise en présence d'atomes d'hydrogène gazeux avec une monocouche d'alcène à la surface du cuivre conduisait à la génération de groupes alkyl.

Il n'est pas toujours facile de faire la distinction entre les mécanismes de LR et de LH selon les résultats expérimentaux obtenus. D'ailleurs, certaines études proposent de prendre en compte les deux modèles pour parvenir à une meilleure corrélation avec les données obtenues. Par ailleurs, ces mécanismes considèrent que les molécules A et B s'adsorbent sur les mêmes sites d'adsorption et que ces sites ne sont pas dégradés ou modifiés au cours de la réaction. Compte tenu de la complexité des surfaces des particules atmosphériques, ces

modèles sont certainement trop simplistes pour représenter des situations réelles. Toutefois, ils peuvent contribuer, dans une certaine mesure, à classer ou à comparer les mécanismes des réactions gaz/solides.

III.2.2.c. Conclusion

Les deux théories cinétiques présentées précédemment (LH et LR) ne prennent pas en compte tous les processus de réactivité hétérogènes et multiphasiques se déroulant sur et dans les aérosols atmosphériques. Pöschl et al. (2007) proposent un modèle cinétique plus complet considérant l'ensemble des interactions gaz/particules ainsi que la chimie de surface des aérosols et des nuages. Ce modèle permet d'estimer les vitesses des réactions gaz/surface avec une seule étape cinétique de collision et de réaction (mécanisme de LR) et les réactions de la couche de surface impliquant des composés adsorbés (mécanisme de LH). Il est précisé que ce dernier type de réactions est influencé par l'hétérogénéité de la surface et par des interférences chimiques (activation ou inhibition par des espèces voisines...). De plus, le modèle considère également les réactions engageant l'intérieur de l'aérosol (bulk) ou la solubilité. Toutefois, comme notre étude est centrée sur un système simplifié (Cf. Partie 2), ces réactions ne seront pas détaillées dans cette étude. A présent, voyons comment les réactivités hétérogènes sont étudiées en laboratoire.

III.3. Montages expérimentaux

Les études des cinétiques des SVOC adsorbés sur des particules avec des oxydants gazeux sont toujours constituées d'une première étape qui consiste à préparer les particules. Généralement, il s'agit d'adsorber le composé organique à la surface de l'aérosol choisi. Ensuite, la réactivité est abordée en mettant en contact le composé organique adsorbé avec l'oxydant gazeux. Pour ce faire, plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées. Celles-ci permettent de suivre l'évolution du composé gazeux, du composé adsorbé ou encore de la particule.

III.3.1. Etape préliminaire

Il existe plusieurs méthodes de préparation des aérosols qui sont plus ou moins représentatives des conditions atmosphériques. Il est probable que la technique choisie ait des conséquences sur les résultats cinétiques.

III.3.1.a. Préparation des particules

☞ **Composé pur**

Dans certains travaux, le composé organique solide est directement soumis à des espèces gazeuses sans avoir été au préalable adsorbé sur un aérosol. Le composé, sous forme liquide ou solide, est alors déposé sur des plaques ou des tubes de verre (pyrex, quartz), ou sur des filtres (papier, fibres de verre, téflon) [Rajagopalan et al., 1983 ; Lane and Katz, 1997; Bertram et al., 2001]. Ainsi, Lane and Katz (1997) ont étudié la photodégradation du benzo[b]fluoranthène dispersé à l'état de solide pur sur des plaques de verre.

☞ **Equilibre liquide/solide**

Une technique assez similaire consiste à dissoudre les composés organiques dans un solvant puis d'épandre la solution sur les supports solides [Grosjean et al., 1983 ; Wu et al., 1984 ; Samsonov and Pokrovskii, 2001 ; Kwamena et al., 2006 ; Vlasenko et al., 2008]. L'étude de réactivité est initiée après évaporation du solvant. Par exemple, Kwamena et al., (2006) ont utilisé des tubes de pyrex pour représenter un aérosol inerte. La surface intérieure des tubes a été recouverte par une solution d'anthracène dissous dans de l'acétonitrile. Après évaporation du solvant, il a été estimé que le recouvrement de la surface par l'anthracène était de $6,7 \cdot 10^{13}$ molec.cm⁻² en supposant une dispersion uniforme. Vlasenko et al. (2008) ont procédé de la même façon pour le pyrène. Les tubes de pyrex utilisés sont des réacteurs à écoulement au travers desquels passent des oxydants gazeux.

Dans la grande majorité des études de réactivité hétérogène, les particules simulant l'aérosol atmosphérique (suie, silice, graphite, cendre...) sont recouvertes par un ou plusieurs composés organiques selon un équilibre liquide/solide [Daisey et al., 1982 ; Grosjean et al., 1983 ; Alebic-Jurevic et al., 1990 ; Wortham et al., 1993; Bossan et al., 1995 ; Palm et al., 1997 ; Palm et al., 1998 ; Reyes et al., 1998 ; Palm et al., 1999 ; Pöschl et al., 2001 ; Estève et al., 2004 ; Perraudin et al., 2005 ; Perraudin et al., 2007]. Les composés ciblés sont dans un premier temps dissous dans un solvant auquel sont ajoutées les particules. Après évaporation du solvant, les particules recouvertes de composés organiques sont récupérées et placées au

sein d'un système expérimental afin d'étudier la réactivité. Même si le principe de recouvrement est similaire à celui présenté précédemment, dans le cas présent il y a effectivement adsorption sur une particule et non pas sur une grande surface plane, ce qui est plus proche des conditions atmosphériques. Par exemple, Alebic-Jurevic et al., (1990) ont dissous des HAP dans de l'acétone. Après avoir effectué plusieurs dilutions de la solution mère ($0,02 \text{ mg.mL}^{-1}$), 5g de gel de silice ont été ajoutés à chacune des solutions. Enfin, l'acétone a été évaporée. La quantité de HAP adsorbés a été estimée entre $0,040$ à $0,200 \text{ mg.g}^{-1}$ entraînant un recouvrement partiel ou supérieur à une monocouche. De même, Palm et al. (1997) ont déposé de la terbuthylazine à la surface de particules de silice par dissolution dans du dichlorométhane. Par ce procédé de dissolution dans un solvant organique, les auteurs estiment généralement avoir effectué un recouvrement inférieur à une monocouche sauf lorsqu'ils ont volontairement augmenté les concentrations en phase liquide pour obtenir des recouvrements supérieurs à la monocouche.

Le mode de préparation des échantillons semble être un point important du protocole expérimentale puisque certains auteurs ont observé que le comportement des composés organiques, en l'occurrence des HAP, adsorbés sur des particules (suie...) était différent de celui observé pour des HAP purs déposés sur des filtres ou sur les parois d'un réacteur [Jäger and Hanus 1980 ; Grosjean et al., 1983].

☞ **Equilibre gaz/phase condensée**

Dans de nombreuses études, le composé organique est déposé à la surface d'un film liquide aqueux ou organique. Ainsi, Donaldson et al. (2005) ont effectué une adsorption de l'anthracène et du pyrène gazeux sur une surface liquide aqueuse avant d'étudier leur ozonolyse hétérogène. Cette méthode permet par la même occasion d'étudier le transfert de masse d'une substance gazeuse vers un liquide en présence d'oxydants gazeux comme dans les travaux de Raja and Valsaraj (2005).

☞ **Equilibre gaz/solide**

Une dernière façon de procéder, moins répandue, consiste à adsorber le composé organique par le biais d'un équilibre gaz/solide [Korfmacher et al., 1980 ; Kwamena et al., 2004 ; Donaldson et al., 2005 ; Raja and Valsaraj, 2005 ; Chen et al., 2006 ; Kwamena et al., 2007]. Dans un premier temps, le composé organique ciblé est volatilisé (ou sublimé) dans un flux d'air ou d'azote afin de générer un flux gazeux contenant des molécules organiques. Ce flux est dirigé vers une enceinte où ont été disposées les particules. Par équilibre entre les

phases gazeuse et particulaire, une fraction des composés organiques s'adsorbent sur les particules. Cette méthode permet de s'approcher des conditions atmosphériques, notamment pour les SVOC. A titre d'exemple, Kwamena et al. (2004) ont procédé à l'adsorption du benzo[a]pyrène (BaP) gazeux sur des solides organiques (acide azélaïc) et des sels (NaCl). Le pourcentage de recouvrement des particules par le BaP a été contrôlé en ajustant la concentration de BaP dans la phase gazeuse. Les auteurs ont estimé obtenir des recouvrements allant de moins d'une monocouche à plusieurs couches. Pöschl et al. (2001), ont dirigé un flux chargé de particules de suies et un flux contenant du BaP gazeux vers une enceinte de condensation maintenue à une température de 279 K. Les expériences ont été effectuées à différents niveaux de recouvrement de la surface (entre 0,2 et 2 monocouches). En supposant une distribution homogène des molécules de BaP sur la surface, la monocouche est atteinte pour une adsorption de BaP de 1.10^{14} molec.cm⁻². Etant donné que la procédure de préparation de la particule peut avoir un impact significatif sur les cinétiques, il paraît important de rester proche de la réalité atmosphérique. Ainsi, nous avons choisi, dans cette étude, d'utiliser cette dernière méthode car elle est la plus représentative des conditions atmosphériques.

III.3.1.b. Discussion

☞ Quantité de composés organiques adsorbés

Diverses études [Wu et al., 1984 ; Alebic-Jurevic et al., 1990] ont montré que la quantité de composés organiques adsorbés influence fortement les vitesses de réactions. Ainsi, Alebic-Jurevic et al. (1990) ont montré que l'augmentation du taux de recouvrement des particules de silice (par équilibre liquide/solide) par des HAP diminuait leur réactivité vis-à-vis de l'ozone. D'après ces auteurs, cela semble signifier que les molécules d'ozone réagissent dans un premier temps uniquement avec les molécules de HAP de la couche extérieure (dans le cas d'une multicouche ou d'agrégats). Les conditions de réaction restent inchangées jusqu'à ce que la quantité de HAP arrive au/sous le niveau d'une monocouche. Puis les effets du support interviennent sur la réactivité, dans cet exemple, en la ralentissant [Alebic-Jurevic et al., 1990]. Une dépendance similaire des vitesses de réaction à la quantité de HAP adsorbés a été observée dans une étude antérieure de Wu et al., 1984 traitant de l'ozonolyse à la surface de plaques de silice. Ces auteurs ont conclu que l'ozone gazeux réagit beaucoup plus rapidement avec les molécules de HAP situées en surface que celles présentes au-dessous. L'explication proposée suggère que les produits d'oxydation, qui ont une volatilité plus faible

que celle des réactifs de départ, empêchent l'oxydant d'atteindre la molécule de HAP située sous eux, dans le cas d'un recouvrement supérieur à une monocouche.

Par ailleurs, notons que la nature physico-chimique du support influence la quantité de composés adsorbés. Par exemple, la taille des pores et la surface spécifique d'une particule détermine en partie la fraction de HAP disponible pour un oxydant [Perraudin et al., 2007]. On pourrait schématiquement représenter le phénomène de la façon suivante : un composé organique « logé » dans un pore, devenu alors difficilement accessible pour l'oxydant gazeux, entraîne un ralentissement de la réaction.

☞ **Effet du support**

L'effet du support sur la réactivité hétérogène a été étudié en comparant la vitesse de dégradation d'un même composé adsorbé sur plusieurs types de particules. Ainsi, Korfmacher et al. (1980) ont montré que le BaP adsorbé sur des cendres froides était très résistant à la photolyse, alors que des pertes de 40-50% sont observées après 80 min d'exposition à la lumière lorsqu'il est adsorbé sur de l'aluminium. Depuis, ces résultats ont été confirmés pour de nombreux supports (particules carbonées, silice, solides organiques ...) et pour divers oxydants (NO₂, OH, O₃) [Kwamena et al., 2004 ; Donaldson et al., 2005 ; Perraudin et al., 2005 ; Estève et al., 2006 ; Kwamena et al., 2007 ; Perraudin et al., 2007]. Pour expliquer ces observations Perraudin et al. (2005 et 2007) suggèrent que, contrairement à la silice, le graphite stabilise chimiquement les HAP en raison des fortes interactions s'établissant entre les électrons π délocalisés. Ceci pourrait expliquer que de faibles différences de réactivité soient observées entre différents HAP lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules carbonées (type graphite) alors que les écarts de réactivités sont beaucoup plus prononcés avec des particules de silice (pour lesquelles les interactions ne sont pas aussi fortes).

Certaines études considèrent que le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood simule correctement la réactivité des HAP avec l'ozone [Pöschl et al., 2001 ; Kwamena et al., 2004 ; Donaldson et al., 2005 ; Kwamena et al., 2007]. Avec ce modèle mécanistique, la vitesse de réaction dépend de la capacité d'une particule à « piéger » l'oxydant avant que celui-ci ne réagisse avec le composé organique. En examinant leurs propres travaux et des données disponibles dans la littérature, Kwamena et al. (2004) ont classé l'efficacité de piégeage de l'ozone par différents supports : carbone élémentaire > plaque de silice > gel de silice non activé > carbone organique solide > sels inorganiques. La différence d'affinité de l'ozone pour ces surfaces peut expliquer, par exemple, l'augmentation de la vitesse d'ozonolyse à la surface des suies par rapport à d'autres supports solides comme les oxydes de métaux. De la

même façon, les auteurs ont observé une dégradation du BaP plus rapide à la surface de particules d'acide azelaïc que sur des aérosols de NaCl.

En cas de recouvrement partiel des aérosols, Alebic-Juretic et al. (2000) ne considèrent pas le modèle de LH, mais plutôt deux réactions compétitives : la destruction de l'ozone au contact de la surface de l'aérosol et la dégradation des HAP adsorbés par l'ozone gazeux. En comparant ces deux cinétiques, les auteurs ont montré que la voie d'ozonolyse des HAP était dominante pour la majorité des composés étudiés. Seul le fluoranthène et dans une moindre mesure le pyrène font exception. Avec ces composés, la voie de destruction de l'ozone par réaction avec la surface de l'aérosol est dominante. Le fait que l'O₃ est plus rapidement détruit au contact de la particule qu'il ne réagit avec le fluoranthène permet en partie d'expliquer la stabilité de ce composé dans l'atmosphère.

☞ **Eau et autres molécules**

Kwamena et al. (2004) ont observé que l'augmentation de l'humidité relative (H_R) favorise les cinétiques. Ce résultat peut être interprété comme un effet du substrat plutôt qu'une modification de la vitesse de réaction. Cela laisse alors supposer que l'ozone se lie plus fortement à la surface de l'aérosol organique lorsque celui-ci est recouvert d'une monocouche de molécules d'eau. Par contre, Pöschl et al. (2001), en étudiant l'ozonolyse du BaP sur des particules de suie avec une $H_R > 95\%$, ont observé une réduction à la fois de la vitesse de dégradation du HAP et de la perte d'ozone en surface, par rapport à un environnement sec. Ces résultats peuvent être attribués à l'adsorption compétitive de l'ozone et des molécules d'eau. Cette hypothèse a été reprise récemment par Mogili et al. (2006).

Dans certaines études, plusieurs composés sont déposés simultanément sur les particules [Grosjean et al., 1983 ; Estève et al., 2004 ; Perraudin et al., 2005 ; Perraudin et al., 2007]. Estève et al. (2004) ont étudié la réactivité de 11 HAP seuls ou en mélange adsorbés à la surface de particules carbonées. Les constantes de vitesse déterminées pour l'anthracène et le BaP étaient de 5 à 25% plus élevées dans le mélange que pour chaque substance adsorbée seule. Pour le phénanthrène et le fluoranthène, au contraire, la constante de vitesse mesurée était plus faible de 25 à 30% dans le mélange. Enfin, pour le benzo(e)pyrène, les résultats étaient similaires.

La présence d'eau ou d'autres molécules organiques a donc un impact sur les vitesses de réactions. Mais, encore une fois, les propriétés physico-chimiques des aérosols vont jouer un rôle déterminant sur cet impact.

☞ Monocouche ou multicouche ?

La répartition du composé organique à la surface de l'aérosol sous forme de monocouche, de multicouche ou d'agrégats semble être un paramètre déterminant pour la réactivité. Pour estimer les taux de recouvrement des particules, on admet généralement que les molécules organiques s'adsorbent uniformément à la surface des aérosols. Mais rien n'empêche de penser que les composés puissent s'associer à une particule en formant localement des agrégats même si les quantités totales de molécules présentes ne suffiraient pas à former une monocouche complète. Cette approche a été utilisée par Estève et al. (2004) pour expliquer leurs résultats d'ozonolyse hétérogène des HAP sur du graphite en suggérant que les HAP placés au centre des agrégats ne seraient pas exposés à l'ozone. Pour savoir si les molécules d'anthracène se déposaient sous forme d'amas ou de façon uniforme Kwamena et al. (2006) ont enduit un tube de pyrex avec des quantités de HAP équivalentes à 0,3 et 3 monocouches. Dans le cas d'une multicouche, une fraction de l'anthracène est inaccessible pour l'ozone, ce qui ne devrait pas être le cas pour un recouvrement partiel sans agrégat. Pourtant, quelque soit la situation (0,3 ou 3 monocouches), une fraction de l'anthracène adsorbé (25-75%) ne réagit pas. Ceci suggère que le composé ne se présente pas sous forme d'une couche uniforme, mais plutôt sous forme d'agrégats. Ainsi, seules les molécules en surface sont disponibles pour réagir avec l'ozone.

L'eau est sans doute la molécule pour laquelle la répartition à la surface des aérosols a été la plus étudiée. Des travaux de modélisations de l'adsorption de l'eau sur des surfaces organiques hydrophobes telles que les suies suggèrent que ce phénomène se déroule via la formation de petites grappes d'H₂O qui prennent naissance au niveau des irrégularités des surfaces organiques [Rudich et al., 2000 ; Rudich, 2003]. Celles-ci constituent des centres de « nucléation » autour desquels viennent s'adsorber les molécules d'eau. La *figure III.4* présente les résultats d'une simulation de dynamique moléculaire concernant l'adsorption d'eau sur des surfaces hydrophobes. Deux cents molécules d'eau déposées au hasard sur une surface lisse (chaîne de C₁₈) forment rapidement une gouttelette afin de minimiser les interactions avec la surface hydrophobe et de favoriser l'établissement de ponts à hydrogène entre les molécules d'eau. Lorsque la même expérience est réalisée sur une surface rugueuse (mélange de chaînes C₁₈ et C₂₂), l'eau mouille la surface, diminuant les interactions entre les molécules d'eau. Des processus similaires ont été observés pour des systèmes inorganiques tels que les sels [Laux et al., 1996 ; Luna et al., 1998 ; Rudich, 2003].

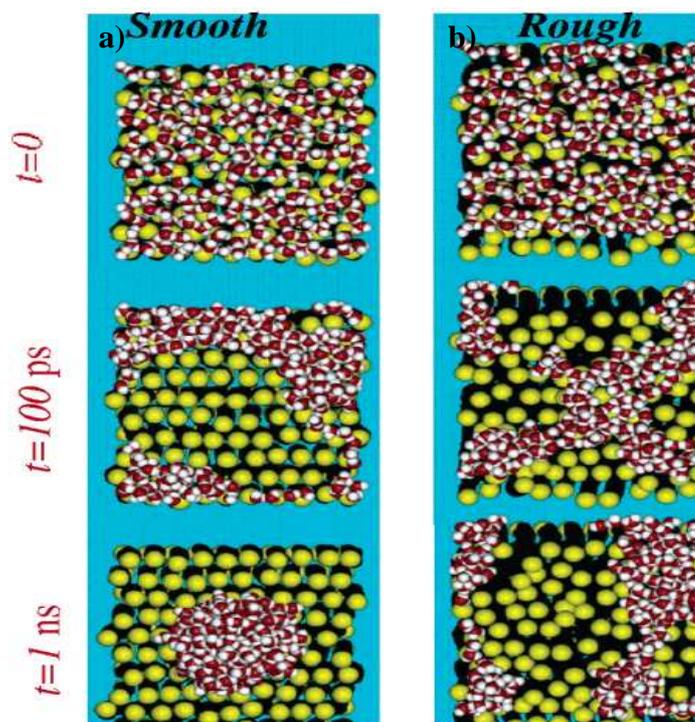


Figure III.4 : Simulation de dynamiques moléculaires de molécules d'eau à proximité de surfaces hydrophobes **a)** lisses et **b)** rugueuses [Rudich et al., 2000].

Dans le cas de surfaces plus complexes, telles que les suies, des simulations (Monte-Carlo Grand Canonique, GCMC) montrent que les molécules d'eau occupent progressivement tous les pores disponibles dans la structure carbonée, jusqu'à la condensation de l'eau liquide autour de la particule [ADEME, 2008]. Cette étude a été complétée en considérant des particules de suie oxydées, présentant des sites hydrophiles (COOH) (Cf. **Fig. III.5**). Ainsi, lorsque la particule de suie est caractérisée par la présence de sites COOH et de pores de petites tailles, la compétition entre la nucléation de l'eau sur les sites hydrophiles et les effets de confinements dans les pores conduisent à des formes complexes d'isotherme d'adsorption.

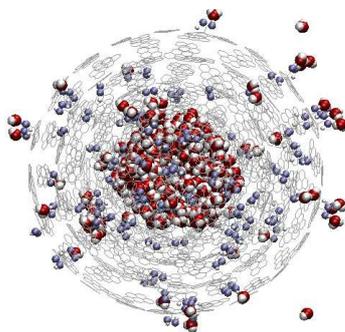


Figure III.5 : Cliché extrait d'une simulation GCMC montrant la capture de molécules d'eau par une particule de suie (diamètre 7 nm) contenant des sites COOH répartis dans son volume [ADEME, 2008].

Ces exemples illustrent le fait que la quantité et la répartition des molécules d'eau adsorbées sur/dans les particules atmosphériques sont influencées par la nature physico-chimique de ces dernières. Cette répartition n'est pas forcément uniforme, du moins, dans les premières étapes de l'adsorption. Même si le cas de l'eau est particulier, en raison de la polarité de cette molécule et des quantités disponibles dans l'atmosphère, il est possible d'envisager un comportement similaire pour les composés organiques. Par analogie, on peut penser que ceux-ci se concentrent sur des sites privilégiés selon la nature des interactions surface-molécules et molécules-molécules.

Pour illustrer cette discussion, quelques exemples d'expériences d'adsorption sont présentés (Cf. *Fig. III.6 et III.7*). La *figure III.6* présente le comportement déliquescents des cristaux de NaNO_3 exposés à des taux croissants de vapeur d'eau [Hoffman et al., 2004]. On peut observer la formation de gouttelettes sur des sites spécifiques des particules et non une distribution homogène des molécules d'eau comme cela pourrait être attendu.

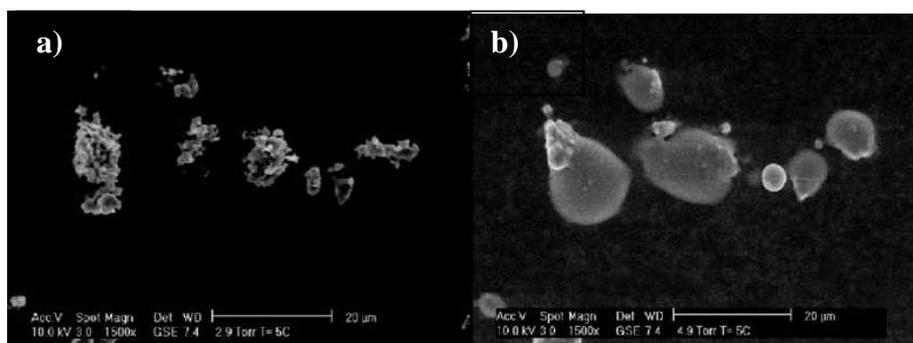


Figure III.6 : Images ESEM de cristaux de NaNO_3 exposés à une humidité relative de **a)** 45% et **b)** 75% [Hoffman et al., 2004].

La *figure III.7* illustre l'adsorption d'acide oléique gazeux à la surface de particules de silice (de $1,6 \mu\text{m}$ de diamètre) [Rosen et al., 2008]. La flèche blanche en **a)** indique sans doute des molécules d'eau adsorbées avant exposition à l'acide. Les *figures III.7 b et c* permettent de visualiser l'acide oléique adsorbé en surface de la particule sous forme d'agrégats dont le nombre augmente avec la concentration en composé organique. Nous pouvons remarquer que l'adsorption n'est pas uniforme sur la surface, contrairement à ce qui est souvent supposé (ou attendu) dans les études de réactivité hétérogène. De plus, les auteurs précisent bien, qu'en émettant l'hypothèse d'une distribution uniforme de l'acide oléique, le recouvrement de la surface serait inférieur à une monocouche. Nous avons ici une preuve par l'image que les estimations du taux de recouvrement des surfaces par les composés organiques sont souvent très hypothétiques.

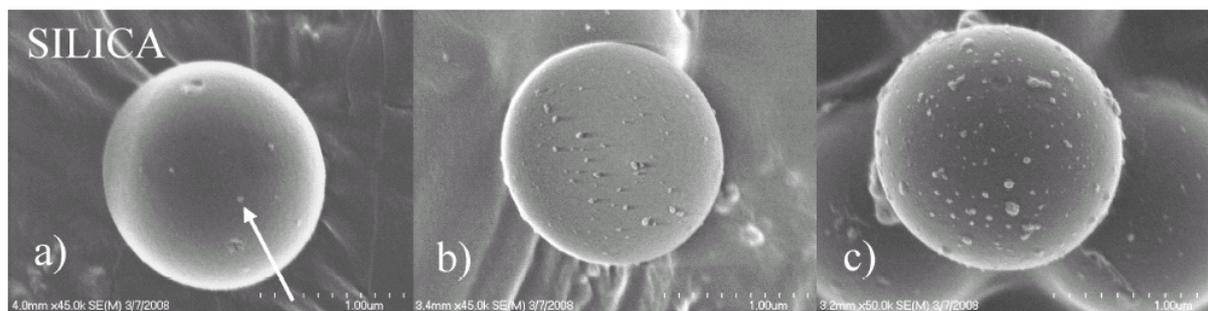


Figure III.7 : Images SEM de particules de silice (1,6 μm) **a)** avant exposition, **b)** après exposition à $1,2 \cdot 10^{-3}$ Pa **c)** et $4,3 \cdot 10^{-3}$ Pa d'acide oléique gazeux [Rosen et al., 2008].

Nous avons vu que les caractéristiques de la particule influencent l'adsorption des composés organiques et leur réactivité avec les oxydants gazeux. Plusieurs théories cinétiques ont été élaborées pour décrire les réactions hétérogènes, mais aucune d'entre elles n'est totalement satisfaisante. De plus, on estime généralement être en présence de mono ou de multicouches de composés organiques. Or, nous venons de le voir notamment avec l'exemple de l'eau, que l'adsorption à la surface des particules est irrégulière (constitution d'agrégats). Chaque couple {composé organique + particule} est unique, étant donné que la distribution en surface dépend de la nature de l'aérosol, de celle du composé et de l'interaction entre les deux éléments. Ajoutons que, lors des études de réactivité hétérogène, le protocole d'adsorption des molécules organiques sur le support solide influence certainement la distribution des molécules. Il est donc important d'effectuer des expériences au plus près des conditions atmosphériques réelles. Toutefois, la complexité de l'association {composé organique + particule} dans l'atmosphère ne semble pas permettre, pour l'instant, l'extrapolation directe des résultats de laboratoire aux conditions atmosphériques [Ravishankara, 1999 ; Rudich, 2003]. A l'heure actuelle, les travaux s'effectuent dans des conditions simplifiées, en considérant généralement un seul type de particules, un seul composé organique, un seul oxydant en milieu humide ou sec. Cette démarche est nécessaire pour améliorer nos connaissances sur la réactivité hétérogène et isoler l'impact de chaque paramètre.

III.3.2. Etude cinétique

Les cinétiques hétérogènes peuvent être étudiées en suivant l'évolution temporelle de l'oxydant ou du composé organique adsorbé en surface. Les techniques utilisées pour effectuer ces suivis présentent de nombreuses variantes. Seuls les principes généraux seront décrits ici.

III.3.2.a. Suivi de l'oxydant

Plusieurs techniques sont utilisées pour étudier l'interaction des gaz avec les particules comme, par exemple, la spectroscopie électronique à rayons X ou la microscopie électronique secondaire (SEM) [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986 ; Hoffman et al., 2004 ; Laskin et al., 2006]. Elles permettent d'examiner la surface avant et après exposition à des oxydants gazeux. Bien qu'elles apportent des informations intéressantes, elles ne sont pas applicables dans des conditions relevant de l'atmosphère en raison des faibles pressions qu'elles nécessitent. D'autres techniques comme la spectroscopie infrarouge peuvent être utilisées sous conditions atmosphériques. Il est possible de suivre les changements de la surface au fur et à mesure de la réaction [Hoffman et al., 2004]. Kwamena et al. (2007) ont utilisé un spectromètre FTIR (Fourier Transform InfraRed) pour déterminer la phase de leur aérosol (solide ou liquide condensé) d'acide azelaïc ainsi que l'effet d'un changement de température.

Une deuxième technique, moins répandue, consiste à suivre l'augmentation de la masse d'un solide alors qu'il est exposé à un gaz. Cet accroissement après exposition est supposé correspondre à la mesure des produits de la réaction gaz/solide restant à la surface [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. La limite de cette méthode réside justement dans le fait que les produits de réaction peuvent être gazeux et donc qu'ils ne restent pas adsorbés à la surface.

Enfin, une mesure, moins directe mais plus commune, consiste à étudier les réactions gaz/solide en faisant passer un oxydant gazeux au-dessus d'un solide (avec ou sans recouvrement) [Usher et al., 2003]. La décroissance des concentrations en oxydant gazeux est alors mesurée, par exemple au sein d'une cellule de Knudsen [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. Généralement, ces études permettent de déterminer le coefficient de piégeage de l'oxydant gazeux en prenant en compte les différences de ses concentrations entre l'amont et l'aval de la région contenant les particules [Donaldson et al., 2005 ; Michel et al., 2003]. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la cinétique de perte de l'oxydant gazeux. Cependant, elle renseigne peu sur la réactivité réelle d'un composé organique qui serait adsorbé en surface notamment, en raison des phénomènes de réévaporation de l'oxydant gazeux ou encore de l'adsorption non uniforme du composé organique sur les particules [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]. Ainsi, ces études sont souvent accompagnées d'une analyse chimique des espèces organiques de surface.

III.3.2.b. Suivi du composé organique adsorbé sur les particules

Certaines techniques permettent d'étudier la réactivité hétérogène en déterminant la quantité de composés organiques qui n'a pas réagi et qui reste à la surface des particules. Généralement, après avoir récupéré les aérosols, les composés organiques sont extraits dans un solvant organique (acétone, dichlorométhane, méthanol...), parfois à l'aide d'un système d'extraction (ultrasons, soxhlet...) [Kwamena et al., 2004 ; Palm et al., 1998 ; Kwamena et al., 2006 ; Kwamena et al., 2007 ; Grosjean et al., 1983 ; Alebic-Juretic et al., 1990 ; Estève et al., 2006 ; Korfmacher et al., 1980 ; Pöschl et al., 2001 ; Bossan et al., 1995]. L'extrait est filtré puis analysé. Il arrive qu'une étape de pré-concentration de l'échantillon soit nécessaire avant l'analyse [Kwamena et al., 2004 ; Estève et al., 2004 ; Pöschl et al., 2001]. Les systèmes analytiques utilisés sont assez classiques alliant séparation chromatographique (HPLC et GC) et détection (fluorescence, UV, spectrométrie de masse...). Le composé organique peut également être directement détecté sur la particule en observant les caractéristiques de son spectre de fluorescence [Kwamena et al., 2007 ; Wu et al., 1984].

Certaines réactions hétérogènes sont lentes et l'approche expérimentale doit prendre en compte ce facteur. Ce sera notamment le cas dans notre étude. Pour étudier ce type de réactivité, il est possible de mélanger dans une chambre statique (en verre, pyrex ou téflon) les aérosols et les oxydants gazeux et de les laisser réagir pendant une période définie [Korfmacher et al., 1980 ; Bossan et al., 1995 ; Palm et al., 1997 ; Palm et al., 1998, Palm et al., 1999]. Par exemple, Palm et al. (1997) ont mis en suspension des particules, préalablement recouvertes de pesticides (terbutylazine) dans un ballon en verre de 2,4 m³ utilisé comme chambre de réaction. En fin de réaction (exposition à O₃ et OH), les aérosols étaient collectés sur un filtre.

Dans d'autres travaux, des réacteurs à écoulement ont été utilisés. Certains sont équipés d'injecteurs mobiles afin de faire varier la surface et le temps d'exposition [Estève et al., 2004 ; Chen et al., 2006 ; Pöschl et al., 2001]. La molécule organique est déposée (associée ou non à des particules) sur un support solide tel que les parois du réacteur [Kwamena et al., 2006 ; Bertram et al., 2001] ou des filtres [Perraudin et al., 2005 ; Estève et al., 2004 ; Grosjean et al., 1983 ; Perraudin et al., 2007]. Dans d'autres cas, les particules enduites et les espèces gazeuses sont mélangées dans un flux commun au sein d'un réacteur [Kwamena et al., 2004 ; Kwamena et al., 2007]. Les aérosols sont collectés sur un filtre en sortie du réacteur (temps de résidence de l'ordre de la minute). Ce dernier type de montage n'est pas adapté aux composés peu réactifs (pesticides) pour qui sont requis des temps d'exposition relativement longs.

Les deux méthodes (suivi des concentrations d'oxydant et suivi des concentrations de réactifs) utilisées pour l'étude de la réactivité hétérogène sont complémentaires. Elles permettent d'obtenir de nombreuses informations sur la cinétique des espèces gazeuses, des composés organiques adsorbés et du devenir de la surface de l'aérosol. Elles permettent de suivre la formation des produits de réaction en phase gazeuse et en phase condensée.

Conclusion de la partie 1

En raison du potentiel écotoxique des pesticides, il est nécessaire de connaître leur devenir environnemental. La majorité des travaux portent sur leurs dispersions et leurs dégradations dans les sols et les eaux. L'étude de leur devenir dans l'atmosphère est plus récente, pourtant une fraction importante des produits phytosanitaires passe dans l'atmosphère. Les mesures de terrain montrent que certains composés peuvent subir un transport sur de moyennes et longues distances. Ces données contredisent les estimations de temps de vie des pesticides concernés. Cette contradiction entre les temps de vie théoriques et les expériences de terrain témoigne d'une mauvaise connaissance des processus d'élimination des pesticides dans l'atmosphère. L'évaluation de l'efficacité des voies de dégradation photochimique semble la mieux comprise tandis que la réactivité hétérogène est particulièrement méconnue. Faute de données, cette réactivité hétérogène est supposée identique à la réactivité en phase gazeuse. Ce raisonnement confère d'importantes incertitudes sur les estimations des temps de vie atmosphérique des composés les moins volatils essentiellement présents en phase condensée. Pourtant, ces estimations sont requises lors de la procédure d'homologation des substances actives. Une mauvaise appréciation de ce paramètre peut avoir de lourdes conséquences sur l'autorisation de mise sur le marché d'un composé. Il est donc impératif d'améliorer les estimations de temps de vie atmosphérique des pesticides, et surtout des moins volatils. En l'état actuel des connaissances, on peut craindre qu'il soit possible d'homologuer des composés qui présentent un risque environnemental provenant notamment d'une mauvaise appréciation de leur potentiel de transport atmosphérique. Rappelons que selon la convention de Stockholm (Cf. Chap. 1), une substance peut être référée comme POP si son temps de demi-vie est supérieur à seulement deux jours dans l'atmosphère.

Même si l'étude de la réactivité hétérogène est assez récente en chimie atmosphérique, les informations actuelles montrent globalement des différences significatives entre les

vitesses de dégradation en phase homogène (gazeuse) et hétérogène. L'influence de la nature de la particule a été démontrée dans de nombreux travaux. Toutefois, vu la complexité des associations entre particules atmosphériques et composés organiques, notamment des SVOC comme les pesticides, leur étude en laboratoire n'est pas aisée. L'approche expérimentale passe souvent par une simplification des conditions atmosphériques qui rendent les résultats difficilement extrapolables à l'atmosphère. Néanmoins, ces données permettent de déterminer si la réactivité hétérogène d'un composé donné est similaire à celle en phase gazeuse. L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier la réactivité hétérogène de trois herbicides, l'alachlore, la terbuthylazine et la trifluraline, adsorbés à la surface de particules minérales représentatives d'un aérosol atmosphérique d'origine crustale. Ces pesticides, dont l'utilisation est ou était (jusqu'à peu) très répandue, ont également été choisis en raison de leurs potentialités de volatilité différentes. Deux oxydants seront étudiés : l'ozone et les radicaux hydroxyles qui représentent, avec la photolyse, les voies majeures de dégradation atmosphérique. Pour réaliser ce travail, nous avons développé et mis au point des protocoles et des montages expérimentaux pour la préparation des particules, la génération et la mesure des oxydants ainsi que le suivi de la dégradation des pesticides. Ces différents points ainsi que les résultats expérimentaux obtenus seront détaillés et discutés dans la seconde partie de cette thèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

de la Partie 1

- ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), **2008**. Etude de l'évolution en zone aéroportuaire des suies émises par les avions. Rapport final, Convention ADEME n° 04 66 C0047.
- Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L., **1990**. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 62-66.
- Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L., **2000**. Kinetics of heterogeneous ozone reactions. *Chemosphere*, 41, 667-670.
- Alegria H., Bidleman T.F., Shaw T.J., **2000**. Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1953-1958.
- Alegria H., Bidleman T.F., Figueroa M.S., **2006**. Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. *Environ. Pollut.*, 140, 483-491.
- AOPWIN v.1.92 (Atmospheric Oxidation Program for Microsoft Windows), **2000**. U.S. Environmental Protection Agency.
- Asman W.A.H., Jorgensen A., Bossi R., Vejrup K.V., Mogensen B.B., Glasius M., **2005**. Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. *Chemosphere*, 59, 1023-1031.
- Atkinson R., Guicherit R., Hites R.A., Palm W.U., Seiber J.N., De Voogt P., **1999**. Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water Air Soil Pollut.*, 115, 219-243.
- Atkinson R. and Arey J., **2003**. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.*, 103, 4605-4638.
- Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Lucas P., Savary S., Savini I., Voltz M. (éditeurs), **2005**. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France). http://www.inra.fr/l_institut/expertise/expertises_realisees/pesticides_agriculture_et_environnement

- Aulagnier F., Poissant L., Brunet D., Beauvais C., Pilote M., Deblois C., Dassylva N., **2008**. Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec) Occurrence and concentrations in 2004. *Sci. Total Environ.*, 394, 338-348.
- Balayiannis G., Anastasiadi M., Anagnostopoulos H., **2008**. Investigation of the presence of endosulfan in wind-transported african dust as a possible source of contamination of conventional and organic olive oil. 5th European Conference on pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environnement. 11th Symposium on Chemistry and Fate of Modern pesticides.
- Barriuso E., Benoit P., Dubus I.G., **2008**. Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soil: magnitude, controlling factors and reversibility. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1845–1854.
- Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barriuso E., **2002a**. Occurrence of pesticides in the atmosphere in France. *Agronomie*, 22, 35–49.
- Bedos C., Cellier P., Calvet R., Barriuso E., Gabrielle B., **2002b**. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie*, 22, 21–33.
- Bedos C., Rousseau-Djabri M.F., Gabrielle B., Flura D., Durand B., Barriuso E., Cellier P., **2006**. Measurement of trifluralin volatilization in the field: relation to soil residue and effect of soil incorporation. *Environ. Pollut.*, 144, 958-966.
- Bertram A.K., Ivanov A.V., Hunter M., Molina L.T., Molina M.J., **2001**. The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest. *J. Phys. Chem. A*, 105, 9415-9421.
- Bester K., Hühnerfuss H., Neudorf B., Thiemann W., **1995**. Atmospheric deposition of triazine herbicides in Northern Germany and the German Bight (North Sea). *Chemosphere*, 30, 1639-1653.
- Beyer A., Wania F., Gouin T., Mackay D., Matthies M., **2003**. Temperature dependence of the characteristic travel distance. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 766-771.
- Bidleman T.F., **1988**. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 361-367.
- Blais J.M., Schindler D.W., Muir D.C.G., Kimpe L.E., Donald D.B., Rosenberg B., **1998**. Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature*, 395, 585-588.
- Blanchoud H., Farrugia F., Mouchel J.M., **2004**. Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere*, 55, 905-913

- Bossan D., Wortham H., Masclet P., **1995**. Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols I. Photodegradation in simulated atmosphere. *Chemosphere*, 30, 21-29.
- Bossi R., Vejrup K.V., Mogensen B.B., Asman W.A.H., **2002**. Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. of Chromatogr. A*, 957, 27–36.
- Briand O., Bertrand F., Seux R., Millet M., **2002**. Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *Sci. Total Environ.*, 288, 199-213.
- Burrows H.D., Canle M.L., Santaballa J.A., Steenken S., **2002**. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Photochem. Photobiol.*, 67, 71-108.
- Carrera G., Fernandez P., Grimalt J., **2002**. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2581-2588.
- Carter W.P.L., Luo D., Malkina I.L., **1996**. Investigation of the atmospheric reactions of chloropicrin. *Atmos. Environ.*, 31, 1425-1439.
- Chen J., Ehrenhauser F.S., Valsaraj K.T., Worna M.J., **2006**. Uptake and UV-photooxidation of gas-phase PAHs on the surface of atmospheric water films. 1. Naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 110, 9161-9168.
- Cherif S. and Wortham H, **1997**. A new laboratory chamber to monitor the volatilization of pesticides from soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 68, 199-212.
- Chevreuil M., Garmoumac M., Teil M.J., Chesterikoff A., **1996**. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *Sci. Total Environ.*, 182, 25-37.
- Clementi M., Tiboni G.M., Causin R., La Rocca C., Maranghi F., Raffagnato F., Tenconi R., **2008**. Pesticides and fertility: an epidemiological study in Northeast Italy and review of the literature. *Reproductive Toxicology*, 26, 13–18.
- Convention de Stockholm sur les Polluants organiques Persistants, **2001**. <http://chm.pops.int/>
- Costa L.G., Giordano G., Guizzetti M., Vitalone A., **2008**. Neurotoxicity of pesticides: a brief review. *Frontiers in Bioscience* 13, 1240-1249.
- Coupe R.H., Manning M.A., Foreman W.T., Goolsby D.A., Majewski M.S., **2000**. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995. *Sci. Total Environ.*, 248, 227-240.

- CPP, Comité de la Prévention et de la Précaution, **2002**. Risques sanitaires liés à l'utilisation de produits phytosanitaires. 2002, p.9/22-32. <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/rapports-publics/024000113/index.shtml>
- Crutzen P. J. and Arnold F., **1986**. Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime "ozone hole". *Nature*, 324, 651-655.
- Daisey J.M., Lewandowski C.G., Zorz M., **1982**. A photoreactor for investigations of the degradation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons under simulated atmospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 857- 861.
- Décrets, lois et arrêtés français, consultables sur le site : <http://www.legifrance.gouv.fr/>
- Delmas R., Mégie G., Peuch V.H., **2005**. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Edition Belin.
- Dickhut R.M., Cincinelli A., Cochran M., Ducklow H.W., **2005**. Atmospheric concentrations and air-water flux of organochlorine pesticides along the Western Antarctic Peninsula. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 465-470.
- Directives et règlements européens, consultables sur le site : <http://eur-lex.europa.eu/fr/legis/index.htm>
- Donald D.B., Stern G.A., Muir D.C.G., Fowler B.R., Miskimmin B.M., Bailey R., **1998**. Chlorobornanes in water, sediment, and fish from toxaphene treated and untreated lakes in Western Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1391-1397.
- Donaldson D. J., Mmereki B.T., Chaudhuri S.R., Handley S., Oh M., **2005**. Uptake and reaction of atmospheric organic vapours on organic films. *Faraday Discuss.*, 130, 227-239.
- Downing A.L., DeVanna K.M., Rubeck-Schurtz C.N., Tuhela L., Grunkemeyer H., **2008**. Community and ecosystem responses to a pulsed pesticide disturbance in freshwater ecosystems. *Ecotoxicology*, 17, 539-548.
- Estève W., Budzinski H., Villenave E., **2004**. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 mm calibrated graphite particles. *Atmos. Environ.*, 38, 6063-6072.
- Esteve W., Budzinski H., Villenave E., **2006**. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmos. Environ.*, 40, 201-211.

- Feigenbrugel V., **2005**. Devenir atmosphérique des pesticides : distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Feigenbrugel V., Le Person A., Le Calvé S., Mellouki A., Munoz A., Wirtz K., **2006**. Atmospheric fate of dichlorvos: photolysis and OH-initiated oxidation studies. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 850-857.
- Finlayson Pitts B.J. and Pitts J.N. Jr., **1986**. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. John Wiley & Sons, Canada.
- Finlayson-Pitts B.J. and Pitts J.N. Jr., **2000**. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications, Academic press, USA.
- Finlayson-Pitts B. J., **2003**. The tropospheric chemistry of sea salt: A molecular-level view of the chemistry of NaCl and NaBr. *Chem. Rev.*, 103, 4801-4822.
- Foreman W.T., Majewski M.S., Goolsby D.A., Wiebe F.W., Coupe R.H., **2000**. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part II – air. *Sci. Total Environ.*, 248, 213-216.
- Fournier J., **1988**. Chimie des pesticides. Cultures et Techniques, Agence de Coopération Culturelle et Technique.
- Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.A., **2002**. Review: behavior of persistent organic pollutants in the air-plant-soil system. *Water Air Soil Pollut.*, 137, 179–191.
- Genualdi S.A., Killin R.K., Woods J., Wilson G., Schmedding D., Simonich S.L.M., **2009**. Trans-Pacific and regional atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in biomass burning emissions to Western North America. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 1061-1066.
- Gil Y. and Sinfort C., **2005**. Emission of pesticides to the air during sprayer application: a bibliographic review. *Atmos. Environ.* 39, 5183-5193.
- Glotfelty D. E., Taylor A. W., Turner B.C., Zoller W.H., **1984**. Volatilization of surface applied pesticides from fallow soil. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 638-643.
- Glotfelty D. E., Leech M. M., Jersey J., Taylor A.W., **1989**. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 546-551.
- Glotfelty D.E., Majewski M.S., Seiber J.N., **1990**. Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 353-357.

- Gouzy A. et Farret R., **2005**. Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien : approche par hiérarchisation. Synthèse du comité de pilotage. Rapport N°INERIS-DRC/MECO-CGR-143/2005-AGo.
- Grafton-Cardwell E.E. and Gu P., **2003**. Conserving vedalia beetle, *Rodolia cardinalis* (Mulsant) (Coleoptera: Coccinellidae), in citrus: a continuing challenge as new insecticides gain registration. *J. Econ. Entomol.* 96, 1388-1398.
- Grass B., Wenclawiak B.W., Rüdell H., **1994**. Influence of air velocity, air temperature, and air humidity on the volatilization of trifluralin from soil. *Chemosphere*, 28, 491-499.
- Grosjean D., Fung K., Harrison J., **1983**. Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 673-679.
- Grover, R., Smith A. E., Shewchuk S. R., Cessna A. J., Hunter J. H., **1988**. Fate of trifluralin and triallate applied as a mixture to a wheat field. *J. Environ. Qual.*, 17, 543-550.
- Guicherit R., Bakker D.J., De Voogt P., Van den Berg F., Van Dijk H.F.G., Van Pul W.A.J., **1999**. Environmental risk assessment for pesticides in the atmosphere: the results of an international workshop. *Water Air Soil Pollut.*, 115, 5-19.
- Haraguchi K., Kitamura E., Yamashita T., Kido A., **1995**. Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation. *Atmos. Environ.*, 29, 247-253.
- Hatcher J.M, Pennell K.D., Miller G.W., **2008**. Parkinson's disease and pesticides: a toxicological perspective. *Trends in Pharmacological Sciences*, 29, 322-329.
- Heard D.E. and Pilling M.J., **2003**. Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chem. Rev.*, 103, 5163-5198.
- Hebert V.R., Hoonhout C., Miller G.C., **2000**. Use of stable tracer studies to evaluate pesticide photolysis at elevated temperatures. *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 1916-1921.
- Hoffman R.C., Laskin A., Finlayson-Pitts B.J., **2004**. Sodium nitrate particles: physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 35, 869-887.
- Hung H., Blanchard T.P., Halsall C.J., Bidleman T.F., Stern G.A., Fellin P., Muir D.C.G., Barrie L.A., Jantunen L.M., Helm P.A., Ma J., Konoplev A., **2005**. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring. *Sci. Total Environ.*, 342, 119-144.
- Hüskes R. and Levsen K., **1997**. Pesticides in rain. *Chemosphere*, 35, 3013-3024.
- IARC, International Agency for Research on Cancer, **2003**. World cancer report. <http://www.iarc.fr/en/Publications/PDFs-online/World-Cancer-Report>

- IFEN, Institut Français de l'Environnement, **2005**. Les pesticides dans les eaux - Données 2005. Les dossiers de l'IFEN : <http://www.ifen.fr/index.php?id=346>
- Institut Pasteur de Lille, **1999**. Produits phytosanitaires dans les eaux de pluie de la Région Nord – Pas-de-Calais http://www.nord-nature.org/environnement/pollutions/pesticides_pasteur.pdf
- Jäger J and Hanus V., **1980**. Reaction of solid carrier-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons with gaseous low-concentrated nitrogen dioxide. *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.*, 24, 1-15.
- Junge C. E., **1977**. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. *Fate of pollutants in air and water environments*. I. H. Suffett. Wiley, New York. Part I.
- Kallenborn R., Oehme M., Wynn-Williams D.D., Schlabach M, Harris J., **1998**. Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica. *Journal of Science of the Total Environment*, 220, 167-180.
- Kelley J.R. and Duggan J.M., **2003**. Gastric cancer epidemiology and risk factors. *Journal of Clinical Epidemiology*, 56, 1-9
- Korfmacher W. A., **1980**. Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 1094-1099.
- Krogh K.A., Halling-Sorensen B., B.B. Mogensen B.B., Vejrup K.V., **2003**. Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. *Chemosphere*, 50, 871–901.
- Kumar M. and Ligy P., **2006**. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62, 1064-1077.
- Kumari B., Madan V. K., Kathpal T. S., **2007**. Pesticide residues in rain water from Hisar, India. *Environ. Monit. Assess.*, 133, 467–471.
- Kwamena N.-O. A., Thornton J.A., Abbatt J.P.D., **2004**. Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *J. Phys. Chem. A*, 108, 11626-11634.
- Kwamena N.-O. A., Earp M.E., Young C.J., Abbatt J.P.D., **2006**. Kinetic and product yield study of the heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone. *J. Phys. Chem. A*, 110, 3638-3646.
- Kwamena N.-O. A., Staikova M. G., Donaldson D. J., George I. J., Abbatt J. P. D., **2007**. Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs. *J. Phys. Chem. A*, 111, 11050-11058.

- Kwok E.S.C. and Atkinson R., **1995**. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmos. Environ.*, 29, 1685-1695.
- L'Hermite N. et Gouzy A., **2008**. Pesticides dans l'air ambiant (1/2) : utilisation de l'outil Sph'Air pour déterminer les substances phytosanitaires à surveiller dans le compartiment aérien.
- Lane D. A and Katz M., **1997**. Fate of Pollutants in the Air and Water Environments. Suffet, I. H., Ed., Wiley-Interscience, New York, p 137.
- Lanyi K. and Dinya Z., **2005**. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchem. Journal*, 80, 79-87.
- Larsson P., Okla L., Woin P., **1990**. Atmospheric transport of persistent pollutants governs uptake by holarctic terrestrial biota. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1599-1601.
- Laskin A., Cowin J.P., Iedema M.J., **2006**. Analysis of individual environmental particles using modern methods of electron microscopy and X-ray microanalysis. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 150, 260–274.
- Laux J. M., Fister T. F., Finlayson-Pitts B. J., Hemminger J.C., **1996**. X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of the Effects of Water Vapor on Ultrathin Nitrate Layers on NaCl. *J. Phys. Chem.*, 100, 19891-19897.
- Le Person A., Mellouki A., Munoz A., Borrás E., Martín-Reviejo M, Wirtz K., **2007**. Trifluralin: photolysis under sunlight conditions and reaction with HO° radicals. *Chemosphere*, 67, 376-383.
- Lembrich D., Beese F., Scheunert I., **1999**. Microcosm studies on the volatility of pesticides from soil surfaces. *J. Environ. Qual.*, 28, 721-726.
- Li J., Zhu T., Wang F., Qiu X.H., Lin W.L., **2006**. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 63, 33–41.
- Loki J., Rajkai K., Czyz E.A., Dexter A.R., Diaz-Pereira E., Dumitriu E., Enache R., Fleige H., Horn R., de la Rosa D., Simota C., **2005**. SIDASS project Part 4. Wind erodibility of cultivated soils in north-east Hungary. *Soil and Tillage Research*, 82, 39-46.
- Luna M., Rieutord F., Melman N.A., Dai Q., Salmeron M., **1998**. Adsorption of water on alkali halide surfaces studied by scanning polarization force microscopy. *J. Phys. Chem. A*, 102, 6793-6800.
- Maguire R.J., **1991**. Kinetics of pesticide volatilization from the surface of water. *J. Agric. Food. Chem.*, 39, 1674-1678.

- Majewski M., Desjardins R., Rochette P., Pattey E., Selber J., Glotfelty D., **1993**. Field comparison of an eddy accumulation and an aerodynamic-gradient system for measuring pesticide volatilization fluxes. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 121-128.
- Majewski M.S. and Capel P.D., **1995**. Pesticides in the atmosphere. Distribution, trends, and governing factors. Ann Arbor Press, Inc., Chelsea, Michigan, 214 p.
- Majewski M.S., Foreman W.T., Goolsby D.A., **2000**. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part I – rain. *Sci. Total Environ.*, 248, 201-212.
- Marlière F., **2001**. Pesticides dans l'air ambiant. Rapport INERIS DRC 01 – 27138 – AIRE n°801- FMr. <http://www.lcsqa.org/system/files/etude12.pdf>
- Mast M.A., Campbell D.H., Ingersoll G.P., Foreman W.T., Krabbenhoft D.P., **2003**. Atmospheric deposition of nutrients, pesticides, and mercury in Rocky Mountain National Park, Colorado, 2002. US Department of the Interior, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 03-4241.
- Mc Laughling A. and Mineau P., **1995**. The impact of agricultural practices on biodiversity. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 55, 201-212.
- Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H., **2003**. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts. *Atmos. Environ.*, 37, 3201–3211.
- Miller P.C.H., Butler-Ellis M.C., **2000**. Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers. *Crop Protection*, 19, 609-615.
- Millet M., Wortham H., Sanusi A., Mirabel P., **1997**. Atmospheric Contamination by Pesticides : Determination in the Liquid, Gaseous and Particulate Phases. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 4, 172-180.
- Millet M., **1999**. Etude des processus qui conduisent à la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Mogili P.K., Kleiber P.D., Young M.A., Grassian V.H., **2006**. Heterogeneous uptake of ozone on reactive components of mineral dust aerosol: an environmental aerosol reaction chamber study. *J. Phys. Chem. A*, 110, 13799-13807.
- Moreau-Guigon E., Motelay-Massei A., Harner T., Pozo K., Diamond M., Chevreuil M., Blanchoud H., **2007**. Vertical and temporal distribution of persistent organic pollutants in Toronto. 1. Organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2172-2177.
- Mun R.P., Young B.W., Boger D.V., **1999**. Atomisation of dilute polymer solutions in agricultural spray nozzles. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 83,163-178.
- Munoz A., Vera T., Rodenas M., Borrás E., Vázquez M., Marques M., Gomez-Alvarez E., **2008**. Studies of atmospheric degradation of chlorpyrifosmethyl at euphore chambers.

- 5th European Conference on pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environnement. 11th Symposium on Chemistry and Fate of Modern pesticides.
- ORP, Observatoire des Résidus de Pesticides, site internet consulté en septembre **2008** : <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>
- ORSB, Observatoire Régional de Santé de Bretagne, **2001**. Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances : <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/index.php?pageid=244>
- Ou L.T. and Rao P.S.C., **1986**. Degradation and metabolism of oxamyl and phenamiphos in soils. *J. Environ. Sci. Health., Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 21, 25-40.
- Paillot G., **2008**. Plan Ecophyto 2018, Chantier 15 «agriculture écologique et productive». <http://agriculture.gouv.fr/sections/publications/rapports>
- Palm W.U., Elend M., Krueger H.U., Zetzsch C., **1997**. OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3389-3396.
- Palm W.U., Millet M., Zetzsch C., **1998**. OH radical reactivity of pesticides adsorbed on aerosol materials: first results of experiments with filter samples. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 41, 36-43.
- Palm W.U., Elend M., Krueger H.U., Zetzsch C., **1999**. Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere*, 38, 1241-1252.
- Pankow J.F., Storey J.M.E., Yamasaki H., **1993**. Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2220-2226.
- Park J.S., Wade T.L., Sweet S., **2001**. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmos. Environ.*, 35, 3315-3324.
- Peck A. and Hornbuckle K., **2005**. Gas-Phase concentrations of current-use pesticides in Iowa. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2952-2959.
- Perraudin E., Budzinski H., Villenave E., **2005**. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment*, 39, 6557-6567.
- Perraudin E., Budzinski H., Villenave E., **2007**. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *J Atmos Chem*, 56, 57-82.

- Petrelli G. and Mantovani A., **2002**. Environmental risk factors and male fertility and reproduction. *Contraception*, 65, 297-300.
- Pimentel D., **1995**. Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 8, 17-29.
- Pline l'Ancien, **23**, Histoire Naturelle, Livre 17, chapitre XLVII.
<http://remacle.org/bloodwolf/erudits/plineancien/livre6.htm>
- PNUE, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, **2005a**. Proposition concernant le chlordécone.
- PNUE, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, **2005b**. Proposition concernant le lindane.
- PNUE, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, **2005c**. Débarrasser le monde des pop : visite guidée de la convention de stockholm sur les polluants organiques persistants. <http://chm.pops.int/>
- Pöschl U., Letzel T., Schauer C., Niessner R., **2001**. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications. *J. Phys. Chem. A*, 105, 4029-4041.
- Pöschl U., Rudich Y., Ammann M., **2007**. Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions – Part 1: general equations, parameters and terminology. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5989-6023.
- Primbs T., Wilson G., Schmedding D., Higginbotham C., Simonich S.M., **2008**. Influence of asian and western united states agricultural areas and fires on the atmospheric transport of pesticides in the western united states. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6519-6525.
- Protocole d'Aarhus sur la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière a longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants, **1998** :
http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.htm
- Qiu X., Zhu T., Li J., Pan H., Li Q., Miao G., Gong J., **2004**. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1368-1374.
- Raja S. and Valsaraj K.T., **2005**. Heterogeneous oxidation by ozone of naphthalene adsorbed at the air–water interface of micron-size water droplets. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 55, 1345–1355.
- Rajagopalan R, Vohra KG, Rao AM., **1983**. Studies on oxidation of benzo [a] pyrene by sunlight and ozone. *Sci. Total Environ.*, 27, 33-42.

- Rapport d'office parlementaire, **2003**. La qualité de l'eau et assainissement en France. Annexes 44, 45, 49 et 51 : <http://www.senat.fr/rap/102-215-2/102-215-238.html>
- Ravishankara A.R. and Longfellow C.A., **1999**. Reactions on tropospheric condensed matter: plenary lecture. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 5433-5441.
- Règlement canadien n° 04-041 sur l'utilisation des pesticides. Ville de Montréal, 5 mai **2004**. http://www2.ville.montreal.qc.ca/divers/pdf/Reglement-Pesticides_vf.pdf
- Reyes C., Sigman M.E., Arce R., Barbas J.T., Dabestani R., **1998**. Photochemistry of acenaphthene at a silica gel/air interface. *J. Photochem. Photobiol.*, A, 112, 277-283.
- Rosen E.P., Garland E.R., Baer T., **2008**. Ozonolysis of oleic acid adsorbed to polar and nonpolar aerosol particles. *J. Phys. Chem. A*, 112, 10315-10324.
- Rüdel H., **1997**. Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces. *Chemosphere*, 35, 143-152.
- Rudich A., Benjamin I., Naaman R., Thomas E., Trakhtenberg S., Ussyshkin R., **2000**. Wetting of hydrophobic organic surfaces and its implications to organic aerosols in the atmosphere. *J. Phys. Chem. A*, 104, 5238-5245.
- Rudich Y., **2003**. Laboratory perspectives on the chemical transformations of organic matter in atmospheric particles. *Chem. Rev.*, 103, 5097-5124.
- Samsonov Y.N. and Pokrovskii L.M., **2001**. Sensitized photodecomposition of high disperse pesticide chemicals exposed to sunlight and irradiation from halogen or mercury lamp. *Atmos. Environ.*, 35, 2133-2141.
- Samsonov Y. N., **2007**. Physicochemical transformation and photochemical reactions in high-disperse substance state: chemical decomposition in aerosols and thin films made from pesticide fipronil (Adonis). *J. Atmos. Chem.*, 56, 127-147.
- Sanusi A., **1996**. Comportement physico-chimique et transport des pesticides particulaires et gazeux dans l'atmosphère. Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Wortahm H., **1999**. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmos. Environ.*, 33, 4941-4951.
- Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Wortham H., **2000**. Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport. *Sci. Total Environ.*, 263, 263-277.
- Sauret N., Millet M., Herckes P., Mirabel P., Wortham H., **2000**. Analytical method using gas chromatography and ion trap tandem mass spectrometry for the determination of S-triazines and their metabolites in the atmosphere. *Environ. Pollut.*, 110, 243-252.

- Sauret N., **2002**. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les trois phases atmosphériques : Incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Sauret N., Wortham H., Putaud J.P., Mirabel P., **2008**. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmos. Environ.*, 42, 544–553.
- Sauret-Szczepanski N., Mirabel P., Wortham H., **2006**. Development of an SPME-GC-MS/MS method for the determination of pesticides in rainwater: Laboratory and field experiments. *Environ. Pollut.*, 139, 133-142.
- Schäfer R.B., Caquet T., Siimes K., Mueller R., Lagadic L., Liess M., **2007**. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Sci. Total Environ.*, 382, 272–285.
- Scheringer M., Salzman M., Stroebe M., F. Wegmann F., Fenner K., Hungerbühler K., **2004**. Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies. *Environ. Pollut.*, 128, 177–188.
- Scheyer, A., **2004**. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Scheyer A., Graeff C., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2005a**. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere*, 58, 1517–1524.
- Scheyer A., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2005b**. A multiresidue method using ion-trap gas chromatography–tandem mass spectrometry with or without derivatisation with pentafluorobenzylbromide for the analysis of pesticides in the atmosphere. *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 1226–1233.
- Scheyer A., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2007a**. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmos. Environ.*, 41, 3604–3618.
- Scheyer A., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2007b**. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites. *Atmos. Environ.*, 41, 7241–7252.
- Schreinemachers D.M., **2003**. Birth malformations and other adverse perinatal outcomes in four U.S. Wheat-producing states. *Environ. Health Perspect.*, 111, 1259–64.

- Segal-Rosenheimer M. and Dubowski Y., **2007**. Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *J. Phys. Chem. C*, 111, 11682-11691.
- Segal-Rosenheimer M. and Dubowski Y., **2008**. Photolysis of thin films of cypermethrin using in situ FTIR monitoring: Products, rates and quantum yields. *J. Photochem. Photobiol., A*, 200, 262–269.
- Seinfeld J.H. and Pandis S.N., **1998**. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Wiley Interscience publication, USA.
- Shen L., Wania F., Lei Y.D., Teixeira C., Muir D.C.G., Bidleman T.F., **2005**. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 409-420.
- Sinclair C. and Boxall A.B.A., **2003**. Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4617-4625.
- Spark K.M. and Swift R.S., **2002**. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.*, 298, 147-161.
- Stemmler K., Ammann M., Donders C., Kleffmann J., George C., **2006**. Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature*, 440, 195-198.
- Stoppelli I.M. de Brito S.A., Crestana S., **2005**. Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil. *Environment International*, 31, 731-738.
- Su Y., Hung H., Blanchard P., Patton G.W., Kallenborn R., Konoplev A., Fellin P., Li H., Geen C., Stern G., Rosenberg B., Barri L.A., **2008**. A circumpolar perspective of atmospheric organochlorine pesticides (OCPs): Results from six Arctic monitoring stations in 2000–2003. *Atmos. Environ.*, 42, 4682–4698.
- Sun P., Blanchard P., Brice K., Hites R.A., **2006**. Atmospheric organochlorine pesticide concentrations near the Great Lakes: Temporal and spatial trends. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6587-6593.
- Tepljakov A.V. and Bent B.E., **1995**. Distinguishing direct and quasi-direct mechanisms for an Eley–Rideal gas/surface reaction. Stereochemistry of H addition to cyclohexene on Cu(100). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91, 3645 – 3654.
- UIPP, Union des Industries de la Protection des Plantes, **2005**. Dossier d'informations sur les produits de protection des plantes : <http://www.uipp.org/index.php>
- UIPP, Union des Industries de la Protection des Plantes, **2008**. Rapport d'activité 2007-2008. <http://www.uipp.org/index.php>

- Unsworth J.B., Wauchope R.D., Klein A.W., Dorn E., Zeeh E., Yeh S.M., Akerblom M., Racke K.D., Rubin B., **1999**. Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere. *Pure Appl. Chem.*, 71, 1359-1383.
- Usher C.R., Michel A.E., Grassian V.H., **2003**. Reactions on mineral dust. *Chem. Rev.*, 103, 4883-4939.
- Van Den Berg F., Kubiak R., Benjey W.G., Majewski M.S., Yates S.R., Reeves G.L., Smelt J.H., Van der Linden A.M.A., **1999**. Emission of the pesticides into the air. *Water Air Soil Pollut.*, 115, 195-218.
- Van Der Werf H.M.G., **1996**. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 60, 81-96.
- Van Jaarsveld J.A. and Van Pul W.A.J., **1999**. Modelling of atmospheric transport and deposition of pesticides. *Water Air Soil Pollut.*, 115, 167-182.
- Van Pul W.A.J., De Leeuw F.A.A.M., Van Jaarsveld J.A., Van Der Gaag M.A., Sliggers C.J., **1998**. The potential for long-range transboundary atmospheric transport. *Chemosphere*, 37, 113-141.
- Van Pul W.A.J., Bidleman T.F., Brorstrom-lunden E., Builtjes P.J.H., Dutchak S., Duyzer J.H., Gryning S.E., Jones K.C., Van Dijk H.F.G., Van Jaarsveld H.A., **1999**. Atmospheric transport and deposition of pesticides: an assessment of current knowledge. *Water Air Soil Pollut.*, 115, 245-256.
- Van Straalen, N.M. and van Gestel, C.A.M., **1999**. Ecotoxicological risk assessment of pesticides subject to long-range transport. *Water Air Soil Pollut.*, 115: 71-81.
- Vera T., Munoz A., Rodenas M., Vazquez M., Borrás E., Marques M., Mellouki W., Sidebottom H., **2008**. Atmospheric fate of Hymexazol: simulation chamber studies. 5th European Conference on pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environnement. 11th Symposium on Chemistry and Fate of Modern pesticides.
- Vingarzan R., **2004**. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.*, 38, 3431-3442.
- Vlasenko A., George I.J., Abbatt J.P.D., **2008**. Formation of volatile organic compounds in the heterogeneous oxidation of condensed-phase organic films by gas-phase OH. *J. Phys. Chem. A*, 112, 1552-1560.
- Vogel J.R., Majewski M.S., Capel P.D., **2008**. Pesticides in rain in four agricultural watersheds in the United States. *J. Environ. Qual.*, 37, 1101-1115.
- Waite D. T., Cessna A. J., Grover R., Kerr L. A., Snihura A. D., **2004**. Atmospheric Pollutants and Trace Gases. *Environmental Concentrations of Agricultural Herbicides in*

- Saskatchewan, Canada: Bromoxynil, Dicamba, Diclofop, MCPA, and Trifluralin. *J. Environ. Qual.*, 33, 1616–1628.
- Wang J., Lee Y.-N., Daum P.H., Jayne J., Alexander M.L., **2008**. Effects of aerosol organics on cloud condensation nucleus (CCN) concentration and first indirect aerosol effect. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6325–6339.
- Wania F., **2003**. Persistent Organic Chemicals for Long-Range Transport and Accumulation in Polar Regions. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1344-1351.
- Waymann B. and Rüdell H., **1995**. Influence of air velocity, application dose, and test area size on the volatilization of lindane. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 58, 371-378.
- Wienhold B.J. and Gish T.J., **1994**. Effect of Formulation and Tillage Practice on Volatilization of Atrazine and Alachlor. *J. Environ. Qual.*, 23, 292-298.
- Wong F., Alegria H. A., Bidleman T.F., Alvarado V., Angeles F., Galarza A.A., Bandala E.R., Hinojosa I. de la C., Estrada I.G., Reyes G.G., Gold-Bouchot G., Zamora J.V.M., Murguía-González J., Espinoza E.R., **2009**. Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 704–710.
- Woodrow J.E., Crosby D.G., Mast T., Moilanen K.W., Seiber J.N., **1978**. Rates of transformation of trifluralin and parathion vapors in air. *J. Agric. Food. Chem.*, 26, 1312-1316.
- Wortham, H., Bon Nguyen, E., Masclet, P., Mouvier, G., **1993**. Study of heterogeneous reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons I: weakening of PAH-support bonds under photonic irradiation. *Sci. Total Environ.*, 128, 1–11.
- Wu C.-H., Salmeen I., Niki H., **1984**. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 603-607.
- Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H., **1982**. Effects of ambient temperature on aspects of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189-194.
- Yao Y., Harner T., Blanchard P., Tuduri L., Waite D., Poissant L., Murphy C., Belzer W., Aulagnier F., Sverko E., **2008**. Pesticides in the Atmosphere Across Canadian Agricultural Regions. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5931-5937.
- Yusà V., Coscollà C., Mellouki W., Pastor A., de la Guardia M., **2009**. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *J. Chromatogr. A* (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.02.019

PARTIE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

Je n'ai trouvé qu'une chose pour laquelle en Europe on ne prélève pas encore d'argent, une chose que chacun peut commander comme il veut : l'aspiration de l'air. Pourtant je croirais presque que ce n'est qu'un oubli...

Le Papalagi, Erich Scheurmann, 1920

CHAPITRE IV

IV. METHODOLOGIE

Ce chapitre a pour but de présenter le matériel utilisé et la méthodologie développée pour aborder la réactivité hétérogène des pesticides dans l'atmosphère. Les différents choix effectués, concernant aussi bien les produits phytosanitaires que le système analytique, seront expliqués et justifiés.

IV.1. Choix préliminaires

Avant de présenter plus en détail la méthodologie entreprise dans cette étude, il convient d'expliquer quelques choix de départ, notamment celui des pesticides et des particules sélectionnés.

IV.1.1. Composés organiques étudiés

IV.1.1.a. Les pesticides ciblés par l'étude

L'étude porte sur trois herbicides : l'alachlore, la terbuthylazine et la trifluraline. Afin d'éprouver les montages expérimentaux développés, les molécules ont été sélectionnées selon leurs caractéristiques physico-chimiques différentes. Plus particulièrement, elles présentent trois potentialités de volatilisation distinctes comme le montre en partie leur pression de vapeur saturante (Cf. *Tab. IV.1*).

De plus, ces paramètres physico-chimiques impliquent une répartition gaz/particules dans l'atmosphère variée. Ainsi, la trifluraline est majoritairement présente dans l'air en phase

gazeuse quelque soit la température ambiante [Scheyer et al., 2005b ; Scheyer et al., 2008]. L'alachlore est réparti entre les deux phases avec une préférence pour la phase gazeuse [Scheyer et al., 2005b ; Sauret et al., 2008 ; Scheyer et al., 2008]. Enfin, la terbuthylazine est presque exclusivement associée à des particules atmosphériques [Sauret et al., 2000 ; Sauret et al., 2008].

Composés :	Alachlore	Terbuthylazine	Trifluraline	Diflufenicanil
Famille chimique [1]	Chloroacétamides	Chlorotriazines	Toluidines	Phenoxynicotinilide [5]
Activité biologique principale [1]	Herbicide systémique sélectif	Herbicide systémique	Herbicide sélectif	Herbicide
Masse molaire (g.mol⁻¹) [2]	269,77	229,71	335,29	394,3
Point de fusion (°C) [2]	40	178	49	160
Pression de vapeur saturante (mPa) [3]	3 (25°C)	0,15 (20°C)	13,7 (25°C)	4,24.10 ⁻³ (25°C) [2]
Constante de Henry (mPa.m³.mol⁻¹) [2]	0,843	3,77	1,04.10 ⁴	32,9
Solubilité dans l'eau (mg.L⁻¹) [2]	240 (25°C)	8,5 (20°C)	0,184 (25°C)	< 0,05 (25°C)
DJA* (mg.kg⁻¹.jour⁻¹) [1]	0,0005	0,0022	0,0024	0,25 [5]
Temps de demi-vie dans l'air** [4]	3 h	1,1 j	5 h	3,3 j

[1] GRAP Poitou-Charentes, 2004 ; [2] SYRRES, 2008 ; [3] C.I.L., 2005 ; [4] AOPWIN v.1.92, 2000 ; [5]

AGRITOX

* DJA=Dose journalière admissible, calculée à partir de la Dose Sans Effet de l'espèce animale la plus sensible.

** Estimation de la réaction en phase gazeuse avec le radical OH ([OH]=1,5.10⁶ molec.cm⁻³) sur un jour de 12 heures, d'après le modèle AOPWIN basé sur les relations structure/réactivité d'Atkinson.

Tableau IV.1 : Nature et principales caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés

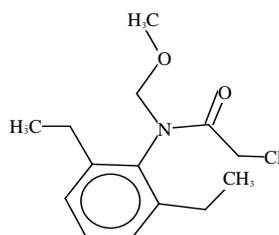
Remarque : Au départ, le diflufenicanil faisait partie des pesticides sélectionnés. Cependant, il a été retiré de l'étude suite à des difficultés de volatilisation (Cf. Section IV.1.4).

Les molécules étudiées ont été également choisies car elles sont (ou ont été) largement utilisées. Elles sont essentiellement employées en milieu agricole pour le désherbage des grandes cultures telles que les céréales ou le maïs.

☞ **Alachlore**

L'alachlore, aussi appelé metachlore, est un herbicide de prélevée à usage agricole permettant de contrôler la croissance des adventices en un seul traitement [GRAP Poitou-Charentes, 2004 ; INERIS, 2007a]. Il agit en inhibant la synthèse de certaines protéines et l'élongation des racines avec une efficacité particulière envers les graminées et de nombreuses dicotylédones [INERIS, 2007a ; EXTOTNET, 2008]. Il est employé comme

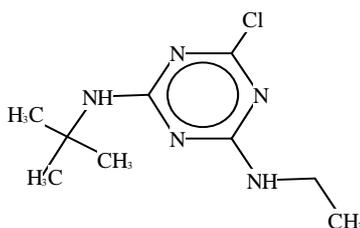
produit de substitution de l'atrazine. Quelle que soit la forme physique d'origine, cette substance est remise en solution avant application sous forme de spray. Ce produit phytosanitaire est largement utilisé sur le maïs, généralement en mélange avec de la pendiméthaline [GRAP Poitou-Charentes, 2004 ; INERIS, 2007a]. Mais, le soja, le sorgho, le tournesol, le coton et certains légumes (choux, pomme de terre...) peuvent aussi être traités par cette substance [E-PHY, 2008 ; Speclab, 2008]. Celle-ci est applicable pendant le repos végétatif à la sortie de l'hiver (mars-avril), lorsque les mauvaises herbes sont encore au stade de plantule [INERIS, 2007a]. La consommation française d'alachlore peut être estimée à 700 tonnes par an [INERIS, 2007a]. Aux Etats-Unis, ce composé est l'un des herbicides les plus répandus [EXTOXNET, 2008].



Structure chimique de l'alachlore

☞ **Terbuthylazine**

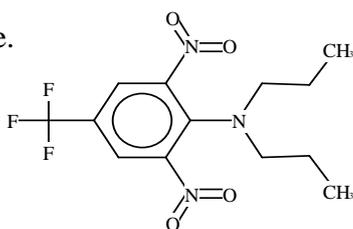
La terbuthylazine est couramment utilisée en Europe pour le désherbage en arboriculture et viticulture (mars à avril) ainsi qu'en cultures intensives du maïs et du sorgho (avril à juin) [GRAP Poitou-Charentes, 2004 ; E-PHY, 2008 ; Speclab, 2008]. Elle peut aussi être employée pour le désherbage en milieu urbain (janvier et février). Non utilisé aux Etats-Unis, cet herbicide est aussi totalement interdit depuis juin 2004 en France (Cf. **Tab. IV.II**) [Speclab, 2008]. Auparavant, la terbuthylazine était uniquement utilisée en association avec des substances telles que le glyphosate ou l'aminotriazole par pulvérisation liquide [GRAP Poitou-Charentes, 2004]. Comme toutes les triazines, la terbuthylazine agit sur les adventices en pénétrant essentiellement par les racines. Elle exerce alors son action au niveau des feuilles en bloquant la photosynthèse après un transport par la sève brute [Sauret, 2002 ; E-PHY, 2008]. Les triazines sont généralement connues pour leur grande stabilité chimique. Néanmoins un métabolite de la terbuthylazine est régulièrement recherché (et retrouvé) dans les eaux superficielles, souterraines et de pluie [Sauret et al., 2000 ; GRAP Poitou-Charentes, 2004]. Il s'agit de la terbuthylazine déséthyl.



Structure chimique de la terbuthylazine

☞ Trifluraline

La trifluraline, incorporée au sol et mélangée à la terre, est un herbicide à base de dinitroaniline utilisé en grande quantité pour la destruction en pré-émergence des mauvaises herbes (graminées et dicotylédones) en milieu agricole [Le Person, 2006]. Elle est essentiellement employée, de mars à avril, pour le désherbage du colza et du tournesol mais aussi d'une grande variété de cultures céréalières (blé, seigle, orge...) et légumières (choux, pois, carottes...). [GRAP Poitou-Charentes, 2004 ; E-PHY, 2008 ; Speclab, 2008]. Quelques applications sont possibles en milieu non agricole sur les arbres et arbustes d'ornement des parcs et jardins [INERIS, 2007b]. Ce produit phytosanitaire est souvent commercialisé en mélange avec des substances telles que le linuron, l'isoxaben ou le clomazone [INERIS, 2007b]. Par ailleurs, son utilisation croît dans certains pays comme la Grande-Bretagne alors qu'elle est interdite aux Pays-Bas et en Norvège, par exemple [Le Person, 2006]. En France, la consommation annuelle peut être estimée à plusieurs centaines de tonnes au début des années 2000 [INERIS, 2007b]. La trifluraline est assez volatile comparé à l'ensemble des pesticides et est sujette à la volatilisation à partir du sol même si l'incorporation en profondeur permet de limiter ce phénomène.



Structure chimique de la trifluraline

Les études portant sur la réactivité des pesticides dans l'atmosphère sont peu nombreuses. De plus, vu que le nombre de substances actives mises sur le marché est assez conséquent, il est difficile de trouver dans la littérature des travaux portant sur les mêmes molécules. Etant donné que les trois herbicides sélectionnés sont ou ont été intensivement utilisés, les informations les concernant sont un peu plus fournies que pour d'autres. Cet élément vient renforcer la décision prise. Ainsi, la réactivité hétérogène de la terbuthylazine a été étudiée par rapport aux radicaux OH par Palm et al. (1997). Les travaux de Le Person et al. (2007) se sont intéressés à la dégradation de la trifluraline en phase gazeuse.

Suite aux évolutions récentes de la réglementation européenne et nationale, ces composés sont ou vont être définitivement interdits d'utilisation en France, du moins en tant que produits phytosanitaires comme le montre le **tableau IV.2**. Cet élément pouvait difficilement être prévu au moment de l'élaboration de ce projet. Néanmoins, l'étude de ces

composés permet d'appréhender le comportement global des pesticides appartenant aux mêmes familles chimiques.

Niveau	européen		national	
	Produit phytopharmaceutique ^a	Biocide ^b	Avis du 26 septembre 2003 ^c	Ecophyto 2018 ^d
Alachlore*	Interdit (décision 2006/966/CE) du 18 décembre 2006)**	-	-	Interdit au 31/12/08
Terbuthylazine*	Interdit (décision 2008/934/CE)	Inscrit en annexes I, II	Interdit au 30/06/04***	-
Trifluraline*	Interdit (décision 2007/629/CE) du 20 septembre 2007)	-	-	Interdit au 31/12/08
Naphtalène*	Interdit (décision 2004/129/CE) du 30 janvier 2004	Inscrit en annexes II	-	-

^a Directive CEE n°91/414 ; ^b Directive 98/8/CE ; ^c Journal officiel disponible sur le site Legifrance ; ^d Paillotin G., 2008

* Aucun composé n'est concerné par la réglementation internationale (Protocole d'Aarhus ou Convention de Stockholm).

** En application nationale de la décision européenne, l'alachlore est totalement interdit en France depuis le 18 juin 2008 (JO du 9 juin 2007).

*** Interdit depuis le 30 septembre 2003 en zones agricoles et non agricoles, cet avis concerne la période supplémentaire d'utilisation allouée au désherbage de la vigne.

Tableau IV.2 : Réglementation européenne et nationale des composés organiques étudiés (les interdictions concernent la distribution et l'utilisation pour tous les usages)

IV.1.1.b. Le naphtalène

Afin de tester les montages expérimentaux mis au point dans cette étude, un autre composé a été sélectionné. Il s'agit du naphtalène, un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP), dont la structure est indiquée ci-dessous :



Structure chimique du naphtalène

Les HAP sont des molécules dont la réactivité atmosphérique (homogène et hétérogène) est bien mieux connue que celle des pesticides. Il est par conséquent plus facile de trouver des informations dans la littérature afin de discuter et de valider les résultats obtenus.

Le naphtalène est formé de deux noyaux benzéniques condensés, contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène. Il est le HAP le plus léger, le plus volatil (Cf. **Tab. IV.3**) et le plus abondant en atmosphère urbaine [Bunce et al., 1997 ; Chen et al.,

2006 ; Nishino et al., 2008]. Il se trouve presque exclusivement en phase gazeuse dans l'air. Comme pour tous les HAP, ses émissions atmosphériques sont en grande partie la conséquence de la combustion incomplète de bois et de combustibles fossiles. Par ailleurs, le naphthalène est également produit à une échelle industrielle puisqu'il entre dans la composition de divers produits chimiques (plastifiants, teintures, résines, désinfectants...). Il est intéressant de noter qu'il peut être utilisé en tant qu'insecticide et fongicide, notamment comme répulsif pour les mites (boules de naphthaline) [INERIS, 2006]. D'ailleurs, la vaporisation des boules antimites représente la deuxième source de naphthalène dans l'atmosphère après la combustion. Ainsi, ce composé est pris en compte par les directives européennes concernant les produits phytopharmaceutiques et les biocides (Cf. *Tab. IV.2*). De ce fait, sa sélection est d'autant plus cohérente pour cette étude.

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Point de fusion (°C)	Pression de vapeur saturante (Pa)	Constante de Henry (Pa. m ³ .mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	Temps de demi-vie dans l'air (h)*
128,18	80,2	11,3	44,6	31	6

* Estimation de la réaction en phase gazeuse avec le radical OH ([OH]=1,5.10⁶ molec.cm⁻³) sur un jour de 12 heures, d'après le modèle AOPWIN basé sur les relations structure/réactivité d'Atkinson.

Tableau IV.3 : Principales caractéristiques physico-chimiques du naphthalène [SYRRES, 2008]

IV.1.2. Les particules

La composition physico-chimique d'une particule atmosphérique peut être complexe (Cf. *Annexe III*). Toutefois, plus de 90% du flux total d'émission de particules dans la troposphère provient de sources naturelles dont les principales sont les océans et les déserts secs. Ces derniers génèrent essentiellement des particules minérales. Par ailleurs, nous ne connaissons pas la nature des particules sur lesquelles s'adsorbent les pesticides. Cependant, nous avons émis l'hypothèse qu'une fraction d'entre eux s'adsorbe sur des particules provenant de l'érosion des sols, notamment agricoles. Rassemblant ces deux informations, nous avons donc choisi de nous intéresser plus particulièrement aux particules émises par les sols.

Ces particules ont une composition chimique proche voire identique de celle du sol (ou de la roche) d'où elles sont érodées [Goudie and Middleton, 2001, Usher et al., 2003]. L'abondance relative des éléments et des oxydes majeurs de la croûte terrestre continentale

est présentée dans le **tableau IV.4**. On observe que les oxydes d'aluminium et de silicium sont largement dominants. De plus, de nombreuses études sur le contenu des poussières minérales atmosphériques de différentes origines montrent qu'elles sont toutes constituées à près de 60% de SiO_2 et de 10-15% de Al_2O_3 [Goudie and Middleton, 2001 ; Sobanska et al., 2003]. Le pourcentage des autres oxydes (Fe_2O_3 , MgO , CaO ...) est plus faible et varie selon la provenance. Comme le montre la **figure IV.1**, les particules minérales collectées à divers endroits à travers le monde présentent de faibles variations du contenu en éléments fondamentaux. Encore une fois, il apparaît que le silicium est de loin le principal constituant de la poussière minérale. Par ailleurs, pour faciliter l'étude entreprise, il est préférable de partir d'une matrice simple, dans notre cas d'une particule élémentaire [Alebic-Jurevic et al., 1990]. Nous avons donc choisi de travailler avec des particules de silice pour représenter l'aérosol minéral atmosphérique.

Elément	Pourcentage (%)	Oxydes	Pourcentage (%)
Si	30,348	SiO_2	61,5
Al	7,744	Al_2O_3	15,1
Fe	3,089	Fe_2O_3	6,28
Ca	2,945	CaO	5,5
Na	2,567	Na_2O	3,2
Mg	1,351	MgO	3,7
K	2,865	K_2O	2,4
Ti	0,3117	TiO_2	0,68
Ba	0,0668	BaO	0,0584
Mn	0,0527	MnO	0,1

Tableau IV.4 : Abondance relative des éléments et des oxydes majeurs de la croûte continentale [Usher et al., 2003 et références associées]

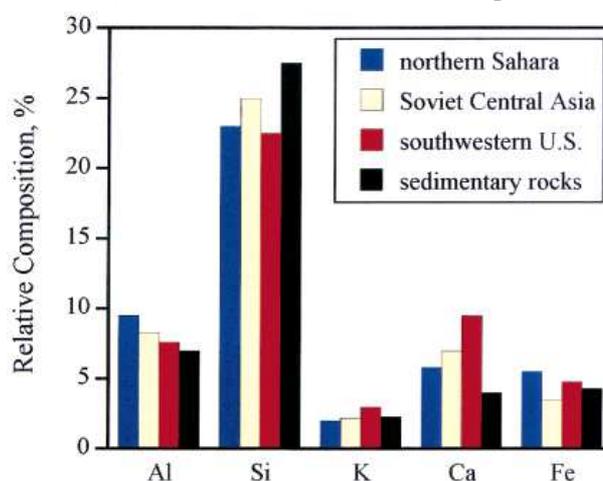


Figure IV.1 : Concentrations relatives des principaux constituants des particules minérales atmosphériques de différentes origines [Usher et al., 2003 et références associées]

Par ailleurs, les surfaces des particules d'oxydes inorganiques retrouvées dans l'atmosphère sont souvent simulées, en première approximation, par de la silice commerciale [Reyes et al., 1998]. Effectivement, de nombreuses études de réactivité hétérogène ont été réalisées à la surface de silice [Wu et al., 1984 ; Alebic-Juretic et al., 1990 ; Palm et al., 1997 ; Palm et al., 1998 ; Palm et al., 1999 ; Perraudin et al., 2005 ; Perraudin et al., 2007a ; Perraudin et al., 2007b]. D'une part, pour que les expériences soient le plus reproductibles possibles, il est impératif que la taille de ces aérosols soit calibrée [Palm et al., 1997]. D'autre part, Palm et al. (1997) ont effectuée des travaux similaires à cette étude pour la terbuthylazine. Il nous a donc paru intéressant de choisir un type de particules de silice proche de celles que ces auteurs ont utilisé afin de pouvoir comparer nos résultats avec les leurs.

Pour toutes ces raisons, nous avons opté pour une silice hydrophobe formée à partir de silice hydrophile par ajout de silane ou siloxane (Hydrophobic fumed silicas Aerosil R812, Degussa). Cette particule ultrafine (6-8 nm) s'agglomère naturellement en aérosols de quelques μm de diamètre [Communication orale du service technique de Degussa]. Sa surface spécifique est de $260 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. D'après leur taille et leur composition, les particules de silice sélectionnées peuvent être assimilées à des aérosols minéraux d'origine naturelle (Cf. **Fig. IV.2**).

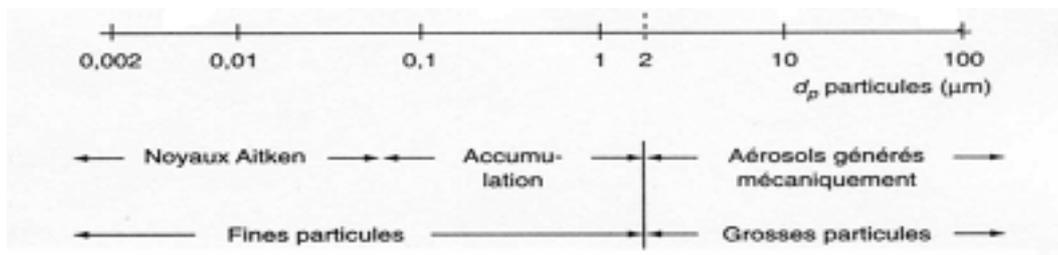


Figure IV.2 : Classification des aérosols atmosphériques selon leur taille [Renoux et Bouland, 1998]

Des images prises par ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) de la surface des particules de silice utilisée est présentée **figure IV.3**. On peut observer les agrégats qui se forment naturellement entre les grains fins de silice et l'irrégularité de la surface.

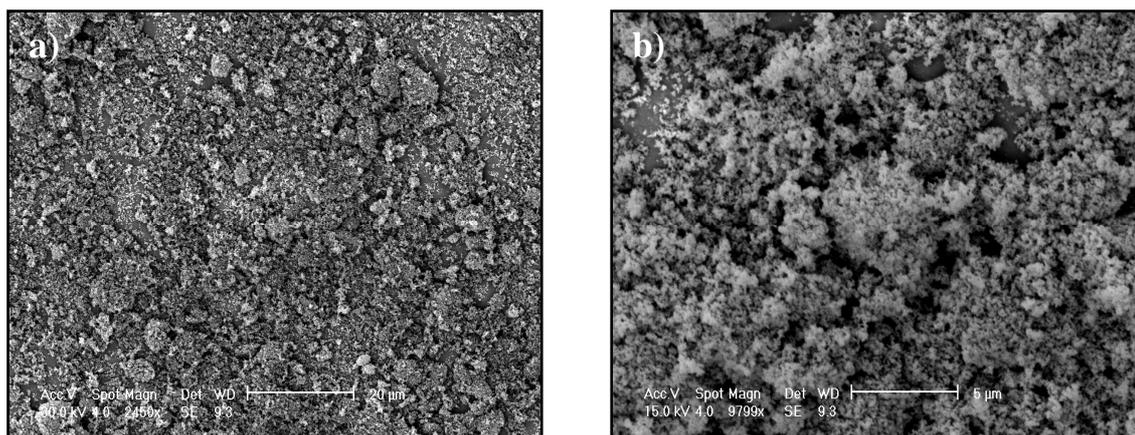


Figure IV.3 : Images au ESEM des particules de silice utilisées (Aerosil R812) à deux échelles différentes : **a)** $\times 2450$ et **b)** $\times 9799$

Remarque :

Lors des expériences de validation du montage expérimental d'ozonolyse effectué sur le naphthalène, un second type de support a été employé afin d'étudier l'influence de la nature des particules sur la réactivité. Il s'agit de résine amberlite XAD-4, un polymère styrène-divinylbenzène hydrophobique. Ce type d'amberlite a été souvent utilisé pour le piégeage des HAP gazeux atmosphériques [Gundel et al. 1995; Temime-Roussel et al., 2004 ; Goriaux et al., 2006b ; Tasdemir and Esen, 2007], principalement en raison de sa grande surface spécifique et de la bonne réversibilité du phénomène d'adsorption. La XAD-4 choisie a un diamètre de $1 \mu\text{m}$ et une surface spécifique de $72\,500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

IV.1.3. Système analytique

Avant d'entreprendre les études de cinétique, il est indispensable de disposer d'un système analytique fiable et suffisamment sensible pour la détection des concentrations attendues des réactifs, et en particulier celles des pesticides. Une attention particulière est portée sur le choix des différentes composantes de la chaîne analytique : mode d'injection, séparation et détection.

IV.1.3.a. La séparation

La séparation des pesticides est souvent une opération délicate car cette catégorie de composés regroupe un grand nombre de familles chimiques avec des caractéristiques très variées. Toutefois, la séparation n'est pas une contrainte forte dans cette étude puisque la réactivité de chaque produit phytosanitaire a été mesurée séparément. La chromatographie est

la technique couramment utilisée pour la séparation des composés organiques : HPLC (Chromatographie Liquide Haute Pression) ou GC (Chromatographie capillaire en Phase Gazeuse). Nous avons opté pour une séparation par GC. Dans le cas des pesticides, les fournisseurs préconisent une colonne analytique de faible polarité. Ceci est tout à fait justifié pour notre étude car les composés choisis sont moyennement polaires.

Pour comparer et prévoir le comportement des colonnes capillaires, il est utile de calculer le rapport de phase β [Rouessac and Rouessac, 2004].

$$\beta = d_c / 4e_f \quad \text{avec} \quad d_c : \text{diamètre interne de la colonne}$$

$$e_f : \text{épaisseur du film déposé}$$

Pour des composés peu ou moyennement volatils, on choisira une colonne avec $\beta > 100$, ce qui est le cas pour la colonne sélectionnée ($\beta = 320$). Celle-ci est une CP-SIL 8 CB (30m x 0,32mm $d_f=0,25\mu\text{m}$; composition 5% copolymère de diphenyle et 95% diméthylpolysiloxane ; Varian). Notons que le gaz vecteur est l'hélium.

IV.1.3.b. L'injection

Dans le cas d'une chromatographie capillaire en phase gazeuse, il existe plusieurs modes d'injection et plusieurs types d'injecteurs.

☞ **Mode d'injection**

D'après le protocole établi (Cf. Section IV.2.5), les échantillons se composeront de pesticides dilués dans une grande quantité de solvant organique. En telle situation, on procède généralement à une pré-concentration des échantillons par évaporation (évaporateur rotatif, sous flux d'azote). Cependant, cette étape est susceptible de générer des pertes de matière, de temps et de diminuer la répétabilité [Mol et al., 1995].

Une solution alternative consiste à travailler en injection grand volume (LVI : Large Volume Injection). A l'opposé d'une injection classique autorisant des volumes de quelques μL , l'injection LVI permet d'introduire des volumes élevés d'échantillon : de 1 à 1000 μL [Engewald et al., 1999]. La concentration des composés se produit au sein même du système analytique par élimination d'une grande partie du solvant. Tous les paramètres (température, débit, temps...) étant maîtrisés, cette « pré-concentration interne » présente une meilleure reproductibilité par rapport à une manipulation « externe ». L'injection LVI permet également d'abaisser la limite de détection (LD). Pour une même concentration de départ (avant

injection), une plus grande quantité de composés atteint le détecteur en mode LVI qu'en mode classique. L'injection grand volume présente donc des avantages certains dans l'analyse de traces.

Il existe deux principaux modes d'introduction pour l'injection LVI dont le principe est le suivant : les composés sont retenus dans une « chambre de rétention » pendant que le solvant vaporisé est évacué, puis les produits ciblés sont transférés dans la colonne analytique [Grob and Li, 1988 ; Bosboom et al., 1996].

➤ l'injection sur-colonne (OC : On-Column) : l'échantillon est directement introduit dans une pré-colonne de rétention,

➤ l'injection par élimination du solvant (solvent vent) : l'échantillon est introduit dans un injecteur complexe, le PTV (Programmed Temperature Vaporizing).

Les critères de choix entre les deux modes d'injection sont basés sur la pureté de l'échantillon, la volatilité et la thermolabilité des composés [Bosboom et al., 1996]. L'injection OC-LVI, simple et fiable, est préconisée pour les composés volatils et thermolabiles contenus dans une matrice propre. En effet, des impuretés à haut point d'ébullition peuvent rapidement encrasser la pré-colonne. L'injection PTV-LVI peut aisément analyser des échantillons « sales » mais est déconseillée pour des composés ayant un point d'ébullition proche de celui du solvant.

Les pesticides étudiés ne présentant pas de contraintes de volatilité (point d'ébullition très éloigné de celui du solvant) ou de thermolabilité et pour éviter d'éventuels problèmes avec la pré-colonne de l'OC-LVI, nous avons choisi d'utiliser une injection par élimination du solvant (PTV-LVI).

☞ **Injecteur**

Le PTV est un nouveau type d'injecteur idéal pour effectuer des injections grand volume et dont les performances quantitatives sont bien meilleures que celles obtenues par splitless classique. A l'inverse des injecteurs classiques, il possède un corps ayant une faible inertie thermique autorisant des variations rapides de température. De plus, il est doté d'un système de contrôle précis de la vitesse de chauffage ou de refroidissement (Cf. **Fig. IV.4**) [Clay et al.].

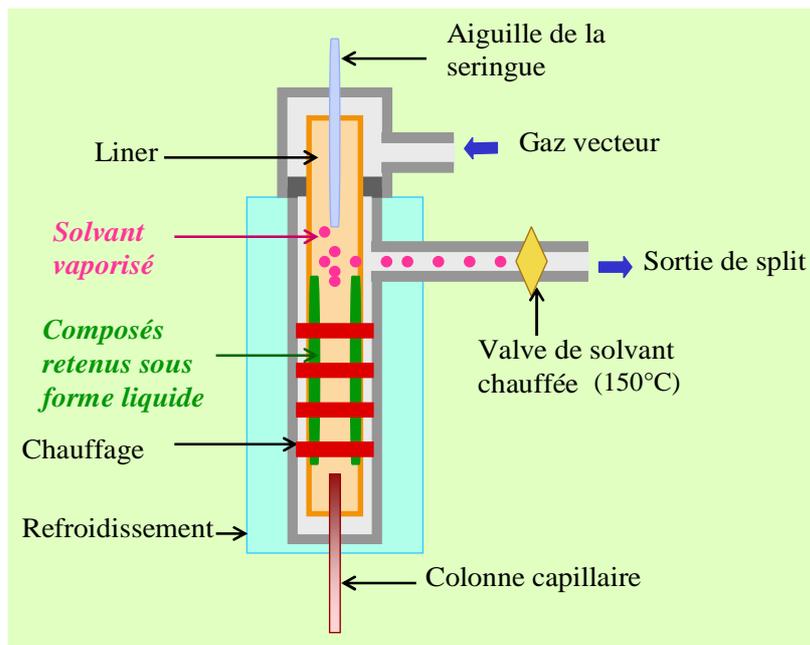


Figure IV.4 : Injecteur PTV (phase 1 et 2)

Principe [Mol et al., 1995 ; Engewald et al., 1999] :

➤ *Phase 1* : Injection : L'échantillon liquide est injecté dans le PTV à basse température. La température initiale de l'injecteur doit être inférieure à la température d'ébullition du solvant à la pression régnant dans l'injecteur.

➤ *Phase 2* : Evaporation : La température augmente rapidement à un degré suffisamment élevé pour vaporiser le solvant sans vaporiser les analytes. Le solvant est éliminé par la sortie de split ouverte. La présence d'une valve chauffée à température fixe permet la répétabilité de l'injection d'un grand volume d'échantillon. Sans chauffage stable, le solvant pourrait se recondenser, ce qui aboutirait à la diminution ou à l'arrêt du flux. Les analytes sont retenus sur les parois du liner sous forme liquide.

➤ *Phase 3* : Transfert : Une seconde rampe de température est amorcée en splitless (sortie de split fermée). Les analytes sont rapidement vaporisés et transférés de l'injecteur PTV vers la colonne. Ils se recondensent alors en tête de colonne.

➤ *Phase 4* : Nettoyage : La sortie de split est à nouveau ouverte, une troisième rampe de température peut débuter permettant le nettoyage du liner des impuretés lourdes. Parallèlement, le four de la colonne analytique entame son programme de température afin de séparer les différents composés.

Il existe trois voies d'approche de l'injection PTV-LVI [Mol et al., 1995 ; Engewald et al., 1999] :

➤ *injection unique (at once)* : l'échantillon est introduit à une vitesse assez élevée selon le principe décrit ci-dessus. L'élimination du solvant lors de son évaporation permet d'éviter l'inondation du liner. Les volumes d'injection peuvent atteindre 60 à 80 μL .

➤ *injection répétitive* : les phases 1 et 2 de l'injection unique sont répétées plusieurs fois consécutives avec de petits volumes d'échantillon (5 à 10 μL). Puis la suite du processus est entamée (phases 3 et 4).

➤ *injection en continu* : l'échantillon est introduit à une vitesse théoriquement équivalente à la vitesse d'évaporation du solvant. Un équilibre est maintenu entre le liquide injecté et la vapeur de solvant éliminée. Les étapes d'injection et d'évaporation (phases 1 et 2) ont lieu non pas successivement mais simultanément. Le volume injecté peut être de l'ordre de 1000 μL .

L'injection unique, la plus simple à mettre en œuvre et la plus couramment utilisée, a été retenue.

Remarques :

➤ *Choix du liner* [Mol et al., 1995 ; Stan and Linkerhägner, 1996a ; Engewald et al., 1999 ; Li et al., 2006] : Il existe une multitude de liners différents selon les composés à analyser et le type d'injection effectué. Le liner sélectionné, en verre, facile d'entretien, est adapté à l'introduction LVI de pesticides. Il possède :

- un large diamètre interne afin d'accueillir un grand volume d'échantillon tout en évitant une saturation du liner.
- une paroi inerte en verre dotée de callosités internes permettant la rétention des composés liquides pendant l'évaporation du solvant.

Ceci dit, le naphthalène étant très volatil, il a fallu utiliser un liner plus adapté constitué d'un matériau inerte et rempli de laine de verre. Cette dernière caractéristique permet une meilleure rétention des composés volatils pendant la phase d'évaporation du solvant.

➤ *Choix de la seringue* : Il est conseillé d'employer une aiguille à trou latéral pour optimiser la projection et la fixation des composés sur les parois internes du liner. Par ailleurs, elle doit résister au solvant utilisé.

➤ Un passeur automatique d'échantillon a été ajouté à l'ensemble analytique car le mode « at once » requiert une injection très rapide ($> 10 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$). Afin de s'affranchir de

contaminations liées à son utilisation, les flacons contenant les échantillons sont fermés par des septum constitués exclusivement de Téflon.

IV.1.3.c. La détection

La chromatographie gazeuse offre un large choix de détecteurs sensibles et sélectifs. Dans le cas des pesticides, composés fréquemment halogénés, le détecteur le plus sélectif est l'ECD (détecteur à capture d'électrons) [Stan and Linkerhägner, 1996a et 1996b]. Celui-ci est extrêmement sensible aux dérivés halocarbonés, mais la présence d'une source radioactive le soumet à une réglementation particulière. Le choix s'est porté sur le FID (Flame Ionization Detector), couramment utilisé pour la détection des composés organiques, notamment des pesticides. Considéré comme pratiquement universel, il détecte les liaisons carbone-hydrogène. Il présente généralement une bonne sensibilité et un grand domaine de linéarité. Succinctement, le principe consiste en un courant gazeux issu de la colonne et pénétrant dans la flamme d'un petit brûleur alimentée par un mélange d'hydrogène et d'air. Ce détecteur détruit l'échantillon dont la combustion produit des ions et particules chargées, responsables du passage d'un courant ionique extrêmement faible (10-12 A) entre deux électrodes. L'intensité du signal obtenu est sensible au débit massique de l'échantillon. L'aire du pic est donc proportionnelle à la masse du composé élué [Rouessac and Rouessac, 2004].

IV.1.4. Génération de pesticides gazeux

Le dernier point abordé dans les choix préliminaires concerne le recouvrement des particules par les pesticides. Comme il a déjà été mentionné au chapitre précédent, il existe plusieurs façons de procéder au recouvrement. La méthode sélectionnée va principalement influencer les interactions molécules/particules mises en jeu, la quantité de composé organique adsorbé et leur disposition sur la particule (monocouches, agrégats...). Ainsi, la réactivité hétérogène du composé en surface peut être affectée par le choix de la technique de recouvrement. En considérant qu'une fraction importante des pesticides se volatilise pendant et après les épandages, ces derniers intègrent la phase particulaire en passant de l'état gazeux à celui d'adsorbé sur la surface des particules pré-existantes dans l'atmosphère. En prenant en compte cette hypothèse, il semble judicieux d'opter pour une méthode de recouvrement faisant intervenir un équilibre gaz/solide permettant le dépôt d'une faible quantité de pesticides (inférieure à une monocouche).

Dans un premier temps, il faut donc disposer d'un flux gazeux et continu de pesticides. Pour ce faire, nous avons développé un banc à perméation. Le principe de génération du flux gazeux peut être décrit comme suit. Une cellule de perméation, contenant le pesticide pur à l'état liquide ou solide, est placée dans une enceinte parcourue par un gaz inerte (N_2). L'ensemble est disposé dans une étuve thermostatée afin de maintenir une température constante (Cf. **Fig. IV.5**). Il s'établit une concentration constante de pesticide gazeux dans la cellule. En raison de la différence de concentration de pesticide à l'intérieur de la cellule et au sein de l'enceinte en verre, les molécules diffusent au travers de la membrane poreuse. Il s'établit ainsi au bout de quelques jours ou quelques semaines une teneur constante de pesticide dans l'effluent gazeux, cette teneur est fonction de la température de l'étuve et du débit de gaz inerte. Afin d'obtenir un flux régulier, le gaz entrant dans la chambre de volatilisation doit être renouvelé toutes les 1 à 2 minutes. Le flux d'azote est donc fixé à $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les détails de la mise en application du banc à perméation sont fournis dans la publication concernant l'ozonolyse hétérogène du naphthalène insérée au chapitre suivant.

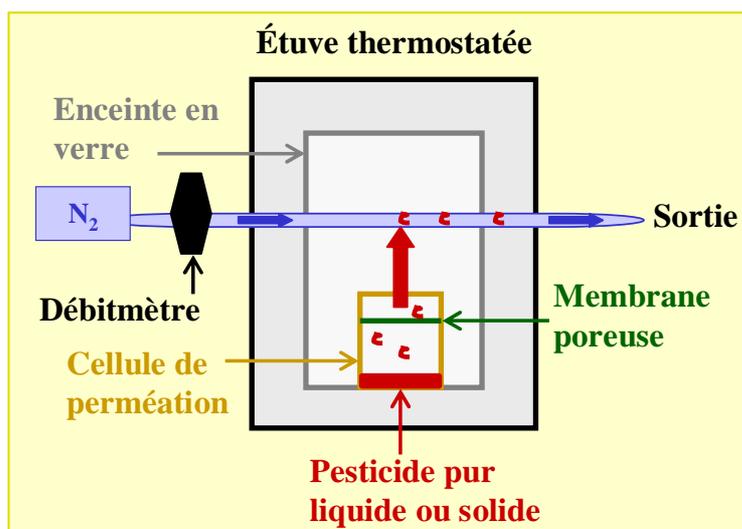


Figure IV.5 : Génération d'un flux gazeux de pesticide dans un banc à perméation

Pour vérifier si la volatilisation des pesticides est constante, la valeur exacte de la quantité de composé restant dans la cellule de perméation est suivie par pesée sur balance micrométrique. Celle-ci permet de peser la différence de masse entre la cellule de perméation contenant le pesticide et un flacon de référence. Une pesée hebdomadaire, dont l'incertitude est inférieure à 1%, est répétée deux fois pour chaque échantillon. En traçant le graphe de la masse pesée en fonction du temps, on obtient l'évolution du flux gazeux de pesticide : la génération d'un flux constant est visualisée par une droite (Cf. **Fig. IV.6**).

Dans un premier temps, la trifluraline, la terbuthylazine et le diflufenicanil sont placés à 75°C dans une étuve thermostatée (Cf. **Fig. IV.6**). A cette température, seule la trifluraline présente une volatilisation significative et régulière avec un coefficient de régression de $R^2 = 0,98$. Quant aux deux autres pesticides, ils ne se volatilisent pas à 75°C. Notons qu'à cette température, ceux-ci sont sous forme solide alors que la trifluraline est sous forme liquide. La température du banc à perméation est donc portée à 100°C afin de se rapprocher de la température de fusion de la terbuthylazine et du diflufenicanil.

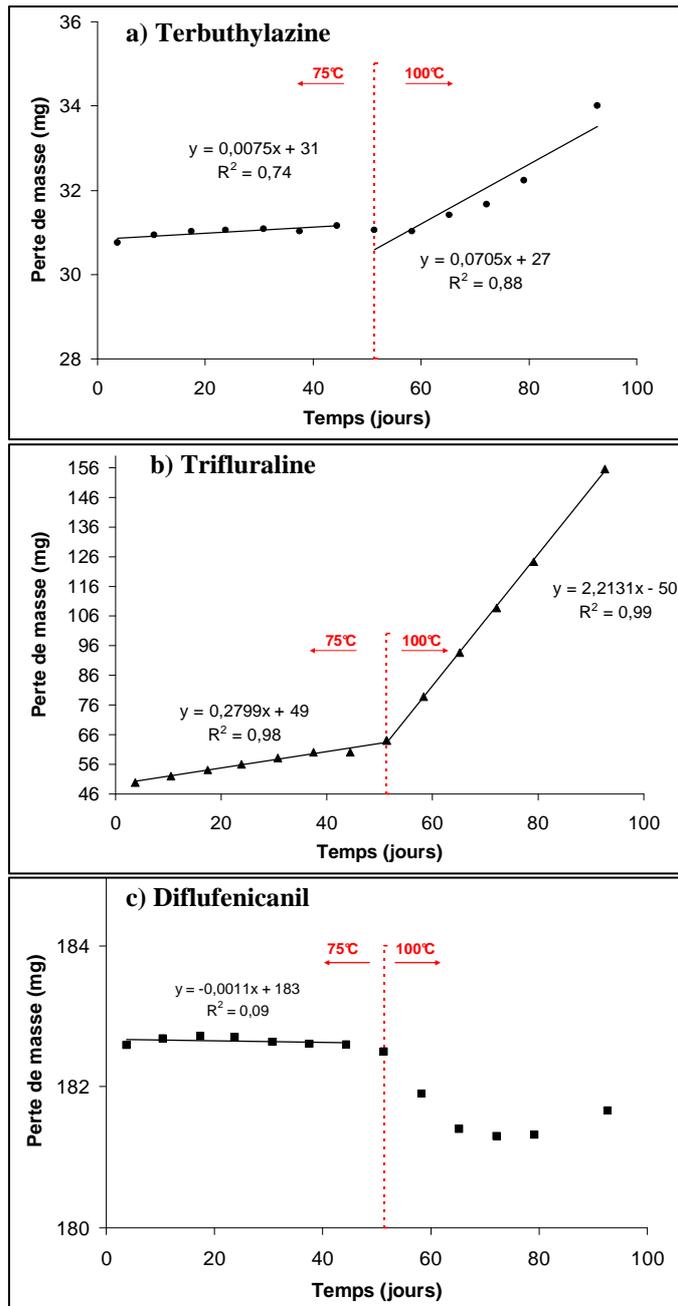


Figure IV.6 : Evolution de la perte de masse sur 13 semaines **a)** de la trifluraline, **b)** de la terbuthylazine et **c)** du diflufenicanil en fonction du temps.

A 100°C, la trifluraline se volatilise plus rapidement et son flux devient très rapidement constant. On observe que la terbuthylazine commence à se volatiliser, mais le diflufenicanil ne se volatilise toujours pas à 100°C. Ceci est certainement dû à sa faible volatilité car sa pression de vapeur saturante est faible ($4,24 \cdot 10^{-3}$ mPa) comparée à celle des autres (Cf. *Tab. IV.1*). Il faudrait sans doute encore augmenter la température bien au-delà de 100°C pour observer sa volatilisation. Toutefois, ceci risque de créer des problèmes de recondensation en sortie d'étuve due à la grande différence de température entre l'intérieur (>100°C) et l'extérieur (25°C) de l'étuve. Ces phénomènes de recondensation peuvent engendrer des problèmes de reproductibilité du recouvrement des particules par le pesticide. De plus, on peut craindre que la membrane poreuse ne résiste pas à des températures trop élevées au-delà de 100°C. Le diflufenicanil a donc été définitivement écarté de l'étude.

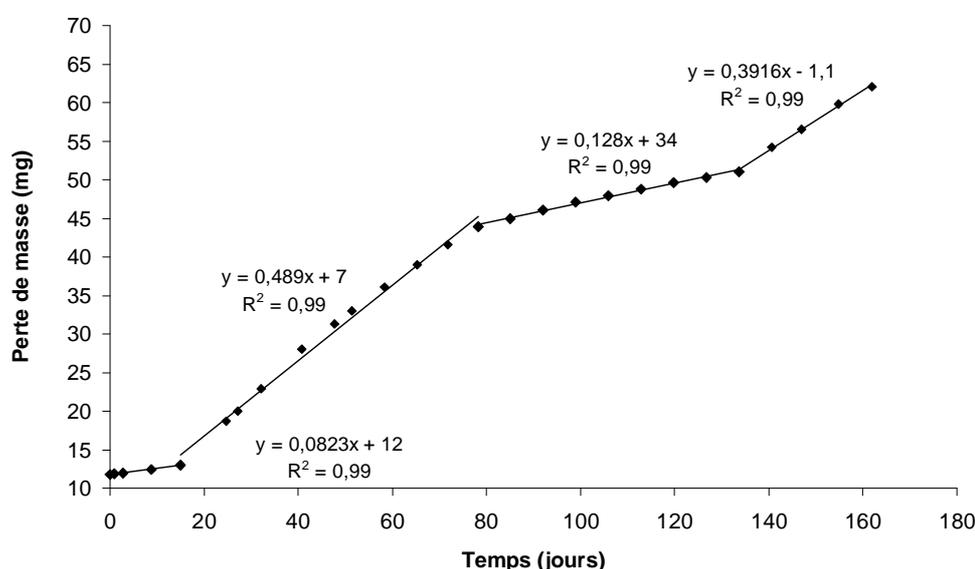


Figure IV.7 : Evolution de la perte de masse d'alachlore pendant 23 semaines à 75°C

Le cas de l'alachlore est un peu particulier (Cf. *Fig. IV.7*). En effet, on observe quatre périodes de flux constant mais d'intensités variées bien que la température n'ait pas été modifiée. Ces changements de vitesse de volatilisation surviennent de manière inopinée. A la différence des autres pesticides, des manipulations de recouvrement des particules ont été effectuées avec cette molécule. On peut soupçonner cette étape de perturber le flux généré dans le banc à perméation, mais de façon aléatoire. On peut supposer que, dans les mêmes conditions, le comportement des autres pesticides devienne similaire à celui de l'alachlore. Etant donné que le flux de volatilisation est continu mais non constant, la quantité de composé adsorbé sur les particules risque de varier significativement d'une expérience à l'autre. Ces variations de flux justifient donc la mise en place de **deux** réacteurs en parallèle, puisqu'il est

impossible de les prévoir de façon fiable (un réacteur de référence renseigne sur la quantité de pesticide déposé et l'autre sur la réactivité). Ce protocole est expliqué plus en détail dans la section suivante.

IV.2. Matériel et méthode

La méthodologie développée pour l'étude de la réactivité hétérogène des pesticides est présentée dans cette section. Les différentes étapes concernent aussi bien les expériences réalisées avec l'ozone que celles mettant en jeu les radicaux hydroxyles. Par contre, les détails de mise au point de la génération et de la mesure de ces deux oxydants seront exposés dans les chapitres V et VI. Toutes ces étapes sont également adaptées à l'étude du naphthalène.

IV.2.1. Les réacteurs

Les études de dégradation des produits phytosanitaires sont réalisées à l'aide de deux réacteurs à écoulement (Cf. *Fig. IV.8*) placés en parallèle sur le montage expérimental. La présence de deux réacteurs permet de déterminer la quantité de pesticides initialement déposée sur les particules (réacteur A) et celle restante après dégradation (réacteur B). Ce principe a été imposé par les tests préliminaires de dépôt des pesticides (Cf. Section IV.1.3).

Le choix d'un réacteur à écoulement permet d'exposer les pesticides en surface des particules à un flux d'oxydant constamment renouvelé. On peut donc considérer une concentration moyenne et constante en oxydant dans le réacteur. Celui-ci est muni d'un cylindre central qui permet d'obtenir un faible espace inter-annulaire où se déroule l'adsorption des composés et la réactivité. De ce fait, et en raison des grandes vitesses de diffusion des espèces gazeuses (le coefficient de diffusion de l'ozone et des radicaux OH dans un flux de N₂ est de respectivement 0,148 cm².s⁻¹ et 0,268 cm².s⁻¹ sous 1 atm et à 298 K, Cf. **Annexe VII**), la probabilité de rencontre des pesticides ou des oxydants avec la surface des particules est augmentée. Les parois internes du réacteur ont été traitées à l'acide fluorhydrique afin d'obtenir des parois rugueuses, pour un meilleur « accrochage » des particules.

Ainsi, la méthodologie employée comprend les étapes suivantes. Les parois internes des réacteurs sont enduites de particules sur lesquelles les pesticides sont ensuite déposés. Les aérosols ainsi enrobés sont exposés aux oxydants (O₃ et OH) qui sont présents dans un flux

gazeux traversant le réacteur B. Les cinétiques de dégradation sont déterminées par l'analyse de la quantité de composés restante après différents temps d'exposition et concentrations en oxydants. Notons que chaque composé est étudié seul, la présence de plusieurs types de molécules en surface pouvant interférer sur leur réactivité (Cf. Chap. III). Précisons enfin que les expériences sont effectuées dans le noir en présence de peu d'humidité relative ($< 1\%$), à température ambiante ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) et pression atmosphérique.

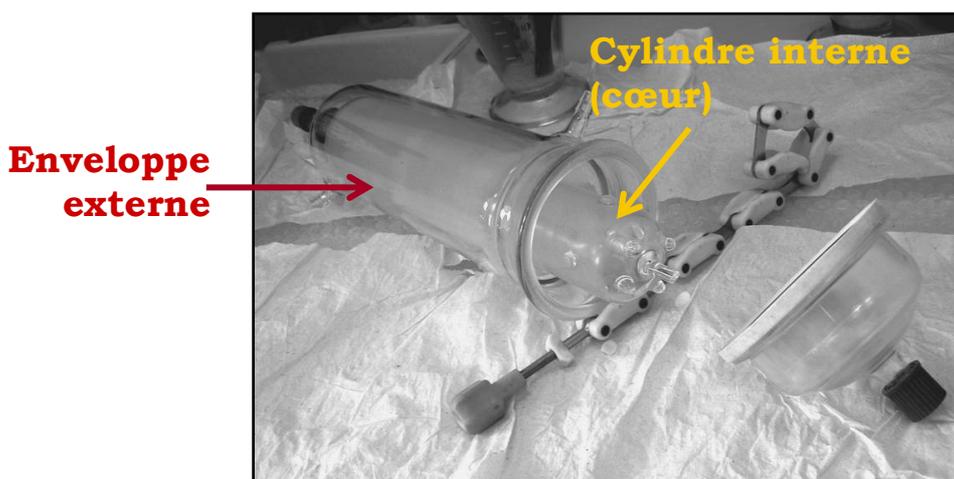


Figure IV.8 : Photographie du réacteur à écoulement ouvert

IV.2.2. Recouvrement des parois du réacteur par l'aérosol

Le protocole de recouvrement des parois du réacteur par les aérosols est adapté de Temime et al., 2002. Une masse de 0,5 g de particules est diluée dans 50 mL de dichlorométhane. Afin d'obtenir une suspension homogène, un passage de ce mélange aux ultrasons (5 min) est nécessaire. Seules les parois internes de l'enveloppe externe du réacteur sont ensuite enduites de ce mélange. Le surplus est récupéré, et les parois sont séchées sous flux d'azote afin d'éliminer le solvant. On réitère cette opération avec le surplus restant jusqu'à épuisement du mélange (environ 10 cycles) (Cf. **Fig. IV. 9**). De cette façon, une partie des particules est perdue dans le flux d'azote. Finalement, la quantité d'aérosols recouvrant les parois des réacteurs est d'environ 0,25 g. Cette estimation a été établie par différence de pesées entre la quantité d'aérosols (secs) initiale et celle récupérée après séchage hors du réacteur après la dizaine de cycles. Toutefois, les particules de silice étant très fines, il est difficile de toutes les intercepter en sortie du réacteur car une partie est entraînée dans l'air par le flux d'azote. De ce fait, le calcul de la masse de peut être effectué avec plus d'exactitude.



Figure IV.9 : Photographie des parois du réacteur enduites de particules de silice

Pour disposer d'une suspension homogène de silice, il a fallu choisir un diluant adéquat. Effectivement, dans de nombreux solvants, la silice a la caractéristique de former un gel impossible à déposer. Après quelques essais avec différents solvants (hexane, acétonitrile, méthanol...), il s'avère que le dichlorométhane est l'un des plus appropriés. De plus, il s'agit aussi du solvant d'extraction (Cf. Section IV.2.5). Plusieurs tests ont été nécessaires pour déterminer la quantité de silice et de solvant permettant un recouvrement homogène des parois du réacteur.

Afin d'éliminer des impuretés pouvant être présentes sur les particules de silice, cette dernière subit un nettoyage avant utilisation. La silice est placée pendant 24 h au four à 600°C, celui-ci ayant été préalablement nettoyé par un chauffage à 900°C pendant au moins 3h. La silice propre est conservée dans une étuve à 150°C pour éviter une humidification et une recontamination rapide.

Remarque :

Le protocole mis au point sur la silice est également adapté aux particules de XAD-4, seul le nettoyage est différent. Les particules de XAD-4 subissent plusieurs cycles de nettoyage au Soxhlet (acétone, acétonitrile, dichlorométhane). Puis, la résine est passée aux ultrasons (cyclohexane) avant d'être séchée sous flux d'azote.

IV.2.3. Dépôt des pesticides sur les aérosols

Notons que pour obtenir une meilleure reproductibilité des résultats, il faut éviter toute manipulation des réacteurs pendant les phases de dépôt et de dégradation des composés. Ainsi, une fois l'étape de recouvrement par les particules des parois internes achevée, les deux réacteurs sont placés en parallèle sur le dispositif expérimental (Cf. **Fig. IV.10**). Les pesticides sont volatilisés par le système de banc à perméation présenté précédemment (Cf. Section IV.1.4). Le flux de pesticides gazeux généré est dilué au sein de l'étuve thermostatée

afin d'éviter une trop rapide recondensation sur les parois des tubulures à la sortie de l'enceinte. Le flux d'azote de dilution est chauffé par passage dans plusieurs mètres de tubulure Téflon dans l'étuve thermostatée. Les produits phytosanitaires gazeux dilués sont envoyés dans les réacteurs à $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce débit permet de maintenir un flux laminaire dans les réacteurs. La distance parcourue par les pesticides entre le ballon de dilution et les réacteurs est identique pour les deux voies ($a = b$) et la plus courte possible pour limiter la recondensation sur les tubulures.

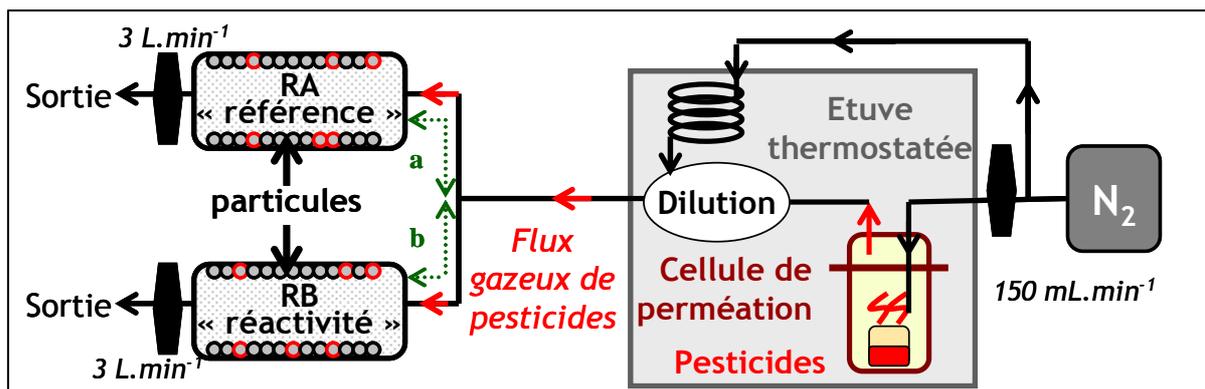


Figure IV.10 : Etape de dépôt des pesticides à la surface des particules

La *figure IV.11* montre, à droite, la cellule de perméation contenant ici deux flacons fermés par une membrane poreuse. A gauche, on peut voir le ballon de dilution. Il est en partie rempli de petits filaments de verre pour un effet turbulent des flux entrants. Il s'agit d'obtenir un mélange homogène des pesticides gazeux et de l'azote. Enfin, au fond, on aperçoit plusieurs mètres de tubulure enroulée que traverse le flux d'azote avant d'atteindre le ballon de dilution.

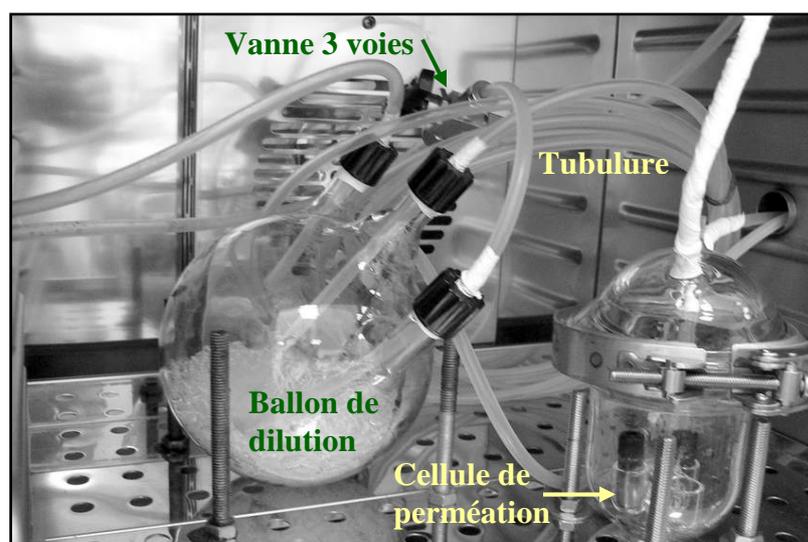


Figure IV.11 : Cellule de perméation et ballon de dilution situés dans l'étuve thermostatée

Notons que la volatilisation du pesticide en étude n'est jamais interrompue. Une vanne trois voies (Cf. **Fig. IV.11**), en entrée du ballon de dilution, permet de diriger le flux gazeux de produits phytosanitaires, soit directement vers la sortie, soit vers le ballon puis les réacteurs lors de l'opération de dépôt. La température de volatilisation est ajustée pour chaque composé afin d'obtenir un temps de dépôt raisonnable (de l'ordre de quelques heures) tout en déposant une quantité détectable de pesticides même après dégradation.

Remarque :

L'azote utilisé est produit par un générateur, ou plus précisément par un purificateur puisque cet appareil utilise de l'air ambiant. Cette acquisition, économiquement bénéfique par rapport à une bouteille de gaz, permet de générer un azote très pur (99,999%).

IV.2.4. Réactivité

Une fois les pesticides adsorbés en surface des particules, ils sont exposés aux oxydants. Cette opération se déroule uniquement dans le réacteur B (Cf. **Fig. IV.12**) : à $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et $700 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement pour les cinétiques avec l' O_3 et les radicaux OH. En parallèle, un flux d'azote traverse le réacteur A au même débit pour être dans les mêmes conditions de flux dans les deux réacteurs. Cela permet de s'affranchir d'un problème de revolatilisation des pesticides à cause du passage d'un courant gazeux.

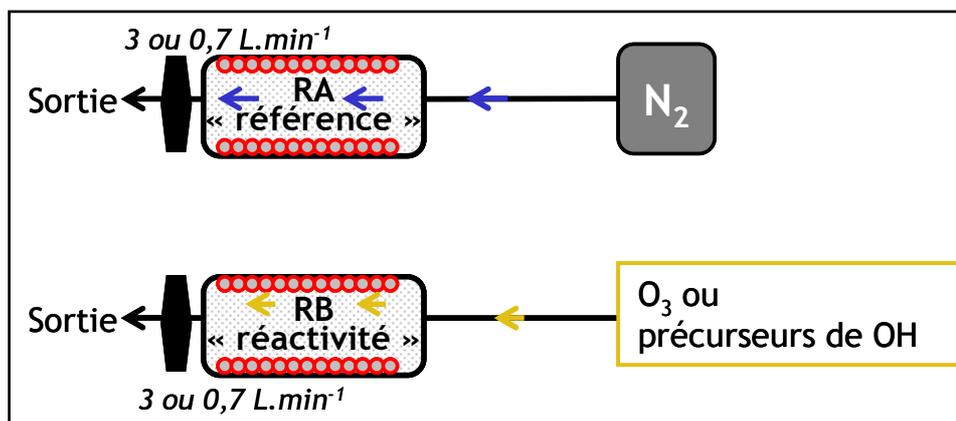


Figure IV.12 : Etape de réactivité des pesticides du réacteur B

L'ozone est généré en amont du réacteur B et introduit directement. Par contre, étant donné la courte durée de vie des radicaux hydroxyles (OH), ceux-ci sont produits au sein du réacteur. Les précurseurs de OH (alcène et ozone) sont envoyés dans le réacteur B et mis en contact juste à l'entrée. De plus amples informations seront fournies au chapitre V pour la génération d'ozone et au chapitre VI pour celle des radicaux OH. Notons ici qu'une

éventuelle revolatilisation des pesticides du réacteur B liée à la présence d'oxydants dans le milieu ne peut, par contre, pas être prise en compte. En fin d'expérience, un flux d'azote est dirigé dans le réacteur B pendant 5 min pour éliminer les oxydants et donc stopper les réactions.

IV.2.5. Extraction et filtration

IV.2.5.a. Extraction

Une fois les réactions stoppées, les pesticides sont extraits des réacteurs (A et B) à l'aide de 50 mL de solvant pour chacun. Ce volume a été ajusté pour obtenir une extraction efficace dans un volume le plus réduit possible, car nous souhaitons éviter une étape de préconcentration avant analyse. D'autre part, comme l'efficacité d'extraction est améliorée en multipliant l'opération, 2 × 25 mL de dichlorométhane ont été utilisés. L'extraction (par équilibre solide/liquide) est faite par agitation manuelle (2 x 5 min). En effet, compte-tenu des dimensions, il est impossible de plonger le réacteur dans un bain à ultrasons, par exemple. Notons que le cœur du réacteur (cylindre interne) est retiré avant d'entreprendre l'extraction afin d'uniquement prendre en compte les pesticides déposés sur les particules présentes sur les parois externes.

Le dichlorométhane a été, d'une part, sélectionné par rapport aux informations trouvées dans la littérature. En effet, ce solvant est souvent utilisé seul ou en mélange pour extraire les pesticides de diverses matrices comme les sols, les sédiments marins ou encore certains aliments [Shen et al., 2006 ; Martinez et al., 2007 ; Vagi et al., 2007 ; Sanchez-Brunete et al., 2008]. La solubilité des composés dans un solvant organique peut être représentée par le coefficient de partition P entre l'octanol et l'eau (Cf. **Tab. IV.5**). Il s'agit du rapport des concentrations d'équilibre d'une substance X dissoute dans un système à deux phases constitué de deux solvants qui ne se mélangent pas, en l'occurrence, l'octanol (apolaire) et l'eau (polaire).

$$\text{Log P} = [\text{X}]_{\text{octanol}}/[\text{X}]_{\text{eau}}$$

Molécules	Dichlorométhane	Alachlore	Terbuthylazine	Trifluraline	Naphtalène
Log P*	1,25	3,52	3,21	5,34	3,30

* SYRRES, 2008

Tableau IV.5 : Coefficient de partition entre octanol et eau des pesticides et du dichlorométhane

Nous sommes en présence de pesticides moyennement polaires, leur solubilité sera d'autant meilleure que le solvant utilisé a une polarité proche de la leur, comme le dichlorométhane.

L'efficacité d'extraction a été évaluée pour les composés étudiés par deux extractions consécutives. Aucune trace de composé n'a été retrouvée dans la seconde extraction qui a été réalisée dans 1 x 25 mL de dichlorométhane. Si toutefois une fraction des pesticides adsorbés était extraite dans un deuxième temps, leur quantité serait inférieure à la limite de détection du système analytique (Cf. Section suivante). Par conséquent, le rendement d'extraction est supérieur à 98%.

IV.2.5.b. Filtration

Afin d'éliminer les particules de silice, l'extrait (silice, pesticides, solvant) doit être filtré avant analyse. Cette étape a posé de nombreuses difficultés notamment liées à la silice. Au départ, une filtration sous vide a été envisagée, mais il s'est avéré impossible de trouver un filtre adéquat. Si le diamètre des pores est trop grand, la silice traverse le filtre, et si le diamètre est trop petit, le filtre se colmate instantanément. Or, comme la silice reste à l'état particulaire et forme, dans le dichlorométhane, des petits agglomérats, aucun filtre ne peut convenir. Une seconde alternative a été la centrifugation, mais la silice n'est pas assez dense et le dichlorométhane s'échauffe. Au final, la solution réside dans l'utilisation de cartouche filtrante. Avec la pression générée par une seringue, on peut récupérer suffisamment de filtrat (10 mL) pour l'analyse avant que le filtre ne se colmate totalement. Afin d'éliminer les contaminations induites par la cartouche, celle-ci est préalablement rincée avec 5 x 10 mL de dichlorométhane.

Remarque :

Ces deux opérations (extraction et filtration) peuvent être réalisées immédiatement après le dépôt des pesticides sur les particules. Il s'agit des expériences de comparaisons du dépôt entre les deux réacteurs. Ces tests sont effectués pour tous les composés étudiés afin de prendre en compte la différence de dépôt dans le calcul final de la réactivité (Cf. **Annexe V**). Ces tests ont été également réalisés après le passage d'un flux afin de vérifier si celui-ci a une influence sur les dépôts. Aucun impact significatif de la présence d'un flux n'a été observé sur la différence de dépôt entre les deux réacteurs.

IV.2.6. Analyse

La dernière étape consiste à analyser les échantillons obtenus. Ces derniers sont injectés deux fois dans le PTV-LVI-GC-FID grâce à un passeur automatique directement après filtration (sauf exception). Comme la reproductibilité du système est bonne et que chaque composé est traité séparément, aucun étalon interne n'a été ajouté à l'échantillon. L'ordre d'injection est invariable, d'abord le filtrat du réacteur B puis celui du réacteur A. Les échantillons sont conservés (si nécessaire) au réfrigérateur dans le noir. L'éventuelle évaporation du solvant est suivie par pesée des échantillons.

Le système analytique présenté précédemment (Cf. Section IV.1.3) a été optimisé pour chaque substance. Les résultats de cette opération sont disponibles en **Annexe IV**. Notons que l'utilisation du PTV, bien qu'idéale dans ce contexte, requiert une longue optimisation du fait des très nombreux paramètres à ajuster pour l'ensemble des phases d'injection. Quelques éléments d'optimisation sont présentés :

☞ **Injection** : La température initiale doit être impérativement inférieure à la température d'ébullition du solvant à la pression régnant dans l'injecteur [Grob and Li, 1988 ; Mol et al., 1995 ; Engewald et al., 1999 ; Stan and Linkerhägner, 1996a].

☞ **Evaporation** : Il faut trouver le bon compromis entre le débit d'évacuation du solvant (vent flow) et le temps d'évaporation. Le débit doit être suffisamment élevé pour éliminer rapidement le solvant et éviter un refoulement de vapeur par l'entrée. Mais un débit trop élevé engendre une perte de matière par entraînement de vapeur. La période d'évaporation doit être minutieusement paramétrée. Le vent flow doit être stoppé quelques secondes avant l'élimination totale du solvant sans quoi d'importantes pertes de composés peuvent également avoir lieu [Mol et al., 1995 ; Engewald et al., 1999]. La mise au point de ces deux paramètres est très longue mais primordiale pour l'optimisation du PTV.

☞ **Transfert** : Il faut que le transfert soit le plus rapide possible pour que la recondensation des composés se fasse en tête de colonne sur une bande fine. L'élution des composés se traduit alors en pics chromatographiques fins et symétriques. Autrement, les pics sont déformés et élargis et on peut même voir apparaître plusieurs pics pour un seul produit [Grob and Li, 1988].

☞ **Nettoyage** : Cette phase facultative permet de nettoyer l'injecteur dans le cas où des impuretés à haut point d'ébullition s'y seraient fixées. Puisque le détecteur est sensible à presque tous les composés organiques et donc pour une meilleure lisibilité des chromatogrammes, il est préférable d'anticiper sur d'éventuelles contaminations.

Enfin, un dernier point à paramétrer est le choix du volume d'injection. En mode d'injection PTV-LVI « at once », le fournisseur préconise un volume maximum de 80 μL . Au-delà, l'élimination du solvant devient difficile sans perdre de composés ou encore saturer le liner et la colonne. Après vérification sur l'alachlore, c'est effectivement ce volume qui a été retenu (Cf. *Fig. IV.13*).

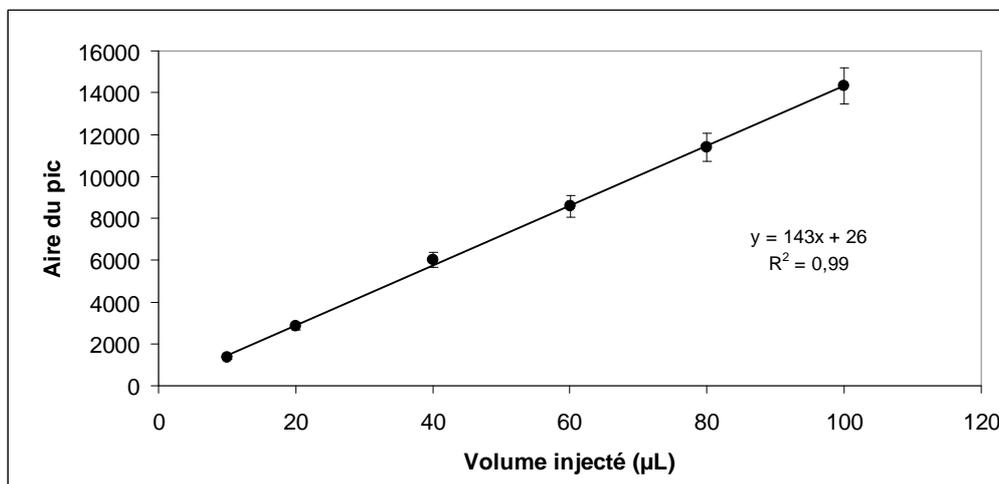


Figure IV.13 : Evolution de l'aire du pic chromatographique d'alachlore en fonction du volume injecté (2 injections par volume).

Ajoutons que la température initiale du four doit être inférieure à la température initiale du PTV (environ 50°C) pour des résultats optimaux et ce, jusqu'à la fin du transfert des composés de l'injecteur à la colonne afin que ces derniers puissent se recondenser en tête de colonne. Puis, la température est augmentée très rapidement afin d'atteindre la température d'élution du composé cible et donc d'écourter le temps d'analyse. En plus des contraintes liées à l'utilisation du PTV, l'optimisation prend aussi en compte les recommandations classiques pour une analyse en GC-FID (ne pas excéder la température maximale tolérée par la colonne...).

Suite à l'ensemble des optimisations effectuées, nous disposons d'un système reproductible avec une limite de quantification permettant de mesurer les quantités de pesticides restants même après une importante dégradation.

IV.2.7. Test du protocole sur l'alachlore

Afin de tester le protocole dans son ensemble (mais hors réactivité), 11 tests de blancs ont été réalisés avec l'alachlore. Pour rappel, le pesticide est extrait et analysé immédiatement après la fin de la phase de dépôt des particules. Le temps de dépôt a été choisi en fonction du

flux de volatilisation estimé par les pesées (Cf. Section IV.1.4). Il semble que 3h soient suffisantes pour l'obtention d'une quantité de composés détectable et quantifiable. Les résultats obtenus sont présentés dans la *figure IV.14*. On y compare les quantités mesurées dans les deux réacteurs et celle estimée à partir du flux de volatilisation obtenu par pesée.

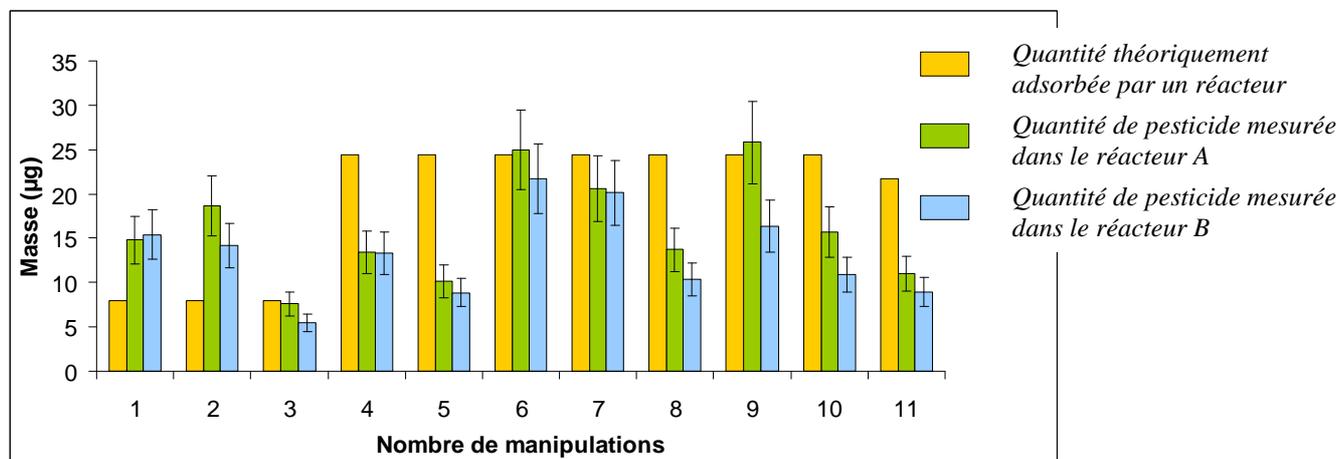


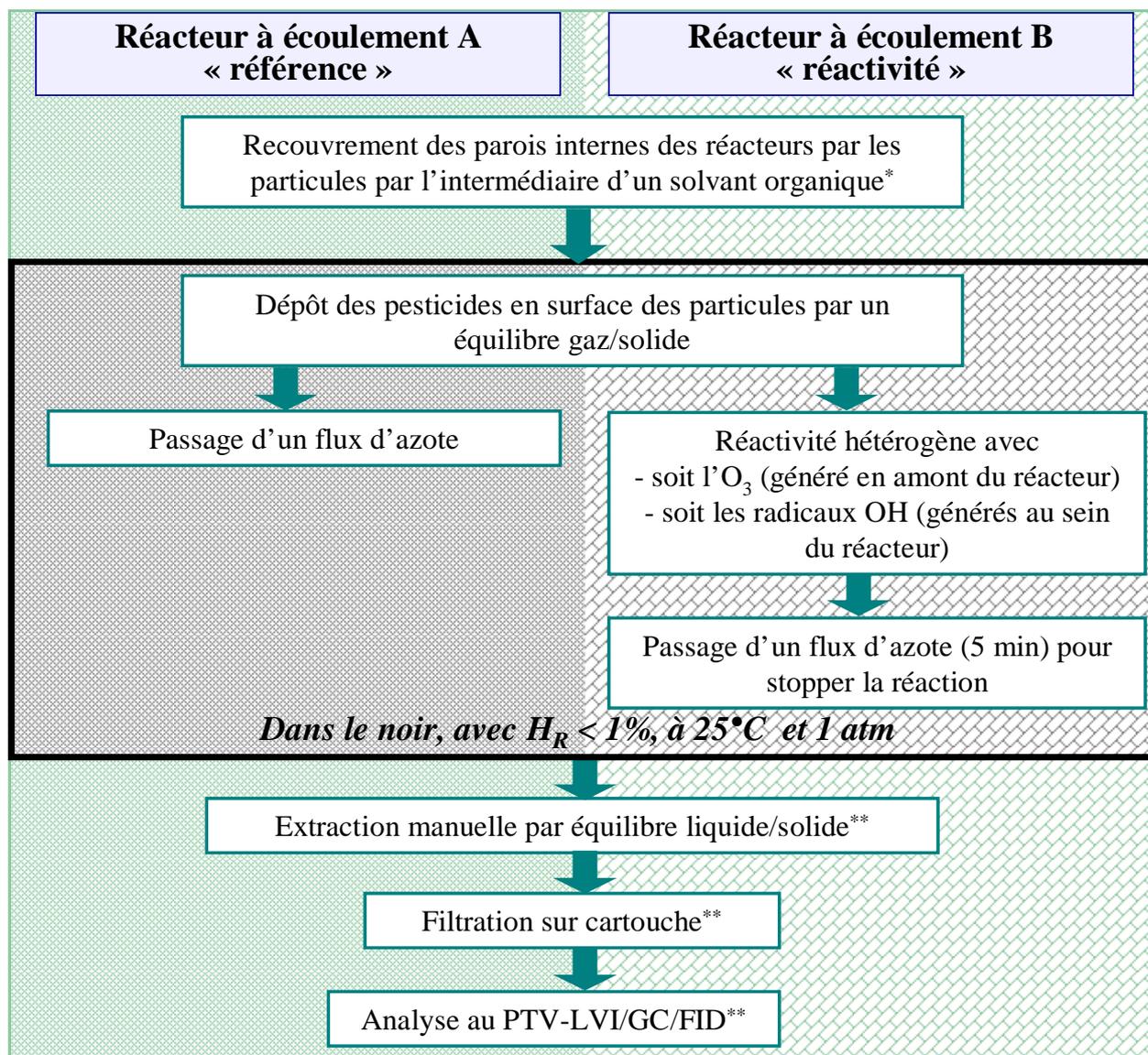
Figure IV.14 : Comparaison de la quantité d'alachlore déposée dans les deux réacteurs

D'emblée, on constate que la masse théorique s'étant volatilisée n'est pas comparable au dépôt réel pour les diverses raisons citées précédemment (recondensation...). La mise en place d'un système de réacteurs en parallèle est donc totalement justifiée. La différence moyenne entre les deux réacteurs était de 18% et la reproductibilité du système analytique était alors de 11%. Cette reproductibilité est inférieure aux 18% de différence entre les réacteurs. Il y a donc une différence significative entre les réacteurs qui n'est pas uniquement liée à l'incertitude analytique. Aucun problème majeur n'a été rencontré lors de l'application du protocole développé dans les expériences tests, il peut donc être appliqué aux expériences de dégradation. Au final, 29 expériences de blancs d'expériences ont été réalisées sur l'ensemble des composés étudiés. Un rapport moyen de 1,14 ($\pm 0,16$) a été déterminé et pris en compte dans l'exploitation des résultats cinétiques (Cf. **Annexe V**).

IV.3. Conclusion

Le schéma proposé ci-dessous (Cf. *Fig. IV.15*) récapitule les différentes étapes de la méthodologie développée. Toutes les étapes du cycle sont enchaînées successivement (sans délai). L'ordre dans lequel sont traités les réacteurs est invariable. Par exemple, le réacteur B

est toujours extrait, filtré et analysé avant le réacteur A. Un seul pesticide est impliqué dans un cycle, aucune expérience faisant intervenir plus d'un composé n'a été réalisée.



* Le réacteur A est toujours traité avant le B.

** Le réacteur B est toujours extrait, filtré et analysé avant le A.

Figure IV.15 : Récapitulatif de la méthodologie expérimentale développée

Notons, pour finir, que l'ensemble des manipulations présentées jusqu'à présent doit être réalisé avec précaution. En effet, il s'agit d'être le plus reproductible pour limiter les différences entre les deux réacteurs. Sans cela, la comparaison des réacteurs devient impossible. Les incertitudes sur la quantité initiale de pesticides avant la réaction seraient trop importantes. Maintenant que nous disposons d'un montage expérimental et d'un protocole exploitables pour le dépôt des pesticides et leur analyse, nous pouvons entreprendre l'étude de leur

dégradation.

CHAPITRE V

V. OZONOLYSE HETEROGENE

Afin de valider le dispositif expérimental développé, l'ozonolyse hétérogène du naphthalène (NAP) a été étudiée. De plus, la problématique de l'influence de la nature de la particule sur la réactivité du NAP a été abordée par l'utilisation de deux types de particules : la silice et la XAD-4. Cette validation du montage expérimental fait l'objet d'un premier article [Pflieger et al., 2009]. Les résultats de l'ozonolyse hétérogène des pesticides adsorbés à la surface de particules de silice sont présentés dans un second article (soumis à « Atmospheric Environment »). Pour commencer, nous allons apporter quelques précisions sur la génération et la mesure de l'ozone.

V.1. Génération et mesure de l'ozone

La méthodologie générale de réalisation des expériences a été présentée dans le chapitre précédent (Cf. Chap. IV). Rappelons qu'après avoir effectué le dépôt des composés organiques étudiés à la surface des aérosols dans les deux réacteurs, l'ozonolyse se déroule dans le réacteur B. Ainsi, le montage expérimental présente deux voies distinctes :

- ☞ la voie de dépôt des pesticides (réacteurs A et B),
- ☞ la voie de dégradation des pesticides par l'ozone (réacteur B).

L'ozone est généré par décharge électrique dans un flux de dioxygène pur (pureté de 99,999%). Le choix d'utiliser du O₂ pur plutôt que de l'air a deux avantages. Le premier est d'éviter la production d'oxydes d'azote (NO_x), et le second est l'extension de la gamme de concentrations d'ozone disponibles grâce à l'amélioration du rendement de production

puisque le flux de gaz est exclusivement composé de O₂. Rappelons également que l'on ne cherche pas obligatoirement à travailler aux concentrations atmosphériques, mais à de fortes concentrations pour faciliter l'observation de la dégradation des SVOCs étudiés.

L'ozone produit en continu est envoyé vers un ballon de dilution à l'azote pur. L'ozone dilué est finalement conduit vers le réacteur B. Une fraction de ce flux est dirigée vers un analyseur d'ozone (par photométrie UV) en amont du réacteur B. La concentration du flux d'ozone est mesurée environ toutes les 15 secondes. Un ordinateur connecté à ce dernier permet d'enregistrer les valeurs moyennes sur un quart d'heure. Les moyennes obtenues nous ont permis de déterminer une incertitude de la mesure de 5%. Cette donnée est prise en compte dans les calculs d'incertitudes des résultats expérimentaux obtenus et présentés dans les articles. L'établissement de ces incertitudes a également requis la réalisation de tests de comparaison des réacteurs (Cf. Chap. IV). Une explication détaillée est proposée en **Annexe V**.

Pour toutes les expériences d'ozonolyse hétérogène réalisées, nous travaillons à un débit de 3 L.min⁻¹. Dans ces conditions, et selon les caractéristiques des réacteurs à écoulement, il a été établi que le flux gazeux parcourant les réacteurs est laminaire. L'expression mathématique, utilisée pour l'estimation du nombre de Reynolds et par conséquent pour la caractérisation du flux, est présentée en **Annexe VI**. En outre, il est important que les molécules d'O₃ aient le temps de diffuser vers les parois du réacteur durant leur traversée, sans quoi aucune réaction avec les composés organiques adsorbés sur les particules ne peut se produire. Afin de s'en assurer, nous avons calculé, à partir de la détermination du coefficient de diffusion de l'ozone dans un flux d'azote, que les molécules d'ozone mettaient au plus 0,21 s pour atteindre les parois du réacteur, pour un temps de résidence de 7,5 s dans le réacteur (Cf. **Annexe VII**). Il n'y a donc aucune limitation des réactions liée à la diffusion de l'O₃ dans le réacteur. Il est également nécessaire de déterminer le taux de recouvrement de la surface par les molécules d'ozone afin de savoir si nous avons atteint la saturation. Nous avons pu estimer (Cf. **Annexe VIII**) que les taux de recouvrement étaient tous inférieurs à 15%, quelque soit le couple composé-particule considéré. La saturation de la surface par l'oxydant est donc loin d'être atteinte dans les différentes expériences effectuées. De la même manière, nous avons calculé les taux de recouvrement des particules par les pesticides qui sont dans tous les cas inférieurs à 1%. En supposant que le dépôt des composés organiques a lieu tout au long du réacteur, nous pouvons prétendre à un recouvrement inférieur à une monocouche. Ce point est expliqué plus en détails en **Annexe VIII**).

V.2. *Présentation des articles*

Nous avons, tout d'abord, développé et mis au point un protocole et un montage expérimental dédié à l'étude de l'ozonolyse hétérogène, que nous avons éprouvé sur le naphthalène. Celui-ci s'est présenté comme un composé test de choix notamment parce qu'il a été plus largement étudié par le passé que les pesticides sélectionnés. L'ozonolyse hétérogène du naphthalène a été étudiée sur deux types de particules (la silice et la XAD-4) dans différentes conditions de temps d'exposition et de concentration en O₃. Nous avons observé la dégradation de ce composé quelque soit la surface sur laquelle il a été adsorbé, avec une influence notable de la nature de la particule sur les cinétiques d'ozonolyse. L'ensemble de ces travaux fait l'objet d'un article [Pflieger et al., 2009].

Après validation du dispositif expérimental, nous avons réalisé l'ozonolyse hétérogène des trois herbicides ciblés adsorbés sur des particules de silice. Bien que l'alachlore et la terbuthylazine soient présumés réagir avec l'ozone, aucune dégradation n'a été relevée. Par contre, une dégradation significative de la trifluraline a été observée. Les expériences et les résultats commentés de cette étude sont présentés dans un deuxième article (soumis à « Atmospheric environment »).

En fin de compte, les cinétiques de réactivité hétérogène vis-à-vis de l'ozone ont pu être déterminées pour deux composés : le naphthalène (adsorbé sur la silice et la XAD-4) et la trifluraline (adsorbée sur la silice). Ces derniers ont été soumis à des concentrations d'ozone et des temps d'exposition variables, ce qui nous a permis d'établir les cinétiques de pseudo-premier ordre, après avoir vérifié la validité du pseudo-premier ordre (Cf. **Annexe IX**). Les résultats expérimentaux ont été traités à l'aide deux modèles, celui de Langmuir-Rideal et celui de Langmuir-Hinshelwood qui ont présentés des résultats similaires. Globalement, les durées de vie résultant des travaux d'ozonolyse hétérogène sont discutées pour tous les composés étudiés dans les deux articles présentés et sont, dans la mesure du possible, comparées à celles estimées en phase gazeuse.

V.3. Validation par le Naphthalène

Atmos. Chem. Phys., 9, 2215–2225, 2009

www.atmos-chem-phys.net/9/2215/2009/

© Author(s) 2009. This work is distributed under the Creative Commons Attribution 3.0 License.



Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds

M. Pflieger, M. Goriaux, B. Temime-Roussel, S. Gligorovski, A. Monod, and H. Wortham

Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Marseille Université – CNRS, Case courrier 29, 3 Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

Received: 17 September 2008 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 14 October 2008

Revised: 9 February 2009 – Accepted: 6 March 2009 – Published: 24 March 2009

Abstract. There is currently a need for reliable experimental procedures to follow the heterogeneous processing simulating the atmospheric conditions. This work offers an alternative experimental device to study the behaviour of semi-volatile organic compounds (SVOC) that presumably exhibit extremely slow reactivity (e.g. pesticides) towards the atmospheric oxidants such as ozone and OH. Naphthalene was chosen as a test compound since it was widely studied in the past and hence represents a good reference. Prior to ozone exposure, the gaseous naphthalene was adsorbed via gas-solid equilibrium on silica and XAD-4 particles. Then, the heterogeneous reaction of ozone with adsorbed naphthalene was investigated in specially designed flow tube reactors. After the reaction, the remaining naphthalene (adsorbed on particles surface) was extracted, filtered and analyzed by Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (GC-FID). Thus, the kinetics results were obtained following the consumption of naphthalene. Using this procedure, the rate constants of heterogeneous ozonolysis of naphthalene ($k_{\text{O}_3, \text{silica}} = 2.26 (\pm 0.09) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{O}_3, \text{XAD-4}} = 4.29 (\pm 1.06) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) were determined for silica and XAD-4 particles, at 25°C and relative humidity <0.7%. The results show that the nature of the particles significantly affects the kinetics and that heterogeneous ozonolysis of naphthalene is faster than its homogeneous ozonolysis in the gas phase.

1 Introduction

The increasing anthropogenic activities lead to an increase in the emissions of pollutants in the atmosphere. Among these pollutants, some semi-volatile organic compounds (SVOC) such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Goriaux et al., 2006; Tasdemir et al., 2007) and pesticides (Chevreuil et al., 1996; Coupe et al., 2000; Hung et al., 2005; Scheyer et al., 2005; Sauret-Szczepanski et al., 2006) are commonly measured in the atmosphere in both urban regions and remote areas.

The adsorbed organic species may react with atmospheric oxidants colliding with the aerosol solid surfaces. These heterogeneous reactions control the atmospheric fate and lifetime of organic compounds adsorbed on aerosols. By analogy with the gaseous phase, it is assumed that, in the particulate phase, reactions with OH radicals, ozone and photolysis are major chemical transformation routes (Atkinson et al., 1999). Unfortunately, the absolute and relative importance of these various reactions is currently not well established.

Despite the importance of the heterogeneous reactivity to understand the behaviour of SVOC in the atmosphere, which are expected to exhibit slow reactivity, most of the works have focused on the reactions in the gaseous phase (Soderquist et al., 1975; Woodrow et al., 1978; Atkinson et al., 1984; Atkinson and Aschmann, 1986; Arey et al., 1989; Kwok et al., 1995; Bunce et al., 1997; Carter et al., 1997; Le Person et al., 2007). The reviews dealing with the atmospheric chemistry of Persistent Organic Compounds (POP) such as PAHs (Calvert et al., 2002) and pesticides (Atkinson et al., 1999) underline that the heterogeneous reactions of these compounds have received less attention than those acting in the gaseous phase. Therefore, atmospheric



Correspondence to: M. Pflieger (maryline.pflieger@gmail.com)

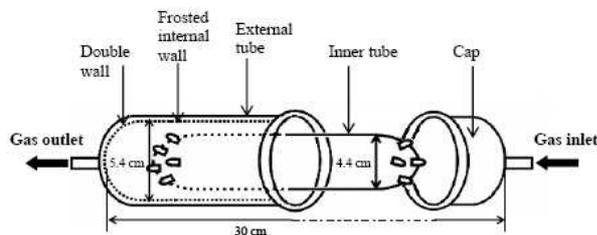


Fig. 1. The flow reactor.

heterogeneous reactivity is to be considered as an area of great uncertainty (Atkinson et al., 1999). The atmospheric lifetime based only on the mechanisms and the kinetic constants of the gaseous phase cannot explain the atmospheric behaviour of SVOC.

It is thus essential to investigate the heterogeneous reactivity of SVOC. To carry out such a study under controlled laboratory conditions, validated experimental procedures are required. Much of the data on heterogeneous reactions in the atmosphere, particularly the pioneering studies, were produced using Knudsen cells (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Using this technique, the uptake coefficient of the gaseous reactant by the particles surfaces can be determined. However, this coefficient may not represent the true trapping of the gas due to the re-evaporation or the heterogeneous adsorption of organic compounds on the surface. Recently, Rudich et al. (2007) reviewed laboratory studies on the uptake of oxidants and also the evolution of particle-water interactions. Donaldson and Vaida (2006) published an interesting review on the influence of organic films at the air-aqueous interface. Some other techniques permit investigation of heterogeneous reactivity by determining the quantity of unreacted SVOC. Commonly, static aerosol chambers are used for studying slow heterogeneous reactions (Bossan et al., 1995; Palm and al., 1997) or flow tubes which contain the condensed phase of interest deposited on a solid support such as the reactor's walls (Kwamena et al., 2006), particles (Pöschl et al., 2001; Rudich, 2003) or filters (Perraudin et al., 2005; Esteve et al., 2004). Whichever experimental procedure is selected, the initial step generally consists in the coating protocol of particle with SVOC. Commonly, it consists in liquid-solid equilibrium of the compounds under study. Experimentally, these compounds are dissolved in an organic solvent together with the solid particles in suspension (Daisey et al., 1982; Wortham et al., 1993; Palm et al., 1999; Esteve et al., 2006; Perraudin et al., 2007a). This procedure makes it possible to coat a large quantity of SVOC on the particle but it is neither representative of the atmospheric phenomenon nor of atmospheric concentrations. A recent study (Perraudin et al., 2007b) showed that the concentration of particulate PAH may drastically influence the kinetics. This influence of the PAH concentrations could be induced by an experimental artefact because Alebic-Juretic et al. (1990) demonstrated

that there is a significant discrepancy in the kinetics when the particles are covered with less or more than a monolayer of PAH. Since the sub-monolayer organic coverage is atmospherically relevant, it seems important to work with such monolayer of SVOC on aerosol particles. As a result, the adsorption procedure using liquid-solid equilibrium cannot be considered representative of atmospheric conditions since both the quantity of compounds adsorbed and the nature of the adsorption may be very different from those occurring in the atmosphere. Several recent works have used a gas-solid equilibrium in order to better mimic the atmospheric conditions (Pöschl et al., 2001; Kwamena et al., 2004; Gloaguen et al., 2006; Kwamena et al., 2007). In order to coat SVOC on particles simulating atmospheric conditions, we have developed an alternative experimental device using a gas-solid equilibrium of the SVOC as an adsorption method.

The purpose of this work is to describe this alternative experimental setup aimed at studying the heterogeneous reactivity of slowly reactive SVOC (e.g. pesticides). It has been tested on the heterogeneous ozonolysis of naphthalene adsorbed both on silica and XAD-4 particles used as surrogate solid supports. Naphthalene was chosen because it is known to react towards ozone, and because it is one of the most volatile SVOC (vapour pressure of 37 Pa at 25°C; Lei et al., 2002). Therefore, this compound was an ideal candidate to test the possible experimental volatilization artefacts. Silica particles were chosen as a model solid carrier because SiO₂ represents a significant part of tropospheric aerosol (Alebic-Juretic et al., 1990; Usher, 2003b). To observe the influence of physico-chemical properties of particles on the heterogeneous reactivity, a second solid support (XAD-4), chemically different from SiO₂ was tested. The XAD-4 resin was chosen because it is frequently used to trap SVOC and heterogeneous reactions are suspected to occur during sampling (Goriaux et al., 2006).

2 Experimental

The degradation studies were carried out in a flow reactor (30 cm long), which consists of two concentric tubes, for the larger one 5.4 cm internal diameter, and for the narrower one 4.4 cm external diameter. The two tubes were fitted inside each other leaving an annular space of 0.5 cm for the air flow (Fig. 1). The internal walls of the outer tube were fluoridric acid-etched that results in frosted-glass which facilitates the coating of particles, specifically on this part of the reactor. The outer tube was made up of a double wall which allows it to be thermostated. Gaseous naphthalene gently flowed through the reactor inducing an adsorption of naphthalene on the particles. Then, the adsorbed naphthalene was exposed, in the dark to controlled ozone concentrations. The degradation kinetics were determined by analysis of the remaining quantity of naphthalene after various times of ozone exposition.

2.1 Preliminary cleaning of the particles

Silica particles are often used to simulate the atmospheric mineral aerosol (Palm et al., 1997, 1998, 1999; Perraudin et al., 2005, 2007a, b). They have the advantage of being homogeneous in diameter (diameter: 6–8 nm) and to have a known specific surface ($260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Prior to use, the particles were heated at 600°C during 24 h in an oven and kept in a warm (150°C) and dry atmosphere.

Amberlite XAD-4 resin, a styrene-divinylbenzene polymer, is known to be an efficient sorbent trap for volatile organic compounds such as PAH (Gundel et al., 1995; Temime et al., 2004). This resin was delicately crushed for 6 h in a planetary grinder (Retsch GmbH) to obtain XAD-4 particles with a diameter of about $1 \mu\text{m}$. Due to this treatment, the XAD-4 resin was contaminated by various compounds such as alkylated derivatives of benzene, styrene, naphthalene and biphenyl (Hunt and Pangaro, 1982). Therefore, several washing cycles by Soxhlet were necessary to obtain clean blanks (Temime et al., 2002). After each cycle, the liquid and solid phases were separated by ultracentrifugation for 5 min (Hettich Universal, 3200 revolutions min^{-1}). Finally, the XAD-4 was dried for 48 h at around 100°C .

2.2 Coating of particles on the wall of the reactor

The operating procedure to coat the walls of the reactor was first described by Gundel et al. (1995), then, adapted by Temime et al. (2002) and finally applied to the current work. Prior to coating the frosted internal walls of the reactor with aerosols, 0.5 g of particles diluted in 50 mL of dichloromethane were ultrasonicated for 5 min (Branson 3510). The resulting slurry was applied to the walls of the reactor. Then, the excess slurry was removed and the reactor dried using a pure nitrogen flow. Several successive application/drying cycles were performed until no slurry remained. Using this procedure, the mean amount of particle losses was about 50%. Thus, the quantity of particles coated on the wall of the reactor was about 0.25 g.

2.3 Generation of a constant flux of naphthalene

The adsorption of naphthalene on the particles was performed by connecting the reactor to a permeation chamber described in detail elsewhere (Temime et al., 2002). Briefly, the permeation chamber delivered a gas standard diluted in pure nitrogen that was cleared of particles and gaseous organic compounds. The permeation chamber (Fig. 2a) was a glass vessel equipped with an inlet and an outlet, allowing a flow of pure nitrogen to pass through. It was placed in an oven thermostated at 40°C and contained a permeation cell which was a glass tube sealed with a PTFE semiporous membrane (Durieux PTFE membrane, pore: 10–15 μm , thickness: 0.0005 inches) and filled with naphthalene crystals. The membrane allowed the vapours produced

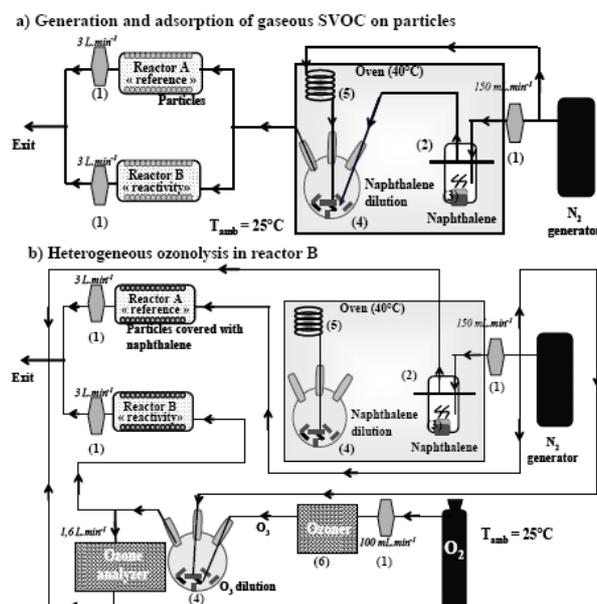


Fig. 2. Experimental set-up to study the heterogeneous ozonolysis of SVOC: (a) generation and adsorption of gaseous SVOC on particles, (b) heterogeneous ozonolysis in reactor B.

Legend:

- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| (1) Mass flow controller | (4) Dilution vessel |
| (2) Permeation chamber | (5) Several meters of tubing |
| (3) Permeation cell | (6) Ozone generator |

by the naphthalene sublimation to flow out the permeation cell in a steady manner. Therefore, a flow of naphthalene vapours diluted in pure nitrogen was obtained at the outlet of the permeation chamber. To obtain a stable concentration of naphthalene, two key parameters had to be accurately controlled: the flux of the carrier gas and the sublimation rate of naphthalene in the permeation cell.

The flux of the carrier gas, set at a flow rate of $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, was controlled at the inlet of the permeation chamber by a mass flow controller ($\pm 1\%$ full scale, range of the mass flow 0 to $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Under this condition, the volume of the permeation chamber was renewed every 2 min. The sublimation rate was highly sensitive to the temperature, thus the permeation chamber was thermostated at $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ and the entire experimental setup was placed in a room thermostated at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. In addition, to avoid a temperature fluctuation induced by the carrier gas, the latter was set at the working temperature by passing it through several meters of tubing circulating in the oven prior to go into the permeation chamber. Finally, the primary flux of gaseous naphthalene was diluted in an additional flux of pure nitrogen to obtain the required concentrations of naphthalene. This dilution occurred in the thermostated oven (40°C) to avoid naphthalene condensation. The diluted flow of naphthalene was set at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ corresponding to the temperature of the thermostated room.

Table 1. Blank experiments: Ratio of the amount of naphthalene (Nap) adsorbed on silica particles coated on the internal surface of reactors A and B, and their ratios.

Experiment name	$[\text{Napads}]_{\text{reactor A}} (\mu\text{g})$	$[\text{Napads}]_{\text{reactor B}} (\mu\text{g})$	$\frac{[\text{Napads}]_{\text{reactor A}}}{[\text{Napads}]_{\text{reactor B}}}$	Exposure time to N_2 at $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Blank 1	48.1	46.3	1.04	0
Blank 2	49.6	45.4	1.09	0
Blank 3	44.3	44.7	0.99	20 min
RSD of the concentration ratio:			5 %	

2.4 Adsorption of SVOC on particles

The gaseous flux of naphthalene produced by the permeation device was divided into two equivalent fluxes passing through two similar reactors (reactor A and B) set up in parallel (Fig. 2a). The connections between the permeation device and the reactors were rigorously identical and as short as possible to avoid adsorption of gaseous naphthalene on the connexion tubes. The fluxes in the reactors were set at $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ controlled by two mass flow controllers ($\pm 1\%$ full scale, range of the mass flow 0 to $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) (Brooks Instrument, smart mass control) placed downstream of the reactors. Under these experimental conditions and with the design of the reactors, the Reynolds number (N_{Re}) was less than 10. Thus, the flux was laminar and by diffusion the gaseous naphthalene reached the particles coated on the walls of the reactors. Moreover, the gas flow was too weak to extract the particles from the walls (Possanzini et al., 1983). This experimental procedure allows adsorption of semi-volatile organic compounds on particles, according to a gas-solid equilibrium, which simulates realistic atmospheric conditions. The adsorption step was carried out during a 3-h period to obtain a sufficient quantity of naphthalene for the analysis by GC-FID (see later Sect. 2.6). After the adsorption step, the reactors were disconnected from the permeation device prior to starting the reactivity step.

The amount of adsorbed naphthalene was well below the number of adsorption sites on the solid support (silica or XAD-4). Nevertheless, we cannot assure a uniform distribution of naphthalene on the aerosol surface. The latter statement could arguably be interpreted as multilayer naphthalene coverage on the few first centimeters of the length of the reactor. However, during the deposition process, a large part of gaseous naphthalene passed through the reactor. As a result, assuming a spherical geometry of the molecules, a sub-monolayer coverage could be asserted. Indeed, about 0.25 g of particles were coated on the reactor's wall which represents a total surface of $18\,125 \text{ m}^2$ and 65 m^2 for XAD-4 and silica particles, respectively. On the other hand, knowing both the surface of the naphthalene molecule (171 \AA^2 following the assumption of spherical geometry) and the amount of naphthalene measured on the particles after the adsorption step (a maximum of 3.9×10^{-7} mole and 4.1×10^{-7} mole for XAD-4 and silica particles respectively), it was estimated

that the percentage of aerosol surface coated with naphthalene was 0.002% and 0.6% for XAD-4 and silica particles, respectively.

2.5 Heterogeneous ozonolysis

The two reactors were assumed to be equivalent. This hypothesis was verified by carrying out blank experiments (with naphthalene but without ozone) to ensure that the initial amount of naphthalene was identical in both reactors, using silica as a solid support. The results, presented in Table 1, show that the initial amount of naphthalene was almost identical in the two reactors taking into account a relative standard deviation of 3% for the analytical method. Moreover, the gaseous flow passing through the reactors did not significantly influence the quantity of naphthalene adsorbed on the solid surface (Table 1). Therefore, in the present study, one of the reactors was used as a reference to determine the initial concentration of naphthalene adsorbed on the particles (Reactor A) while the other one was used to carry out reactivity experiments (Reactor B). An ozone flux was obtained by submitting a pure oxygen flux to an electrical discharge (Fig. 2b) and it was then diluted with a pure nitrogen flow to obtain concentrations ranging from 0.2 ppm to 4.3 ppm. The exact concentrations of ozone, which enter into reactor B, were measured on-line using a commercial ozone analyzer (O3 41M, Environnement S.A). The ozone concentration was kept constant throughout the experiment. Due to our experimental conditions (flow tube in which the gaseous phase was continuously renewed), ozone was kept in excess compared to naphthalene during all the experiments. During a test experiment, the ozone monitor was connected alternatively at the inlet and the outlet of the reactor, and no significant variation of ozone concentrations was observed. Moreover, the diffusion coefficient of ozone in nitrogen is $0.148 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (at 1 atm and 298 K) (Fuller et al., 1966) which corresponds to a maximum diffusion time of 1.7 s in the reactor. This diffusion time is lower than the resident time (7.5 s) of ozone in the reactor and much lower than the exposure times (12–204 min). As a result, the diffusion was negligible. At the end of the experiments, a flux of nitrogen-free ozone was led into reactor B in order to eliminate the remaining ozone and to stop the reaction.

2.6 Extraction, filtration and analysis

After each experiment, naphthalene was extracted from the particles in 2×25 mL of dichloromethane by shaking the reactor manually (2 times during 3 min each). Prior to the extraction, the internal tube was removed, in order to specifically extract the naphthalene adsorbed on particles on the internal wall of the external tube. A sample (10 mL) of each extract was filtered on a PTFE filtration cartridge (Iso-Disc Filters PTFE 25-4, 25 mm×0.45 μm, Supelco, pre-conditioned with 5×10 mL of dichloromethane) in order to eliminate the particles prior to analysis. The filtrate was immediately and quantitatively analysed using gas chromatography (Trace GC ULTRA, Thermo Electron Corporation) on a non-polar capillary column (CP-SIL8 CB; 30 m×0.32 mm df=0.25 μm; 5% diphenyle copolymere and 95% dimethylpolysiloxane; Varian). The chromatograph was equipped with a Flame Ionisation Detector (FID) and a large volume injector to allow the carrying out of a temperature program to evaporate the solvent (PTV-LVI). The injector contained an inert liner filled with silica wool (Silcosteel deactivated liner with deactivated silica wool; ID=2 mm; OD=2.75 mm; l=120 mm, v=0.38 mL; Thermo Electron Corporation) which retain the SVOC such as naphthalene during the evaporation process. Large volume injections in the PTV-LVI (up to 150 μL) permitted to avoid the carrying out of a pre-concentration step which would have decreased the precision of the analytical procedure. The volume injected was 80 μL (100 μL syringe; needle l=50 mm and gauge 23; Thermo Electron Corporation) and the sample quantification was carried out using external calibration. The analytic parameters are presented in Fig. 3. The performance of the analytical procedure of naphthalene using PTV-LVI-GC-FID were the following: Relative Standard Deviation (RSD)=3%, Quantification Limit (QL)=Detection Limit (DL)= 6.4×10^{-4} μg, linearity range=[5.6×10^2 ; 6.4×10^{-4}] μg.

2.7 Reagents

The reagents used for the experiments were dichloromethane (>99.9%, Fluka, Sigma-Aldrich Chemical), naphthalene (Scintillation grade 99+%, Acros organics), silica particles (≥99.8%, AEROSIL R812, specific surface: 260 m².g⁻¹, diameter: 6–8 nm), XAD-4 particles (surface area: 72 500 m².g⁻¹, porosity: 50 Å, diameter: 1 μm), oxygen (99 999%, Linde Gas, France), nitrogen (99 999%, Linde Gas, France, and Nitrogen generator N₂LCMS, Claind).

3 Kinetics

The kinetics of heterogeneous ozonolysis of naphthalene were studied by determining the quantity of non-reacted naphthalene, i.e. the quantity of naphthalene remaining in reactor B after exposure to ozone. Two different heteroge-

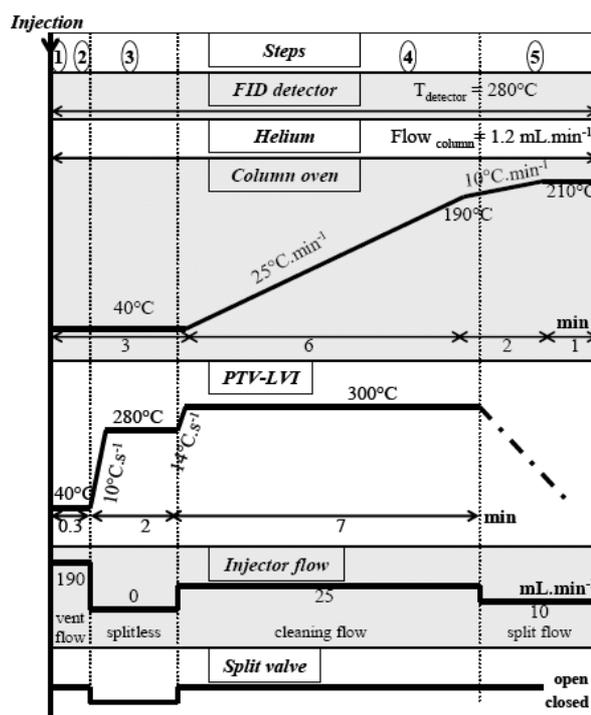


Fig. 3. Parameters of the analysis line

- Step 1: Injection of the sample.
 Step 2: Evaporation and elimination of the solvent.
 Step 3: Transfer of target compounds from the injector to the column head.
 Step 4: Cleaning of the injector, compounds separation and detection.
 Step 5: End of the cycle for PTV-LVI and re-initialisation.

neous mechanisms can occur: the Langmuir-Rideal and the Langmuir-Hinshelwood patterns.

3.1 Langmuir-Rideal pattern

According to the Langmuir-Rideal pattern, the heterogeneous reaction between naphthalene adsorbed on particles (Nap_{ads}) and gaseous ozone (O_{3g}) passing through reactor B, is described by Reaction (R1).



The kinetic expression of Eq. (1) is given by Reaction (R1).

$$\frac{d[\text{Nap}_{\text{ads}}]}{dt} = -k \times [\text{O}_{3\text{g}}] \times [\text{Nap}_{\text{ads}}] \quad (\text{R1})$$

where k is the second order rate constant of the reaction.

Under our experimental conditions, ozone was in excess compared to the adsorbed naphthalene and continuously

Table 2. Results of the heterogeneous ozonolysis of naphthalene (Nap) adsorbed on silica and XAD-4 particles.

Experiment name	Quantity of Nap (μg) at time 0 (in reactor A) ^a	O ₃ exposure time t (min)	[O ₃] _{median} ^b (ppm)	$\frac{[\text{Nap}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Nap}_{\text{ads}}]_t}$	$\frac{1}{t} \times \ln \left(\frac{[\text{Nap}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Nap}_{\text{ads}}]_t} \right)$ (s ⁻¹)
Silica 1	44.9	12	3.44±0.17	5.1	2.3 (±0.2)×10 ⁻³
Silica 2	46.7	12.25	3.32±0.17	5.0	2.2 (±0.2)×10 ⁻³
Silica 3	46.5	17	2.40±0.12	5.0	1.6 (±0.1)×10 ⁻³
Silica 4	46.0	17	1.80±0.09	3.6	1.2 (±0.1)×10 ⁻³
Silica 5	46.7	22.5	0.95±0.05	3.0	8.2 (±0.5)×10 ⁻⁴
Silica 6	47.1	17.25	0.61±0.03	1.9	6.4 (±0.7)×10 ⁻⁴
Silica 7	47.8	32	0.84±0.04	3.5	6.5 (±0.4)×10 ⁻⁴
Silica 8	50.3	15.75	4.27±0.21	10.8	2.5 (±0.3)×10 ⁻³
Resin 1	54.5	193	2.41±0.12	1.4	2.7 (±0.4)×10 ⁻⁵
Resin 2	59.2	204	4.08±0.20	1.9	5.4 (±0.5)×10 ⁻⁵
Resin 3	56.2	187	0.97±0.05	1.3	2.6 (±0.4)×10 ⁻⁵
Resin 4	53.2	193	0.22±0.01	1.1	8.0 (±0.4)×10 ⁻⁵

^a Reactor A=reference reactor. ^b Median ozone concentration of ozone measured during the ozonolysis experiments.

flowed through reactor B. We can thus assume a pseudo-first order kinetic (Reaction R2).

$$\frac{d[\text{Nap}_{\text{ads}}]}{[\text{Nap}_{\text{ads}}]} = -k'_{\text{exp}} \times dt \quad (\text{R2})$$

where $k'_{\text{exp}}=k[\text{O}_3\text{g}]$ is the experimental pseudo-first order rate coefficient. The integration of Reaction (R2) gives Reaction (R3):

$$\frac{1}{t} \times \ln \left(\frac{[\text{Nap}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Nap}_{\text{ads}}]_t} \right) = k \times [\text{O}_3\text{g}] = k'_{\text{exp}} \quad (\text{R3})$$

In the Langmuir-Rideal pattern, plotting $\frac{1}{t} \times \ln \left(\frac{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_t} \right) = k'_{\text{exp}}$ as a function of $[\text{O}_3\text{g}]$ gives a linear plot, with a slope of k .

3.2 Langmuir-Hinshelwood pattern

Pöschl et al. (2001) suggested that the heterogeneous reactions between a gaseous oxidant and an organic compound adsorbed on a solid support can be attributed to the Langmuir-Hinshelwood reaction pattern. According to this mechanism, the organic species are adsorbed on the solid surface and the oxidant species are in equilibrium between the gaseous and solid phases. A reaction can occur only when the gaseous phase species are adsorbed on the surface. Nevertheless, only a limited number of adsorption sites are available for the oxidant gaseous species and at some gaseous phase concentration, saturation of the surface occurs (Kwamena et al., 2006). As a result, the rate of the reaction becomes independent of the oxidant gaseous concentration.

The Langmuir-Hinshelwood reaction mechanism can be described using the Reaction (R4).

$$\frac{k^{\text{II}}[\text{SS}]K_{\text{O}_3}[\text{O}_3\text{g}]}{1 + K_{\text{O}_3}[\text{O}_3\text{g}]} = k^{\text{I}}_{\text{obs}} \quad (\text{R4})$$

where k^{II} is the second order surface rate coefficient, [SS] is the number of adsorption sites for ozone, K_{O_3} is the ozone gas-surface equilibrium constant and $[\text{O}_3\text{g}]$ is the gaseous ozone concentration. Plotting $k^{\text{I}}_{\text{obs}}$ versus $[\text{O}_3\text{g}]$ gives a non-linear plot. Moreover, k^{II} multiplied by [SS] can be approximated as the maximum rate coefficient $k^{\text{I}}_{\text{max}}$ experimentally obtained at high ozone concentration (Kahan et al., 2006; Kwamena et al., 2007). As a result, equation (R4) can be modified to yield equation (R5).

$$\frac{k^{\text{I}}_{\text{max}}K_{\text{O}_3}[\text{O}_3\text{g}]}{1 + K_{\text{O}_3}[\text{O}_3\text{g}]} = k^{\text{I}}_{\text{obs}} \quad (\text{R5})$$

The parameters K_{O_3} and $k^{\text{I}}_{\text{max}}$ can be obtained by fitting the experimental results $k^{\text{I}}_{\text{obs}}$ as function of $[\text{O}_3\text{g}]$ using a non-linear least-squares fit of Eq. (5) based on an appropriate algorithm.

4 Results and discussion

Twelve experiments of heterogeneous ozonolysis of naphthalene were carried out: eight experiments with a solid support of silica (Experiments Silica 1 to Silica 8); and four experiments with solid support of XAD-4 (Experiments Resin 1 to Resin 4). The results (Table 2) show that the amounts of naphthalene adsorbed on the reference reactor (reactor A)

were equivalent in the various experiments carried out using the same solid support independently of the duration of the experiments. These results clearly demonstrate that the adsorption procedure was reproducible and the volatilization phenomenon was negligible under the experimental conditions (without ozone) applied in this study.

4.1 Treatment of the experimental data using the Langmuir-Rideal pattern

The Langmuir-Rideal mechanism involves only one reactant adsorbed on the surface prior to the reaction. The atmospheric oxidant such as ozone then collides with the surface adsorbed naphthalene and further reacts.

For each experiment, the remaining concentration of naphthalene, $[\text{Nap}_{\text{ads}}]_t$, following the exposure to ozone was compared to the concentration, $[\text{Nap}_{\text{ads}}]_0$, in the reference reactor (R_A). The value of k'_{exp} was determined according to Reaction (R3) where t is the time of ozone exposure (Table 2).

The experiments were carried out at median ozone concentrations ranging from 0.2 ppm to 4.3 ppm. These concentrations were higher than those usually observed in the atmosphere but were essential in obtaining a significant degradation of naphthalene during an experiment of 12 to 204 min (Table 2).

Due to the instability of the ozone generator, the concentrations of ozone fluctuated during a few minutes. However, the instantaneous concentrations of ozone were not relevant for the kinetic experiments. Nevertheless, because the ozone concentrations were not well described by a Gaussian, the median ozone concentrations were used instead of the usual mean ozone concentrations. The uncertainty of the median concentration was given by the ozone analyser (5%).

Plotting $\frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_t}\right) = k'_{\text{exp}}$ as a function of ozone concentrations was fit with a linear regression ($R^2=0.99$ and 0.94 , respectively for silica and XAD-4 particles) (Fig. 4). According to Reaction (R3), the slope of the linear regressions gave $k_{\text{O}_3 \text{ silica}} = 2.26 (\pm 0.09) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (at 25°C) and $k_{\text{O}_3 \text{ XAD-4}} = 4.29 (\pm 1.06) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (at 25°C and $\text{HR} < 0.7\%$) for solid supports of silica and XAD-4, respectively.

The experiments performed by Michel et al. (2003) and Usher et al. (2003a) have shown that ozone reacts with solid surfaces such as silica or kaolinite. Thus, we could assume that these reactions may modify the physico-chemical properties of the solid surface and change the gas-solid equilibrium of the organic compounds. The latter implies that the interactions between ozone and the silica support can arguably induce the volatilization of organic compounds (naphthalene) in reactor B. Such a behaviour could possibly explain why the regression lines in Fig. 4 do not pass through the origin.

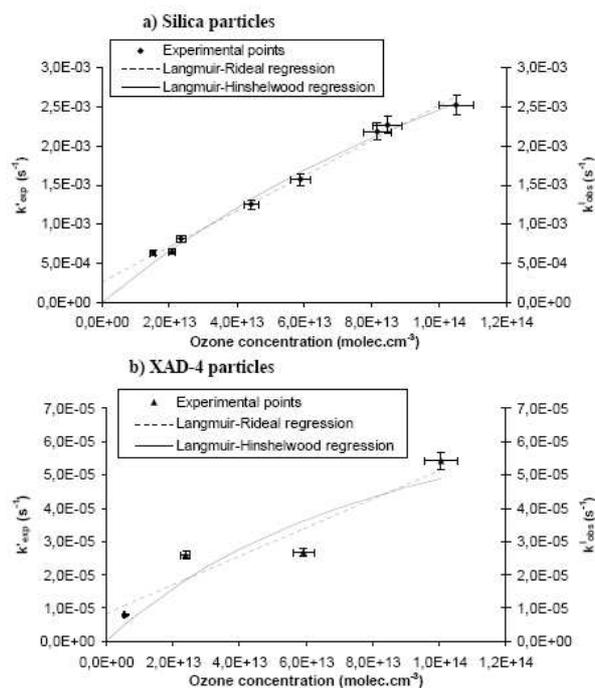


Fig. 4. Graph of the experimental apparent rate constant k'_{exp} (s^{-1}) and $k_{\text{obs}}^{\text{I}}$ (s^{-1}) versus ozone concentration ($\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3}$)^a of naphthalene adsorbed (a) on silica particles, and (b) on XAD-4 particles.

^a The vertical errors bars: RSD on the pseudo first order constant k'_{exp} integrating both the RSD on the ratio reactor A/reactor B and the duration of the experiment under study. Using the RSD on k'_{exp} and the scattering of the experimental data, the error on the slope k was calculated using the algorithm available in the Origin 6.0 software.

The obtained results show a great influence of the nature of the particles. The degradation of naphthalene is faster (almost 50 times) when adsorbed on silica surface than on XAD-4 particles (Table 4). Note that XAD-4 particles are not of atmospheric interest, whereas silica particles may be of great atmospheric importance (Usher et al., 2003b). Because XAD-4 particles are often used as very efficient means for trapping the atmospheric PAH (Temime et al., 2004), our results show that it is important to consider the heterogeneous ozonolysis of PAH when adsorbed on XAD-4 surface, particularly for field measurements.

4.2 Treatment of the experimental data using the Langmuir-Hinshelwood pattern

The data in Fig. 4 were fit using a nonlinear least-squares fit of equation (R5) based on the Levenberg-Marquardt algorithm in the Origin 6.0 data analysis software package. The fitting parameters gave $k_{\text{max}}^{\text{I}} \text{ XAD-4} = 1.0 (\pm 0.9) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{max}}^{\text{I}} \text{ silica} = 7.8 (\pm 1.7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $K_{\text{O}_3 \text{ XAD-4}} = 9.6$

Table 3. Rate constants for the homogeneous and heterogeneous ozonolysis of naphthalene and its resulting lifetimes. For the heterogeneous reactivity, both silica and XAD-4 particles were tested, and for both particles, Langmuir-Rideal (LR) and Langmuir-Hinshelwood models (LH) are considered.

Reactions	Lifetimes ^c	k ($\times 10^{-19}$ cm ³ .molec ⁻¹ .s ⁻¹)	$k_{\text{obs}}^{\text{I}}$ ^c (s ⁻¹) (298 K)	$k_{\text{max}}^{\text{I}}$ ($\times 10^{-3}$ s ⁻¹) (298 K)	K_{O_3} ($\times 10^{-15}$ cm ³) (298 K)	References
Nap _g +O _{3g} →P	>80 days ^a	–	–	–	–	Zielinska, 2005
Gas	>82 days ^a	<2.01 (294 K)	–	–	–	Atkinson et al., 1984
	>55 days ^a	<3.01 (295 K)	–	–	–	Atkinson et al., 1986
Nap _{pads} +O _{3g} →P	16 days ^b	10±2 (298 K)	–	–	–	Goriaux, 2006
XAD-4						
LR	38 days ^b	4.29±1.06 (298 K)	–	–	–	This work
Nap _{pads} +O _{3 ads} →P	17 days ^b	–	6.68 10 ⁻⁷	0.1±0.9	9.6±14	This work
XAD-4						
LH						
Nap _{pads} +O _{3g} →P	17 h	226±9 (298 K)	–	–	–	This work
Silica						
LR						
Nap _{pads} +O _{3 ads} →P	11 h	–	2.53 10 ⁻⁵	7.8±1.7	4.6±1.3	This work
Silica						
LH						

^a Lifetimes reported by Zielinska (2005) and calculated according to the rate constants determined by Atkinson et al. (1984) and Atkinson et al. (1986), respectively. ^b The lifetime of heterogeneous ozonolysis of naphthalene adsorbed on XAD-4 has no atmospheric implication (XAD-4 do not represent atmospheric particles), however, the obtained values demonstrate a possible artefact reaction during sampling. ^c for [O₃]=28.6 ppb.

(±14)×10⁻¹⁵ cm³ and $K_{\text{O}_3 \text{ silica}}=4.6$ (±1.3)×10⁻¹⁵ cm³ with $R^2=0.83$ and 0.99 for XAD-4 and silica particles, respectively (Table 3). The errors for $k_{\text{max}}^{\text{I}}$ and K_{O_3} were obtained from the statistical error of the nonlinear least-squares fit.

Comparing K_{O_3} values for different substrates, Kwamena et al. (2004) showed that the adsorption of ozone is favoured on non-polar surfaces: K_{O_3} values range from less than 1.2.10⁻¹⁶ cm³ (for hydrophilic sodium chloride aerosols) up to 2.8.10⁻¹³ cm³ (for hydrophobic soot aerosols) (Kwamena et al., 2004). The K_{O_3} values obtained in the present work are comprised of these two extremes, in good agreement with the polarities of silica and XAD-4 particles which include sodium chloride and soot particles. Furthermore, our value for $K_{\text{O}_3 \text{ silica}}$ (4.6(±1.3)×10⁻¹⁵ cm³) is similar to the value for $K_{\text{O}_3 \text{ non activated silica gel}}$ (9.5.10⁻¹⁵ cm³) reported by Kwamena et al. (2004).

According to the Langmuir-Hinshelwood mechanism, the reactivity occurs between adsorbed naphthalene and adsorbed ozone at the aerosol surface. When all surface sites are occupied, the reaction rate becomes independent of the gaseous ozone concentration. Under our experimental conditions, the saturation of the surface by ozone was not reached. However, an extended range of ozone concentrations would not represent the realistic atmospheric condi-

tions. The observed rate constants for 28.6 ppb of ozone are $k_{\text{obs}}^{\text{I}}=6.68 \times 10^{-7}$ s⁻¹ and $k_{\text{obs}}^{\text{I}}=2.53 \times 10^{-5}$ s⁻¹ for XAD-4 and silica particles, respectively. Thus, as for the Langmuir-Rideal treatment, the two substrates under study drastically affect the reactivity of naphthalene with ozone.

Goriaux (2006) demonstrated that, for ozone concentrations comprised between 64 ppb and 5 ppm, the rate constants of the same heterogeneous reaction (ozone with naphthalene adsorbed on XAD-4 particles) exhibited a Langmuir-Rideal behaviour, and their rate constant is similar to the one obtained in the present study (Table 3).

The above discussion shows that our experimental data can exhibit both a Langmuir-Rideal and a Langmuir-Hinshelwood behaviour, and it is not possible to distinguish between the two mechanisms.

4.3 Atmospheric implications

The rate constants as emerged from this study were used to calculate the atmospheric lifetimes (τ) of naphthalene according to Reaction (R6) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000),

$$\tau = \frac{1}{k [\text{O}_3]} \quad (\text{R6})$$

and according to Reaction (R7) (for the Langmuir-Hinshelwood pattern),

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{obs}}^I} \quad (\text{R7})$$

and assuming, (i) that the heterogeneous reaction of naphthalene with ozone is the only degradation process occurring in the atmosphere, and (ii) an ozone concentration of 28.6 ppb. The latter concentration allows for a comparison between our results and those of Zielinska et al. (2005) (Table 3).

Atmospheric lifetime of naphthalene, due to the reaction with ozone in the gas phase, has been calculated to be higher than 80 days (Zielinska, 2005). In comparison, based on our results, the heterogeneous lifetime of naphthalene, is much smaller, independent of both the solid substrate (XAD-4 or silica) and the reaction mechanism (Table 3). These results corroborate a previous study carried out on thirteen PAH adsorbed on silica and graphite particles (Perraudin et al., 2007b).

Perraudin et al. (2005) and (2007b) have studied the ozonolysis of PAHs (excluding naphthalene) adsorbed on graphite and silica. They observed different reactivities depending on the substrate. The same phenomenon was monitored in the current study. The authors suggested a possible influence of both the chemical composition of the aerosols and their physical structure (specific surface, pore size). It was assumed that these physical parameters could modify the surface rate coverage and thus the quantity available for reaction (Perraudin et al., 2007b; Alebic-Juretic et al., 1990). Using our experimental protocol, the amount of PAH initially adsorbed on the solid support was controlled, thus, it was possible to assert that both the amount of naphthalene was similar on the two solid surfaces and the experiments were carried out with naphthalene concentrations far below a monolayer. As a result, the amount of naphthalene available for reaction was similar for the two solid supports under study (Table 2) which invalidates the hypothesis by Perraudin et al. (2007b) and Alebic-Juretic et al. (1990). Two other hypotheses could be put forward to explain this phenomenon:

1. The difference in the chemical composition of the solid support could modify the nature of the Van der Waals interactions occurring between naphthalene and the solid surface which in turn could modify the activation energy of the PAH under study.
2. The difference in the pore sizes of the solid supports under study could more or less efficiently protect the PAH depending on the ability of ozone to penetrate into the pores.

Unfortunately, the current study does not permit further validation and credibility of these hypotheses.

5 Conclusions

An experimental setup was developed to study the heterogeneous reactivity of SVOC with ozone. It consisted in generating a constant gaseous flow of SVOC which was split between two reactors. The internal walls of each reactor were covered with a homogeneous surface of particles. Thus, according to a solid-gas equilibrium, a part of the gaseous SVOC was adsorbed on the solid surface simulating the adsorption-desorption phenomenon occurring in the atmosphere. The compounds adsorbed on particles were exposed to ozone and the kinetics of ozonolysis were calculated by comparing adsorbed SVOC concentrations exposed to an O_3+N_2 flow to adsorbed SVOC concentrations exposed to a N_2 flow. Naphthalene was chosen as a proxy to simulate atmospheric PAH because of its high reactivity towards ozone and due to its high volatility which facilitated its production into the gaseous phase and allowed us to test the experimental artefacts of volatilization under the worst conditions.

The heterogeneous reactivity of naphthalene adsorbed on two different kinds of particles (silica and XAD-4) have shown that the degradation rate was significantly influenced by the particles (chemical and/or physical composition). Moreover, our results demonstrated that the heterogeneous reactions are faster compared to those found in the gaseous phase. Hence, it can be concluded that degradation of naphthalene adsorbed on solid carriers under ozone processing could be an important sink for this compound in the atmosphere.

Because of the important degradation rate of PAH adsorbed on particles, a realistic estimation of their atmospheric lifetime must take into account both the homogeneous and heterogeneous reactivities. Satisfying estimates of these lifetimes will provide a better knowledge of the atmospheric behaviour of these compounds.

Finally, this work cannot provide a clear picture of the mechanism of the reactivity (Langmuir-Rideal or Langmuir-Hinshelwood pattern). However, the proposed alternative approach can be very useful to elucidate the heterogeneous reactivity of organic compounds which react very slowly towards ozone (e.g. pesticides) under well-controlled laboratory conditions.

Acknowledgements. This work is financed by the French Environmental Ministry (Primequal 2 program) and ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie).

Edited by: V. F. McNeill

References

- Alebic-Juretic, A., Cvitas, T., and Klasinc, L.: Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 62–66, 1990.
- Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., and Aschmann, S. M.: Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅, *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 775–799, 1989.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., and Pitts Jr., J. N.: Kinetics of the reactions of naphthalene and biphenyl with hydroxyl radicals and with ozone at 294±1 K, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 110–113, 1984.
- Atkinson, R. and Aschmann, S. M.: Kinetics of the reactions of naphthalene, 2-methylnaphthalene, and 2,3-dimethylnaphthalene with hydroxyl radicals and with ozone at 295±1 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, 18, 569–573, 1986.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R. A., Palm, W. U., Seiber, J. N., and De Voogt, P.: Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art, *Water Air Soil Pollut.*, 115, 219–243, 1999.
- Bossan, D., Wortham, H., and Masclat, P.: Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols. I. photodegradation in simulated atmosphere, *Chemosphere*, 30, 21–29, 1995.
- Bunce, N., Liu, L., Zhu, J., and Lane, D.: Reaction of naphthalene and its derivatives with OH radicals in the gas phase, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2252–2259, 1997.
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G.: The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, Oxford University Press, New York, 2002.
- Carter, W. P. L., Luo, D., and Malkina, I. L.: Investigation of the atmospheric reactions of chloropicrin, *Atmos. Environ.*, 31, 1425–1439, 1997.
- Chevreuil, M., Garmouna, M., Teil, M. J., and Chesterikoff, A.: Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of Paris area, *Sci. Total Environ.*, 182, 25–37, 1996.
- Coupe, R. H., Manning, M. A., Foreman, W. T., Goolsby, D. A., and Majewski, M. S.: Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, april-september 1995, *Sci. Total Environ.*, 248, 227–240, 2000.
- Daisey, J. M., Lewandowski, C. G., and Zorz, M.: A photoreactor for investigations of the degradation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons under simulated atmospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 857–861, 1982.
- Donaldson, D. J. and Vaida, V.: The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes, *Chem. Rev.*, 106, 1445–1461, 2006.
- Esteve, W., Budzinski, H., and Villenave, E.: Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles, Part 1: PAHs adsorbed on 1–2 mm calibrated graphite particles, *Atmos. Environ.*, 38, 6063–6072, 2004.
- Esteve, W., Budzinski, H., and Villenave, E.: Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles, Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a, *Atmos. Environ.*, 40, 201–211, 2006.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr., J. N.: Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications, Academic press, USA, 2000.
- Fuller, E. N., Schettler, P. D., and Giddings, J. C.: A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem.*, 58, 18–27, 1966.
- Gloaguen, E., Mysak, E. R., Leone, S. R., Ahmed, M., and Wilson, K. R.: Investigating the chemical composition of mixed organic-inorganic particles by “soft” vacuum ultraviolet photoionization: The reaction of ozone with anthracene on sodium chloride particles, *Int. J. Mass spectrom.*, 258, 74–85, 2006.
- Goriaux, M.: Etude des artefacts de prélèvement et de la distribution gaz-particules des HAP, PhD thesis, Laboratoire Chimie et Environnement, Université de Provence Aix-Marseille I, France, 2006.
- Goriaux, M., Jourdain, B., Wortham, H., Temime, B., Besombes, J. L., Marchand, N., Albinet, A., and Leoz-Garziandia, E.: Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6398–6404, 2006.
- Gundel, L. A., Lee, V. C., Mahanama, K. R. R., Stevens, R. K., and Daisey, J. M.: Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders, *Atmos. Environ.*, 29, 1719–1733, 1995.
- Hung, H., Blanchard, P., Halsall, C. J., Bidleman, T. F., Stern, G. A., Fellin, P., Muir, D. C. G., Barrie, L. A., Jantunen, L. M., Helm, P. A., Ma, J., and Konoplev, A.: Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring, *Sci. Total Environ.*, 342, 119–144, 2005.
- Hunt, G. and Pangaro, N.: Potential contamination from the use of synthetic adsorbents in air sampling procedures, *Anal. Chem.*, 54, 369–372, 1982.
- Kahan, T. F., Kwamena, N. O. A., and Donaldson, D. J.: Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films, *Atmos. Environ.*, 40, 3448–3459, 2006.
- Kwamena, N. O. A., Thornton, J. A., and Abbatt, J. P. D.: Kinetics of surface-bound Benzo[a]Pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols, *J. Phys. Chem. A.*, 108, 11626–11634, 2004.
- Kwamena, N. O. A., Earp, M. E., Young, C. J., and Abbatt, J. P. D.: Kinetic and product yield study of the heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone, *J. Phys. Chem. A.*, 110, 3638–3646, 2006.
- Kwamena, N. O. A., Staikova, M. G., Donaldson, D. J., George, I. J., and Abbatt, J. P. D.: Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs, *J. Phys. Chem. A.*, 111, 11050–11058, 2007.
- Kwok, E. S. and Atkinson, R.: Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update, *Atmos. Environ.*, 29, 1685–1695, 1995.
- Le Person, A., Mellouki, A., Munoz, A., Borrás, E., Martin-Reviejo, M., and Wirtz, K.: Trifluralin: Photolysis under sunlight conditions and reaction with HO radicals, *Chemosphere*, 67, 376–383, 2007.
- Lei, Y. D., Chankalal, R., Chan, A., and Wania, F.: Supercooled liquid vapour pressures of the polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*, 47, 801–806, 2002.

- Michel, A. E., Usher, C. R., and Grassian, V. H.: Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts, *Atmos. Environ.*, 37, 3201–3211, 2003.
- Palm, W. U., Elend, M., Krueger, H. U., and Zetzsch, C.: OH radical reactivity of airborne terbutylazine adsorbed on inert aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3389–3396, 1997.
- Palm, W. U., Millet, M., and Zetzsch, C.: OH radical reactivity of pesticides adsorbed in aerosol materials: first results of experiments with filter samples, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 41, 36–43, 1998.
- Palm, W. U., Elend, M., Krüger, H. U., and Zetzsch, C.: Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂, *Chemosphere*, 38, 1241–1252, 1999.
- Perraudin, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles, *Atmos. Environ.*, 39, 6557–6567, 2005.
- Perraudin, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles, *Atmos. Environ.*, 41, 6005–6017, 2007a.
- Perraudin, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles, *J. Atmos. Chem.*, 56, 57–82, 2007b.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., and Niessner, R.: Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications, *J. Phys. Chem. A*, 105, 4029–4041, 2001.
- Possanzini, M., Febo, A., and Liberti, A.: New design of high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants, *Atmos. Environ.*, 17, 2605–2610, 1983.
- Rudich, Y.: Laboratory perspectives on the chemical transformations of organic matter in atmospheric particles, *Chem. Rev.*, 103, 5097–5124, 2003.
- Rudich, Y., Donahue, N. M., and Mentel, T. F.: Aging of organic aerosol: bridging the gap between laboratory and field studies, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 321–352, 2007.
- Sauret-Szczepanski, N., Mirabel, P., and Wortham, H.: Development of a SPME-GC-MS/MS method for the determination of pesticides in rain water, *Environ. Pollut.*, 139, 133–142, 2006.
- Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P., and Millet, M.: Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France), *Chemosphere*, 58, 1517–1524, 2005.
- Soderquist, C. J., Crosby, D. G., Moilanen, K. W., Seiber, J. N., and Woodrow, J. E.: Occurrence of trifluralin and its photoproducts in air, *J. Agric. Food. Chem.*, 23, 304–309, 1975.
- Tasdemir, Y. and Esen, F.: Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey, *Atmos. Res.*, 84, 1–12, 2007.
- Temime, B., François, S., Monod, A., and Wortham, H.: An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denuder, *Environ. Pollut.*, 120, 609–616, 2002.
- Temime, B., Monod, A., Massiani, C., and Wortham, H.: Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies. 1. Evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAH, *Atmos. Environ.*, 38, 1913–1924, 2004.
- Usher, C. R., Michel, A. E., Stec, D., and Grassian, V. H.: Laboratory studies of ozone uptake on processed mineral dust, *Atmos. Environ.*, 37, 5337–5347, 2003a.
- Usher, C. R., Michel, A. E., and Grassian, V. H.: Reactions on Mineral Dust, *Chem. Rev.*, 103, 4883–4939, 2003b.
- Woodrow, J. E., Crosby, D. G., Mast, T., Moilanen, K. W., and Seiber, J. N.: Rates of transformation of trifluralin and parathion vapors in air, *J. Agric. Food. Chem.*, 26, 1312–1316, 1978.
- Wortham, H., Bon Nguyen, E., Masclet, P., and Mouvier, G.: Study of heterogeneous reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons I: weakening of PAH-support bonds under photonic irradiation, *Sci. Total Environ.*, 128, 1–11, 1993.
- Zielinska, B.: Atmospheric transformation of diesel emissions, *Exp. Toxicol. Pathol.*, 57, 31–42, 2005.

V.4. Ozonolyse hétérogène des pesticides

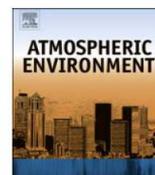
ARTICLE IN PRESS

Atmospheric Environment xxx (2009) 1–7



Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions

Maryline Pflieger*, Anne Monod, Henri Wortham

Université Aix- Marseille I, II and III, Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264, case courrier 29, 3 Place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 April 2009
 Received in revised form
 27 July 2009
 Accepted 29 July 2009

Keywords:

Ozone
 Pesticide
 Silica particles
 Flow reactor
 Semi-volatile organic compound

ABSTRACT

To better understand the atmospheric behaviour of pesticides, heterogeneous ozonolysis of three herbicides (alachlor, terbuthylazine and trifluralin) adsorbed on silica particles were performed in a flow reactor. The experimental setup used in this study and previously validated (Pflieger et al., 2009) has been specially developed to investigate extremely slow reactivity. The pesticides were adsorbed on particles using a gas/solid adsorption equilibrium, in order to simulate atmospheric conditions. After exposure to ozone concentrations ranging from 5 to 41 ppm during 90 min to 6 h, the kinetics were calculated by comparing the initial and the remaining amounts of pesticides adsorbed on silica particles. This work offers the first results of heterogeneous ozonolysis of alachlor and trifluralin adsorbed on mineral particles. Although alachlor and terbuthylazine were expected to react with ozone, no degradation was observed which leads to a lifetime higher than 8 months towards ozonolysis (for 40 ppb of O₃). A significant degradation of trifluralin adsorbed on silica particles by heterogeneous ozonolysis was observed. The experimental data could be fit by both the Langmuir–Rideal and the Langmuir–Hinshelwood models resulting in atmospheric lifetimes (towards heterogeneous ozonolysis) of 40 and 32 days respectively (for 40 ppb of O₃). These results are discussed and compared to other studies.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

An important part of pesticides transfers into the atmosphere during agricultural treatments by spray-drift (30% to more than 50%) (Guicherit et al., 1999; Van den Berg et al., 1999) or after application by volatilisation (less than few percent to 50–60%) (Guicherit et al., 1999; Van den Berg et al., 1999) and wind erosion (Glotfelty et al., 1989). Therefore, the atmosphere is rated as an important vector for pesticides dissemination at local, regional and global scales (Bidleman, 1988). The atmospheric transport of pesticides is the most important route of contamination of non-target remote areas (Guicherit et al., 1999) such as Canadian Arctic (Hung et al., 2005), or Everest (Li et al., 2006). This dissemination may induce some risks for human health (Lee et al., 2002) and ecosystems (Aston and Seiber, 1997). A comprehensive knowledge of the behaviour of pesticides in the atmosphere is thus necessary to understand their environmental impacts.

Pesticides are distributed between the gas, particle and aqueous phases of the atmosphere. The partitioning between different phases depends on their physicochemical properties (such as vapour pressure, Henry's law constant) as well as on the

environmental conditions (temperature, wind direction, cloud) (Pankow, 1994). Their removal processes (wet and dry deposition, chemical reactions) and consequently their atmospheric lifetimes are strongly influenced by the distribution between the gaseous and particulate phases (Bidleman, 1999). Heterogeneous chemical reactions consist in atmospheric degradations (towards photolysis, OH, NO₃ radicals or ozone) of semi-volatile organic compounds (SVOC) adsorbed on particle surfaces. They have received much less attention than homogeneous gas-phase reactions (Atkinson et al., 1999) because of the complexity of heterogeneous phenomena. This is why the atmospheric lifetimes of pesticides are currently calculated from the chemical reactivity of the gaseous phase using structure–reactivity relationships (SAR) (Bidleman, 1999) which have been established for volatile hydrocarbons and oxygenated compounds (Kwok and Atkinson, 1995). However, some studies have shown that heterogeneous reactivity of SVOC can be extremely different from the gaseous one (Esteve et al., 2006; Pflieger et al., 2009). Moreover, Genualdi et al. (2009) have studied the trans-Pacific atmospheric transport of some pesticides in biomass burning emissions from Siberia to western North America. They have shown that dieldrine has covered more than 6000 km between its emission source and its detection place which seems incompatible with its estimated atmospheric lifetime of about 2 days. This example illustrates the discrepancy often observed

* Corresponding author. Tel.: +33491106204; fax: +33491106377.
 E-mail address: maryline.pflieger@gmail.com (M. Pflieger).

between estimations and field measurements. In the same way, Scheringer et al. (2004) found that the low atmospheric lifetimes estimated (according to gas-phase SAR data) for several organochlorine compounds are likely to be inconsistent with the observed long-range transport of these compounds. This is probably partly due to the non-consideration of the interaction with aerosol particles. The authors suggested that the atmospheric heterogeneous oxidation of adsorbed pesticides on particles may be slower than their homogeneous oxidation in the gas phase. However, this assumption was never investigated, to our knowledge. Furthermore, among SVOC, the pesticides' chemical reactivity has been less studied (Palm et al., 1997; Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007). Therefore, there is an urgent need to investigate the heterogeneous reactivity of pesticides under atmospheric conditions (Atkinson et al., 1999; Bidleman, 1999).

The aim of this work is to measure the presumably slow heterogeneous ozonolysis kinetics of alachlor, terbuthylazine and trifluralin adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. These herbicides have been intensively used in agricultural treatments in the past, and their concentrations have been monitored at different sites (Sanusi et al., 2000; Coupe et al., 2000; Hung et al., 2005; Waite et al., 2005; Sauret-Szczepanski et al., 2006; Scheyer et al., 2007). They represent different chemical classes and various volatilities (Table 1). In the atmosphere, alachlor partition between the gaseous and the particulate phases, while terbuthylazine is mainly present in the condensed phase and trifluralin in

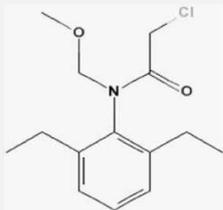
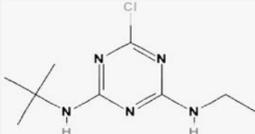
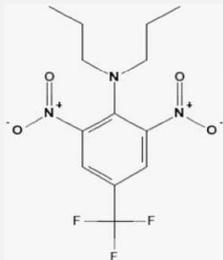
the gaseous phase (Sanusi et al., 1999; Sauret et al., 2008). The gaseous phase reactivity of trifluralin has been studied (Le Person et al., 2007), thus providing the possibility to compare with our heterogeneous kinetic results. The heterogeneous reactivity of terbuthylazine has been studied (Palm et al., 1997) using a coating protocol consisting in a liquid–solid equilibrium which is far from atmospheric relevance. In the present study, the experimental setup (which has been validated previously (Pflieger et al., 2009)) includes a coating protocol which is more atmospherically relevant. Silica particles were chosen as a model solid carrier because SiO₂ represents a significant part of tropospheric aerosol (Usher et al., 2003), and they have been previously used to simulate the atmospheric mineral aerosol for the study of heterogeneous reactivity of pesticides (Palm et al., 1997, 1998, 1999).

2. Experimental

2.1. Experimental setup

The experimental setup is described in details in Pflieger et al. (2009). Briefly it consisted of two similar flow reactors (A and B, $v = 375$ mL each) of which internal walls were coated with cleaned silica particles. Gaseous pesticide (formed in a permeation chamber) was gently introduced through the reactors (at 25 °C and 1% relative humidity) inducing adsorption on the particles through a gas–particle equilibrium (Fig. 1a), similarly to atmospheric

Table 1
Structure and physicochemical characteristics of alachlor, terbuthylazine and trifluralin.

Compounds	Nature	Chemical class	Vapour pressure at 25 °C ^a (mPa)
<p>Alachlor</p> 	Herbicide	Chloroacetanilide	3
<p>Terbuthylazine</p> 	Herbicide	Triazine	0.15
<p>Trifluralin</p> 	Herbicide	Dinitroaniline	13.7

^a C.I.L., 2005.

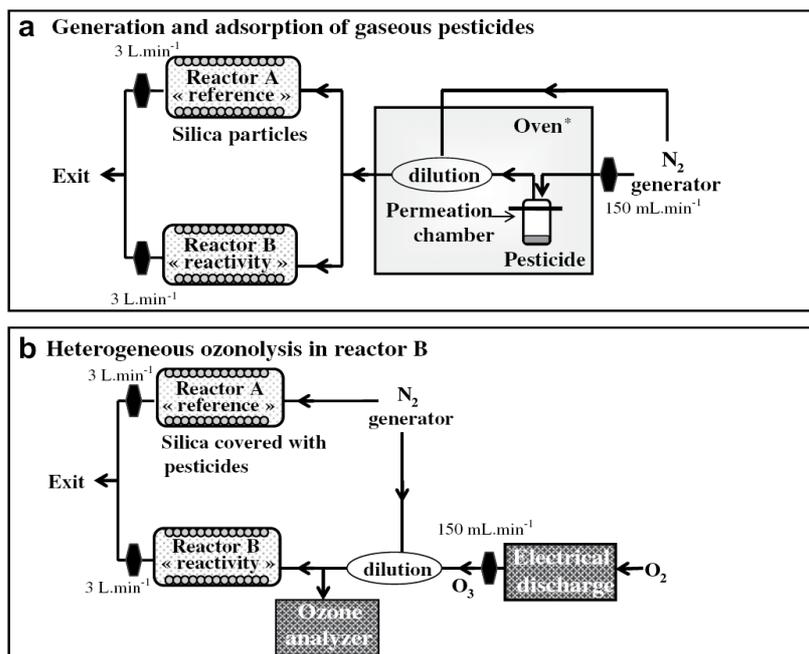


Fig. 1. Experimental setup to study the heterogeneous ozonolysis of pesticides. *Oven temperature: 75 °C for alachlor and trifluraline and 100 °C for terbutylazine.

conditions. The adsorption procedure lasted for 3 h, 4 h and 18 h respectively for alachlor, trifluralin and terbutylazine.

Reactor A was used as a reference to determine the initial amount of pesticide adsorbed on the particles while the oxidation reactions took place in reactor B. The coated particles were exposed, in the dark and under dry conditions, to controlled ozone concentrations in reactor B, while in reactor A, they were exposed to pure N₂ at the same flow rate, and during the same time. An ozone flux was obtained by submitting a pure oxygen flux to an electrical discharge (Fig. 1b), and diluted (in pure N₂) prior to analysis in a photometric ozone analyzer (O3 41M, Environment S.A.) in order to control continuously the ozone concentrations entering reactor B. At the end of the reaction time, a flux of nitrogen free of ozone was directed into reactor B to eliminate the remaining ozone and to stop the reaction. The two nitrogen fluxes passing through both reactors were stopped at the same time.

After each experiment, the pesticides were manually extracted in dichloromethane and filtered (Iso-Disc Filters PTFE 25-4, 25 mm × 0.45 μm, Supelco) to remove the silica particles. Analysis of the filtrate was immediately performed using a gas chromatograph (TRACE GC ULTRA, Thermo Electron Corporation) coupled with a flame ionisation detector. The GC was equipped with a programmed temperature vaporizing large volume injector (PTV-LVI) to avoid a pre-concentration step, thus allowing for the injection of 80 μL of extract (using a COMBIPAL autosampler). Chromatographic separation was performed using a non-polar capillary column (CP-SIL8 CB; 30 m × 0.32 mm df = 0.25 μm; 5% diphenyle copolymere and 95% dimethylpolysiloxane; Varian). The GC-FID analysis gave rise to sharp peaks, and calibration of each compound (in the range covering the concentrations encountered during the experiments) gave statistical error limits and quantification limits that are summarized in Table 2.

2.2. Reagents

The reagents used for the experiments were dichloromethane (>99.9%, Fluka, Sigma-Aldrich Chemical), alachlor (97%, Cluzeau),

terbutylazine (98.6%, Riedel-de-Haën), trifluralin (99.3%, Riedel-de-Haën), silica particles (≥99.8%, AEROSIL R812, with a specific surface of 260 m² g⁻¹, and diameter of 6–8 nm), oxygen (99.999%, Linde Gas, France), nitrogen (99.999%, Linde Gas, France), and Nitrogen generator N₂LCMS, Claind).

3. Kinetics

The kinetics of heterogeneous ozonolysis of pesticides were studied by determining the quantity of pesticide remaining in reactor B after exposure to ozone. Two different heterogeneous mechanisms can occur: the Langmuir–Rideal and the Langmuir–Hinshelwood mechanisms.

3.1. Langmuir–Rideal mechanism

The Langmuir–Rideal mechanism involves the adsorption of only one reactant (pesticide) on the surface prior to reaction (I). The gaseous oxidant (O_{3g}) then collides with the pesticide adsorbed (Pest_{ads}) and further reacts:



The kinetic expression of reaction (1) is given by equation (1).

$$\frac{d[\text{Pest}_{\text{ads}}]}{dt} = -k_{\text{O}_3} \times [\text{O}_{3\text{g}}] \times [\text{Pest}_{\text{ads}}] \quad (1)$$

where k_{O_3} is the second order rate constant of the reaction.

Under our experimental conditions, ozone is in excess compared to the adsorbed pesticides and continuously flows through reactor B. We can thus assume a pseudo-first-order kinetic (equation (2)).

$$\frac{d[\text{Pest}_{\text{ads}}]}{[\text{Pest}_{\text{ads}}]} = -k_{\text{obs}}^I \times dt \quad (2)$$

where $k_{\text{obs}}^I = k_{\text{O}_3} \times [\text{O}_{3\text{g}}]$ is the experimental pseudo-first-order rate coefficient. The integration of equation (2) gives equation (3).

Table 2
Analytical parameters and calibrations of alachlor, terbuthylazine and trifluralin using PTV-LVI-GC-FID.

	Parameters	Alachlor ^a	Terbuthylazine	Trifluralin
Injector (PTV-LVI)	Initial t°C	55	44	44
	Injection time (min)	0.25	0.3	0.3
	Vent flow (mL min ⁻¹)	260	190	190
	Transfer t°C	300	310	310
	Transfer time (min)	3	3	2
	Transfer ramp (°C s ⁻¹)	14	14	14
Column oven	Initial t°C	50	40	40
	Initial time (min)	3.25	3.4	2.4
	t°C ramp (°C min ⁻¹)	45	25	25
	Final t°C	300	210	210
	Final time (min)	2	4.5	2.5
Carrier gas (He)	Flow (mL min ⁻¹)	1.2	1.2	1.2
Detector	Temperature (°C)	315	260	280
Calibrations	Statistical error (%)	3	5	5
	Quantification limit (ng)	0.4	1.2	0.8
	Linearity range (µg)	8.10 ⁻² –4.10 ⁻⁴	8.10 ⁻² –2.10 ⁻⁴	8.10 ⁻² –8.10 ⁻⁴

^a For alachlor, a pressure ramp was used during the injection (0.5 bar) and transfer (3 bar) phases.

$$\frac{1}{t} \times \ln \left(\frac{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_t} \right) = k_{\text{obs}}^I = k_{\text{O}_3} \times [\text{O}_{3\text{g}}] \quad (3)$$

In the Langmuir–Rideal theory, plotting $\frac{1}{t} \times \ln \left(\frac{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_t} \right) = k_{\text{obs}}^I$ as a function of $[\text{O}_{3\text{g}}]$ gives a linear plot, with a slope of k_{O_3} .

3.2. Langmuir–Hinshelwood mechanism

According to the Langmuir–Hinshelwood mechanism, reaction (II) takes place when pesticide (Pest_{ads}) and ozone ($\text{O}_{3\text{ads}}$) are adsorbed on adjacent surface sites:



Nevertheless, only a limited number of adsorption sites are available, which can involve the saturation of the surface (Ammann et al., 2003). As a result, under our experimental conditions, the rate of the reaction becomes independent of the ozone gaseous concentration. In the Langmuir–Hinshelwood theory, the pseudo-first-order rate coefficient (k_{obs}^I) can be written using equation (4).

$$\frac{k^{\text{II}}[\text{SS}]K_{\text{O}_3} [\text{O}_{3\text{g}}]}{1 + K_{\text{O}_3} [\text{O}_{3\text{g}}]} = k_{\text{obs}}^I \quad (4)$$

where k^{II} is the second order surface rate coefficient, $[\text{SS}]$ is the number of adsorption sites for ozone, K_{O_3} is the ozone gas–surface equilibrium constant and $[\text{O}_{3\text{g}}]$ is the gaseous ozone concentration. Plotting k_{obs}^I versus $[\text{O}_{3\text{g}}]$, gives a nonlinear plot. Moreover, k^{II} multiplied by $[\text{SS}]$ can be approximated as the maximum rate coefficient k_{max}^I experimentally obtained at high ozone concentration (Kwamena et al., 2007). As a result, equation (4) can be modified to yield equation (5).

$$\frac{k_{\text{max}}^I K_{\text{O}_3} [\text{O}_{3\text{g}}]}{1 + K_{\text{O}_3} [\text{O}_{3\text{g}}]} = k_{\text{obs}}^I \quad (5)$$

The parameters k_{max}^I and K_{O_3} can be obtained by fitting the experimental results k_{obs}^I as function of $[\text{O}_{3\text{g}}]$ using a nonlinear least-squares fit of equation (5) based on an appropriate algorithm.

4. Results

The amount of adsorbed pesticide was far below the number of adsorption sites on silica particles. Assuming a uniform particle

surface coverage, we can estimate that the experiments were systematically carried out with pesticides concentration below a monolayer. About 0.25 g of silica particles was coated on the reactor's walls which represents a total surface of 64 m². Assuming a spherical geometry, the surface occupied by the pesticides was 2.7 × 10⁻¹⁸, 2.6 × 10⁻¹⁸ and 2.2.10⁻¹⁸ m² molec⁻¹ respectively for trifluralin, alachlor and terbuthylazine. The maximum amount of pesticides adsorbed on the particles was 5.6 µg. It is thus deduced that the maximum percentage of aerosol surface coated with pesticides was 0.04% for the three compounds.

A series of 22 blank tests (with pesticides but without ozone) were performed to compare the initial amount of pesticides in both reactors. The results showed that the ratio: $\frac{[\text{Pesticide}_{\text{ads}}]_{\text{reactor A}}}{[\text{Pesticide}_{\text{ads}}]_{\text{reactor B}}} = 1.14(\pm 0.18)$, thus showing a systematic difference between the two reactors, which was taken into account in the results.

4.1. Heterogeneous ozonolysis of trifluralin

Eight experiments of heterogeneous ozonolysis of trifluralin adsorbed on silica particles were carried out (Table 3). The mean ozone concentrations in the flow tube ranged from 5 to 42 ppm (±5%). These concentrations were about two to three orders of magnitude higher than those usually observed in the atmosphere but were essential to obtain an excess of ozone (Table 3), and thus to verify the hypothesis of pseudo-first-order kinetics. These amounts of ozone permitted a significant degradation of trifluralin during 90 to 143 min of exposure.

4.1.1. Data treatment with the Langmuir–Rideal theory

Plotting $\frac{1}{t} \times \ln \left(\frac{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_t} \right) = k_{\text{obs}}^I$ as a function of $[\text{O}_{3\text{g}}]$ was fit with a linear regression ($R^2 = 0.90$) (Fig. 2). According to equation (3), the slope of the linear regression gave $k_{\text{O}_3} = (2.9 \pm 0.1) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (at 298 K).

4.1.2. Data treatment with the Langmuir–Hinshelwood theory

The data in Fig. 2 were fit using a nonlinear least-squares fit of equation (5) based on the Levenberg–Marquardt algorithm in the Origin 6.0 data analysis software package. The fitting parameters gave $K_{\text{O}_3} = 3.4 (\pm 3.6) \times 10^{-16} \text{ cm}^3$ and $k_{\text{max}}^I = 1.1 (\pm 0.9) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with $R^2 = 0.90$. The errors for these parameters were obtained from the statistical errors of the nonlinear least-squares fit. The obtained

Table 3

Heterogeneous ozonolysis results of trifluralin adsorbed on silica particles.

Quantity of trifluralin (μg) at time 0 ^a	Exposure time to O ₃ t (min)	[O ₃] _{mean} ^b (ppm)	$n_{\text{O}_3}/n_{\text{Trif}}^c$ ($\times 10^4$)	$\frac{\text{Trif}_{\text{ads},0}}{\text{Trif}_{\text{ads},t}}$	$\frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{\text{Trif}_{\text{ads},0}}{\text{Trif}_{\text{ads},t}}\right)$ (s^{-1}) ^d ($\times 10^{-4}$)
5.0	90	41.3 (± 2.1)	3.1	4.33	2.7 (± 0.3)
5.0	102.5	32.6 (± 1.6)	2.7	4.33	2.4 (± 0.3)
4.6	122.5	21.7 (± 1.1)	2.4	3.29	1.6 (± 0.2)
4.6	122.5	19.9 (± 1.0)	2.2	2.63	1.3 (± 0.2)
5.5	129.5	29.3 (± 1.5)	2.8	7.04	2.5 (± 0.2)
5.6	134.5	10.5 (± 0.5)	1.0	2.37	1.1 (± 0.2)
4.6	142.5	5.4 (± 0.3)	0.7	1.54	0.5 (± 0.2)
5.3	143	25.2 (± 1.3)	2.8	3.96	1.6 (± 0.2)

^a Measured in the reference reactor A.^b Mean concentration of ozone measured during the ozonolysis experiments.^c Ratio between the molar amount of ozone and the initial molar amount of trifluralin.^d Experimental pseudo-first-order rate coefficient.

K_{O_3} value ($3.4 (\pm 3.6) \times 10^{-16} \text{ cm}^3$) corresponds to the low values determined in previous studies which range from below 1.2×10^{-16} to $2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ (Kwamena et al., 2004 (and references therein); Kwamena et al., 2007; Rosen et al., 2008). Our value is in good agreement (within the experimental statistical errors) with the one obtained by Rosen et al. (2008) ($K_{\text{O}_3} = 3.59 (\pm 2.13) \times 10^{-16} \text{ cm}^3$) who have studied heterogeneous ozonolysis of oleic acid adsorbed on silica particles. Under their experimental conditions (silica particles and ozone concentrations rising up to $8 \times 10^{14} \text{ molec cm}^{-3}$) which were similar to ours, they did not reach ozone saturation, in very good agreement with our results.

In the view of the fitting results, it is difficult to pick out one or the other theory (Langmuir–Rideal or Langmuir–Hinshelwood) thus, both theories are taken into account in the discussion (see “atmospheric implications”).

4.2. Alachlor and terbuthylazine results

Alachlor and terbuthylazine were treated together because of their similar behaviour towards ozone. Nine ozonolysis experiments were carried out on alachlor and five on terbuthylazine, both adsorbed on silica particles. Different exposure times were investigated (2, 3 and 6 h) using a constant ozone concentration of $(40 \pm 2) \text{ ppm}$.

In spite of an ozone concentration (40 ppm) about 1000 times higher than in the atmosphere, no alachlor neither terbuthylazine degradation was observed even within 6 h of exposure (Fig. 3). By extrapolation, the calculated atmospheric heterogeneous lifetime

of alachlor and terbuthylazine is higher than 6000 h (~ 8 months) assuming an atmospheric ozone concentration of 40 ppb (Table 4).

5. Atmospheric implications

Palm et al. (1997) investigated the heterogeneous ozonolysis of terbuthylazine adsorbed on silica particles. They observed an ozone rate constant lower than $5.10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (in the Langmuir–Rideal theory) with a mean ozone concentration of 500 ppb and about 50% of relative humidity in a smog chamber. By comparison, in the present study, assuming a Langmuir–Rideal pattern, we obtain a rate constant lower than $0.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which is in agreement with the results by Palm et al. (1997). Both studies show that the heterogeneous reactivity of ozone towards terbuthylazine adsorbed on silica particles is very slow. However, because of the lack of data in the literature, no comparison can be made between homogeneous and heterogeneous ozonolysis of alachlor and terbuthylazine.

The rate constants obtained here for trifluralin were used to calculate the atmospheric lifetime (τ) of trifluralin towards ozonolysis. Assuming an ozone concentration of 40 ppb (which is representative of the atmospheric ozone level in mid latitudes of the Northern hemisphere (Vingarzan, 2004)), the atmospheric lifetime towards ozonolysis is given by: $\tau = 1/(k_{\text{O}_3}[\text{O}_3]) = 40$ days in the Langmuir–Rideal theory (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000), and by: $\tau = 1/k_{\text{obs}}^{\text{L}} = 32$ days in the Langmuir–Hinshelwood

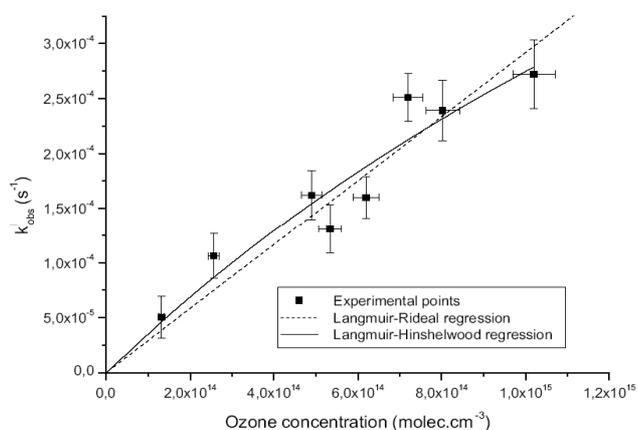


Fig. 2. Experimental apparent rate constant $k_{\text{obs}}^{\text{L}}$ versus ozone concentrations during the heterogeneous ozonolysis of trifluralin adsorbed on silica particles.

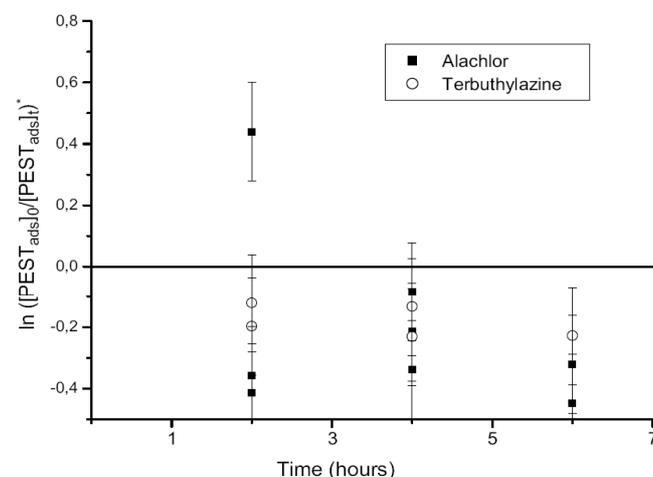


Fig. 3. Kinetic behaviour of alachlor and terbuthylazine adsorbed on silica particles exposed to $40 (\pm 2) \text{ ppm}$ of ozone. The figure has been plotted according to equation (3). “Pest” corresponds either to alachlor or terbuthylazine.

Table 4

Kinetic data and corresponding atmospheric lifetimes of trifluralin, alachlor and terbuthylazine towards homogeneous and heterogeneous ozonolysis.

Reactions	Lifetime ($[O_3] = 40$ ppb)	k_{\max}^l ($10^{-3} s^{-1}$) (298 K)	K_{O_3} ($10^{-16} cm^3$) (298 K)	k_{O_3} ($10^{-19} cm^3 molec^{-1} s^{-1}$) (298 K)	References
Trif _g + O _{3g} Gas	>1 day	–	–	<100 ^a	Le Person et al., 2007
Trif _{ads} + O _{3g} Silica	40 days	–	–	2.9 ± 0.1	This work
Trif _{ads} + O _{3g} Silica	32 days	1.1 ± 0.9	3.4 ± 3.6	–	
Ala _{ads} + O _{3g} Silica	>8 months	–	–	–	
Terb _{ads} + O _{3g} Silica	>8 months	–	–	<0.5	
	>24 days	–	–	<5	Palm et al., 1997

^a For a temperature comprised between 293 and 303 K.

theory (Table 4). These atmospheric lifetimes correspond to a slow heterogeneous ozonolysis of trifluralin adsorbed on silica particles whatever mechanism is considered. Furthermore, Le Person et al. (2007) have found an atmospheric lifetime of gaseous trifluralin towards homogeneous gas-phase ozonolysis higher than 1 day for the same atmospheric ozone concentration (40 ppb). Therefore, it is difficult to conclude whether the heterogeneous ozonolysis of trifluralin (adsorbed on silica particles) is faster or not than its homogeneous gaseous phase ozonolysis. It is known that the heterogeneous kinetics can be influenced by the nature of the particles (Alebic-Juretic et al., 2000; Perraudin et al., 2005, 2007; Pflieger et al., 2009). However, in our previous work (Pflieger et al., 2009) we have shown that the heterogeneous ozonolysis of another compound (naphthalene), adsorbed on the same particles (silica particles, as in the present study) is at least 50 times faster than the homogeneous gas phase one. It is possible that the heterogeneous reactivity depends not only on the nature of the particles, but also on the chemical properties of the SVOC studied. Thus, the couple {SVOC-particle} has to be considered and not only the particles alone.

6. Conclusion

Heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles were performed in a flow reactor, using an experimental setup previously validated (Pflieger et al., 2009). The pesticides were adsorbed on silica particles using a gas-solid adsorption equilibrium, in order to simulate atmospheric conditions. After exposure to ozone concentrations ranging from 5 to 41 ppm during 90 min to 6 h, the kinetics were determined by comparing the initial (reactor A) and the remaining (reactor B) amounts of pesticides adsorbed on silica particles.

This work offers the first results of heterogeneous ozonolysis of alachlor and trifluralin adsorbed on silica particles. Although alachlor was expected to react with ozone, no significant degradation was observed which leads to a lifetime higher than 8 months towards ozonolysis (for 40 ppb of O₃). The results obtained for terbuthylazine are in agreement with those obtained by Palm et al. (1997). A significant degradation of trifluralin adsorbed on silica particles by heterogeneous ozonolysis was observed. The experimental data could be fit by both the Langmuir–Rideal and the Langmuir–Hinshelwood models resulting in atmospheric lifetimes (towards heterogeneous ozonolysis) of 40 and 32 days respectively (for 40 ppb of O₃). Because only an upper limit of the atmospheric lifetime of homogeneous ozonolysis of gas-phase trifluralin (>1 day) has been reported, it is difficult to conclude whether the heterogeneous ozonolysis of this compound (adsorbed on silica particles) is faster or not than its homogeneous gas-phase ozonolysis. Comparing the results obtained here with previous studies, it is likely that no general trend between homogeneous and heterogeneous atmospheric reactivity of SVOC can be drawn out. Further studies are urgently needed to increase our knowledge of heterogeneous processes of SVOC. Furthermore, pesticides are

represented by various chemical classes and almost nothing is known about their atmospheric heterogeneous reactivity. Because particles can significantly influence the reactivity, heterogeneous reactivity of pesticides has to be further investigated with various particles relevant to the atmosphere, and also with various oxidants such as OH and NO₃ radicals.

Acknowledgments

This work was financed by the French Environmental Ministry (Primequal 2 program) and ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie).

References

- Alebic-Juretic, A., Cvita, T., Klasinc, L., 2000. Kinetics of heterogeneous ozone reactions. *Chemosphere* 41, 667–670.
- Ammann, M., Pöschl, U., Rudich, Y., 2003. Effects of reversible adsorption and Langmuir–Hinshelwood surface reactions on gas uptake by atmospheric particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5, 351–356.
- Aston, L.S., Seiber, J.N., 1997. Fate of summertime airborne organophosphate pesticide residues in the Sierra Nevada Mountains. *Journal of Environmental Quality* 26, 1483–1492.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.U., Seiber, J.N., De Voogt, P., 1999. Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 219–243.
- Bidleman, T.F., 1988. Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 22, 361–367.
- Bidleman, T.F., 1999. Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 115–166.
- C.I.L. (Cluzeau Info Labo), 2005. Security Data of Pesticides, PCB, PBB, HPA. CD-Rom.
- Coupe, R.H., Manning, M.A., Foreman, W.T., Goolsby, D.A., Majewski, M.S., 2000. Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April–September 1995. *Science of the Total Environment* 248, 227–240.
- Esteve, W., Budzinskia, H., Villenave, E., 2006. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment* 40, 201–211.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*. Academic Press, USA.
- Genualdi, S.A., Killin, R.K., Woods, J., Wilson, G., Schmedding, D., Simonich, S.L.M., 2009. Trans-Pacific and regional atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in biomass burning emissions to Western North America. *Environment, Science and Technology* 43, 1061–1066.
- Glotfely, D.E., Leech, M.M., Jersey, J., Taylor, A.W., 1989. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 37, 546–551.
- Guicherit, R., Bakker, D.J., Pim de Voogt, Van den Berg, F., Van Dijk, H.F.G., Van Pul, W.A.J., 1999. Environmental risk assessment for pesticides in the atmosphere; the results of an international workshop. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 5–19.
- Hung, H., Blanchard, T.P., Halsall, C.J., Bidleman, T.F., Stern, G.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Barrie, L.A., Jantunen, L.M., Helm, P.A., Ma, J., Konoplev, A., 2005. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: results from a decade of monitoring. *Science of the Total Environment* 342, 119–144.
- Kwamena, N.O.A., Thornton, J.A., Abbatt, J.P.D., 2004. Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *Journal of Physical Chemistry A* 108, 11626–11634.
- Kwamena, N.O.A., Staikova, M.G., Donaldson, D.J., George, I.J., Abbatt, J.P.D., 2007. Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs. *Journal of Physical Chemistry A* 111, 11050–11058.

- Kwok, E.S., Atkinson, R., 1995. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmospheric Environment* 29, 1685–1695.
- Le Person, A., Mellouki, A., Munoz, A., Borrás, E., Martín-Reviejo, M., Wirtz, K., 2007. Trifluralin: photolysis under sunlight conditions and reaction with HO radicals. *Chemosphere* 67, 376–383.
- Lee, S., McLaughlin, R., Harnly, M., Gunier, R., Kreutzer, R., 2002. Community exposures to airborne agricultural pesticides in California: ranking of inhalation risks. *Environmental Health Perspectives* 110, 1175–1184.
- Li, J., Zhu, T., Wang, F., Qiu, X.H., Lin, W.L., 2006. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 33–41.
- Palm, W.-U., Elend, M., Krueger, H.-U., Zetzsch, C., 1997. OH radical reactivity of airborne terbutylazine adsorbed on inert aerosol. *Environmental Science and Technology* 31, 3389–3396.
- Palm, W.-U., Millet, M., Zetzsch, C., 1998. OH radical reactivity of pesticides adsorbed in aerosol materials: first results of experiments with filter samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 41, 36–43.
- Palm, W.-U., Elend, M., Krüger, H.-U., Zetzsch, C., 1999. Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere* 38, 1241–1252.
- Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 185–188.
- Perraudin, E., Budzinskia, H., Villenave, E., 2005. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment* 39, 6557–6567.
- Perraudin, E., Budzinskia, H., Villenave, E., 2007. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *Journal of Atmospheric Chemistry* 56, 57–82.
- Pflieger, M., Goriaux, M., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Monod, A., Wortham, H., 2009. Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 2215–2225.
- Rosen, E.P., Garland, E.R., Baer, T., 2008. Ozonolysis of oleic acid adsorbed to polar and nonpolar aerosol particles. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 10315–10324.
- Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H., 2000. Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport. *Science of the Total Environment* 263, 263–277.
- Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H., 1999. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmospheric Environment* 33, 4941–4951.
- Sauret-Szczepanski, N., Mirabel, Ph., Wortham, H., 2006. Development of a SPME-GC-MS/MS method for the determination of pesticides in rain water. *Environmental Pollution* 139, 133–142.
- Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J.P., Mirabel, P., 2008. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmospheric Environment* 42, 544–553.
- Scheringer, M., Salzmann, M., Stroebe, M., Wegmann, F., Fenner, K., Hungerbühler, K., 2004. Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies. *Environmental Pollution* 128, 177–188.
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmospheric Environment* 41, 3604–3618.
- Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2007. Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 11682–11691.
- Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H., 2003. Reactions on mineral dust. *Chemical Reviews* 103, 4883–4939.
- Van den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G., Majewski, M.S., Yates, S.R., Reeves, G.L., Smelt, J.H., Van der Linden, A.M.A., 1999. Emission of pesticides into the air. *Water, Air, and Soil Pollution* 115, 195–218.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment* 38, 3431–3442.
- Waite, D.T., Bailey, P., Sproull, J.F., Quiring, D.V., Chau, D.F., Bailey, J., Cessna, A.J., 2005. Atmospheric concentrations and dry and wet deposits of some herbicides currently used on the Canadian Prairies. *Chemosphere* 58, 683–703.

V.5. Conclusion

Ces travaux ont permis d'établir les cinétiques d'ozonolyse hétérogène du naphthalène et de la trifluraline. Par contre, dans les conditions de notre étude, l'alachlore et la terbuthylazine se sont montrés particulièrement résistants à l'ozone. Cependant, l'O₃ ne représente pas l'oxydant atmosphérique le plus actif. Ce rôle est tenu par les radicaux hydroxyles. Il serait donc judicieux de poursuivre les expériences de réactivité hétérogène en soumettant ces deux pesticides à l'oxydation par les radicaux OH. Ceci dit, il semble plus intéressant de s'attarder sur la terbuthylazine. En effet, celle-ci a déjà fait l'objet d'une étude antérieure comparable [Palm et al., 1997], ce qui permettra d'étayer la discussion des résultats qui seront obtenus. Le prochain chapitre sera donc consacré à la réactivité hétérogène de la terbuthylazine adsorbée sur des particules de silice vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

CHAPITRE VI

VI. OXYDATION HETEROGENE PAR LES RADICAUX HYDROXYLES

Afin de compléter l'étude de la réactivité hétérogène de la terbuthylazine adsorbée sur des particules de silice, sa cinétique de dégradation vis-à-vis des radicaux hydroxyles a été réalisée. Pour ce faire, il a tout d'abord été nécessaire de sélectionner, puis de mettre au point, un système de génération des radicaux OH adapté à notre dispositif. Parallèlement, ce travail a requis le développement et l'optimisation rigoureuse de la technique de mesure des radicaux OH.

VI.1. Choix préliminaires

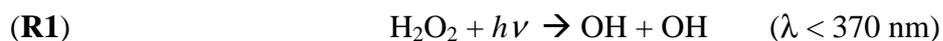
La première étape nécessaire à cette étude est le choix du système de génération et la méthode de mesure des radicaux hydroxyles (OH).

VI.1.1. Génération des radicaux hydroxyles

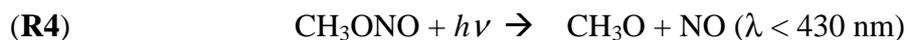
Dans la littérature, plusieurs techniques de génération des radicaux OH en atmosphère simulée ont été décrites. Ces modes de génération sont généralement basés sur la photolyse d'un précurseur. Le temps de vie des radicaux hydroxyles étant très court (0,2 à 1 s) [Salmon et al., 2004], il est impératif de produire les radicaux au sein même du réacteur et donc d'exposer également le composé étudié aux photons. Cette irradiation peut conduire à une

photolyse du composé d'intérêt qui perturbe l'étude de la cinétique d'oxydation par le radical OH.

L'eau est un précurseur intéressant car les radicaux OH sont les produits directs de sa photolyse. De plus, l'eau ne réagit pas avec les radicaux produits. Toutefois, elle se photodissocie à des longueurs d'ondes (λ) inférieures à 190 nm. Or, sous cette irradiation, la majorité des composés organiques présents dans l'atmosphère est dégradée [Kurylo and Orkin, 2003]. Ceci est particulièrement vrai pour les pesticides dont la plupart absorbent les longueurs d'onde inférieures à 290-300nm [Samsonov and Pokrovskii, 2001]. Ainsi, avec ce mode de production des radicaux hydroxyyles, la photolyse des pesticides perturbe les études de cinétique avec les radicaux OH. Ce problème peut être partiellement contourné en utilisant d'autres précurseurs des radicaux hydroxyyles comme l'ozone qui se photolyse pour $\lambda < 310$ nm. Cependant, les O(¹D) formés peuvent réagir avec les composés organiques étudiés [Kurylo and Orkin, 2003]. La photolyse du peroxyde d'hydrogène est également couramment employée. Celle-ci est appréciée pour sa facilité de mise en œuvre et pour la production exclusive de radicaux OH selon les réactions suivantes :



Néanmoins, comme pour la photolyse de l'eau, l'irradiation à de courtes longueurs d'ondes constitue un inconvénient majeur. De plus, d'après Palm et al. (1998), le radical hydroperoxyde (HO₂) peut induire un artefact dans la cinétique difficilement quantifiable étant donné le peu d'informations disponibles sur la réactivité de HO₂. Il existe d'autres sources de radicaux OH comme la photolyse de l'acide nitreux (HONO) ou du nitrite de méthyle (CH₃ONO). Ce dernier précurseur, bien que couramment utilisé en chambre de simulation [Finlayson Pitts and Pitts, 1986], entraîne la formation d'HO₂, générateur potentiel d'artefact. De plus, CH₃ONO peut induire une chimie complexe du mélange réactionnel en raison de sa capacité à réagir avec OH [Kurylo and Orkin, 2003], mais aussi des quantités importantes de NO et de CH₂O formées. :



Les différentes sources de radicaux OH mentionnées précédemment possèdent toutes leur limite. Le choix est effectué selon les contraintes imposées par les composés étudiés

(spectre d'absorption) et par le dispositif expérimental (structure du réacteur). En l'absence de données sur la capacité de photolyse des pesticides étudiés en phase particulaire, il n'est pas envisageable d'opter pour une génération photochimique des radicaux hydroxyles.

Par conséquent, nous avons choisi de générer les radicaux OH en absence de lumière. L'ozonolyse de l'hydrazine (N_2H_4) ou des alcènes sont des sources connues de production de radicaux OH « noirs ». La présence d'ozone dans le mélange réactionnel est à priori sans conséquence pour la terbuthylazine car l'ozonolyse hétérogène de cet herbicide adsorbé sur des particules de silice est très lente ($k_{O_3} < 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ molec.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) (Cf. Chap. V). Le mécanisme d'ozonolyse des alcènes ayant été étudié en détail au cours de ces dernières années, cette voie de production des radicaux hydroxyles a été retenue. Dans leurs travaux, Le Person et al. (2007) et Lambe et al. (2007) utilisent le 2,3-diméthyl-2-butène (DMB) qui présente un meilleur rendement de formation de radicaux OH (93% en moyenne, Cf. *Tab. VI.1*) que les autres alcènes (éthène, propène, isoprène, trans-2-butène...) en raison de sa symétrie moléculaire.

Rendement en OH	Référence	Rendement en OH	Référence
0,7 ($\pm 0,1$)	Niki et al., 1987	0,36 ($\pm 0,04$)	Gutbrod et al., 1997*
1,0	Atkinson et al., 1992	0,89 ($\pm 0,24$)	Rickard et al., 1999
1,0 (+ 0,5 ; -0,33)	Atkinson and Aschmann, 1993	1,00 ($\pm 0,25$)	Siese et al. 2001
0,80 ($\pm 0,12$)	Chew and Atkinson, 1996	0,91 ($\pm 0,14$)	Orzechowska and Paulson, 2002
1,0	Aschmann et al., 1996	1,07 ($\pm 0,16$)	Aschmann et al., 2003

* Horie and Mootgart (1998) indiquent que le faible rendement obtenu par Gutbrod et al. (1997) peut être la conséquence de la complexité de leur système réactionnel apportée par l'addition de CO. Ce résultat n'est donc pas pris en compte dans l'estimation moyenne du rendement.

Tableau VI.1 : Résumé des rendements de production des radicaux OH pour la réaction entre le 2,3-diméthyl-2-butène et l'ozone à température ambiante et pression atmosphérique.

VI.1.2. Mesure des radicaux hydroxyles

Aucun composé de référence n'étant disponible pour l'étude de la réactivité hétérogène de composés organiques adsorbés sur des particules de silice, il est nécessaire de mesurer les concentrations de radicaux hydroxyles dans le réacteur afin de pouvoir établir la constante cinétique d'oxydation de la terbuthylazine. La méthode la plus communément employée consiste à utiliser des traceurs. Il s'agit de composés, présents en phase gazeuse, réagissant assez rapidement avec les radicaux OH et dont la cinétique avec ces radicaux est connue [Finlayson Pitts and Pitts, 2000]. En suivant la dégradation de ces composés, il est possible de

calculer la concentration en radicaux OH. Dans le cas présent, il est nécessaire de choisir un composé réagissant rapidement avec les radicaux hydroxyyles (temps de séjour dans le réacteur de l'ordre de 30 s) mais inerte vis-à-vis de l'ozone pour que la dégradation observée soit uniquement due aux radicaux OH. De nombreux composés, satisfont ces conditions. Le *tableau VI.2* regroupe les traceurs les plus fréquemment rencontrés dans la littérature.

Traceur	k_{O_3} ($\times 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{OH} ($\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Références
m-xylène	4,0 *	$2,2 \pm 0,2$ *	k_{O_3} : a, b k_{OH} : a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n Détails en Annexe IX
cyclohexane	non réactif	$0,697 \pm 0,09$ **	o
1,3,5-triméthylbenzène	35 ± 1 *	$5,5 \pm 0,3$ *	Nist datase ***
di-n-butyl ether	-	$2,7 \pm 0,2$ *	Nist datase ***

* Constantes cinétiques moyennes de l'ensemble des références (T = 298 ± 3 K)

** Valeur recommandée par Atkinson, 2003

*** Constante cinétique moyenne provenant de la base de données de cinétique chimique de Nist : <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>

a : Kramp et al., 1998 ; b : Atkinson et al., 1982 ; c : Hansen et al., 1975 ; d : Doyle et al., 1975 ; e : Lloyd et al., 1976 ; f : Perry et al., 1977 ; g : Davis, 1977 ; h : Ravinshankara et al., 1978 ; i : Cox and Derwent, 1980 ; j : Nicovitch et al., 1981 ; k : Atkinson et al., 1983 ; l : Ohta and Ohyama., 1985 ; m : Edney et al., 1986 ; n : Atkinson et al., 1989 ; o : Atkinson, 2003 (et références associées)

Tableau VI.2 : Constantes cinétiques d'oxydation par l'ozone et les radicaux hydroxyyles de COV traceurs de radicaux OH couramment utilisés.

Le 1,3,5-triméthylbenzène a été retiré de l'étude car sa réaction entraîne la formation de quantités très importantes de particules [Metzger et al., 2008] qui peuvent produire un artefact analytique ou des complications sur le dispositif expérimental (débitmètre bouché...). Au cours de l'analyse, le di-n-butyl-ether peut provoquer l'altération de la colonne chromatographique utilisée lors de l'optimisation du système de génération et de mesure des radicaux OH. Enfin, après des essais sur notre dispositif expérimental, la génération d'un flux gazeux de m-xylène par perméation s'avère plus reproductible que celle du cyclohexane. C'est donc le m-xylène qui a été retenu.

Il existe d'autres méthodes pour mesurer la concentration en radicaux hydroxyyles. Japar et al. (1974) ont suivi la consommation d'ozone en continu, mais nos moyens analytiques n'ont pas permis un suivi suffisamment précis. Il est également possible de suivre la consommation de l'alcène (DMB) précurseur de OH. Cette méthode a été utilisée dans notre étude ce qui nous a permis d'avoir un double contrôle des concentrations de OH.

VI.2. Mécanisme réactionnel

L'ozonolyse en phase gazeuse du 2,3-diméthyl-2-butène (DMB) débute par la formation d'un ozonide primaire qui se décompose rapidement pour former l'acétone ainsi qu'un intermédiaire de Criegee (CI) (Cf. **Fig.VI.1**). Le devenir de CI dépend de la pression totale. A pression atmosphérique, les atomes $O(^3P)$ (voie b) ne sont pas formés en quantité significative tandis que la formation de radicaux OH (voie c) a été observée. Les radicaux OH ainsi formés (voie c) peuvent réagir avec le DMB. Ainsi, les produits formés ne sont pas uniquement liés à la seule réaction entre l'ozone et le DMB [Orzechowska and Paulson, 2002].

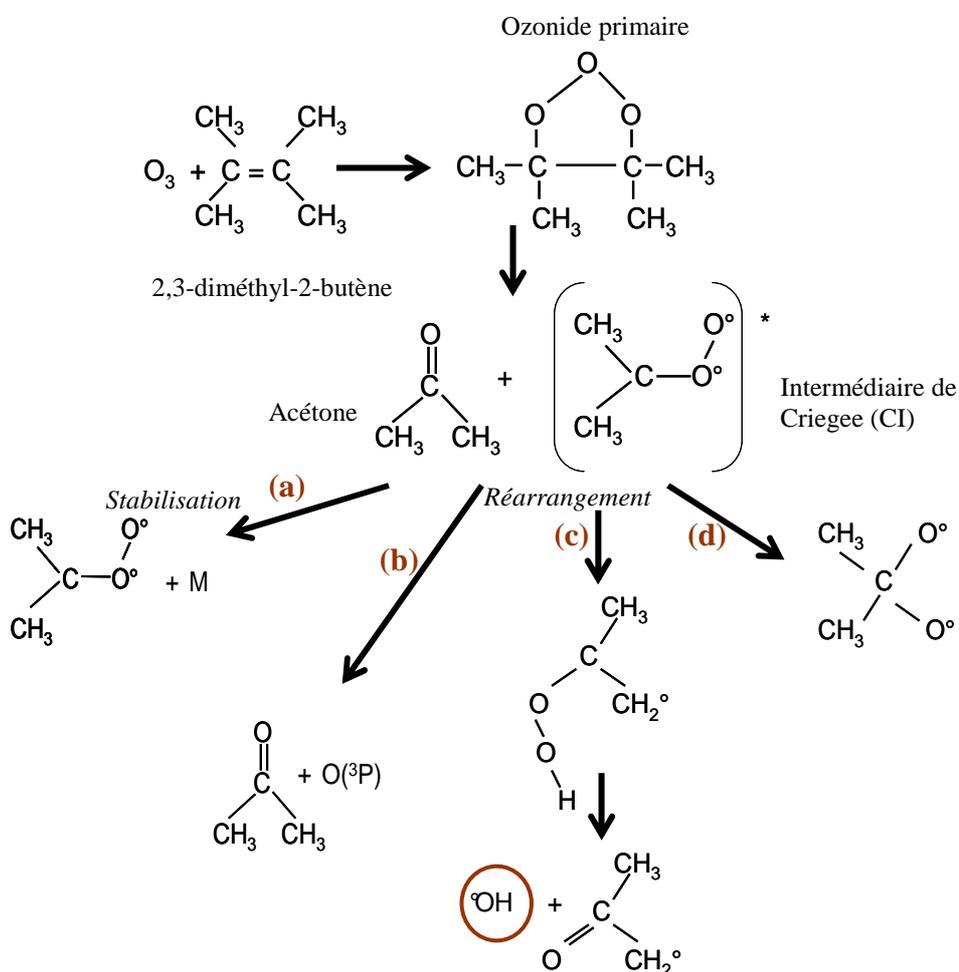


Figure VI.1 : Mécanisme réactionnel de l'ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène (adapté de [Tuazon et al., 1997])

Les voies (a), (c) et (d) conduisent à la formation de petites molécules oxygénées : acétone, méthanol, méthylglyoxal, hydroxyacétone, formaldéhyde et CO₂ (Cf. **Tab. VI.3**). Ce sont des composés à haute pression de vapeur qui sont peu enclins à s'adsorber sur les particules de silice.

Produits formés / réactions	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Références
<i>2,3-diméthyl-2-butène + O₃</i>	84	-
Formaldéhyde	30	a
Acétone	58	a
Méthanol	32	a
CO₂	44	a
Méthylglyoxal	72	b
Hydroxyacétone	74	b
<i>m-xylène + OH</i>	106	-
Glyoxal	58	c
Méthylglyoxal	72	c
m-tolualdéhyde	120	c
Diméthylphénol	122	c
2,6-diméthyl-p-benzoquinone	136	c

a : Orzechowska and Paulson (2002) ; b : Niki et al., 1987 ; c : Kwok et al., 1997

Tableau VI.3 : Produits formés lors de l'ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène et de l'oxydation par OH du m-xylène.

La réaction d'oxydation du DMB par OH étant rapide ($k_{OH} = 1,0 (\pm 0,1) \times 10^{-10}$ cm³.molec⁻¹.s⁻¹), elle risque d'entrer en compétition avec la réaction d'oxydation du traceur (le m-xylène) par OH. Nous avons donc choisi de suivre les cinétiques de formation de quatre produits d'oxydation du m-xylène (Cf. **Tab. VI.3**), afin de s'assurer que la réaction entre le m-xylène et les radicaux hydroxyles ait bien lieu.

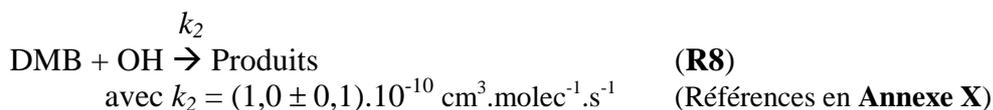
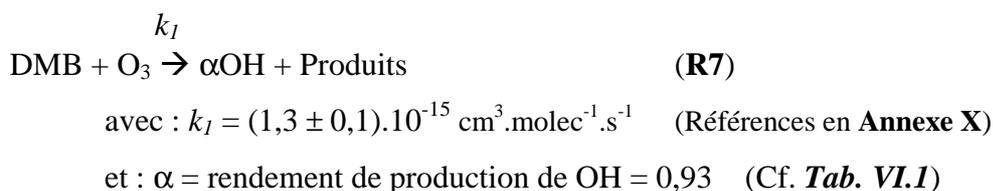
VI.3. Théorie cinétique

VI.3.1. Milieux réactionnels

Pour mesurer les radicaux hydroxyles, deux méthodes ont été utilisées. La première est basée sur la consommation du traceur (m-xylène) (**Exp. B**). La deuxième est basée sur la consommation du 2,3-diméthyl-2-butène (**Exp. A et B**). Les milieux réactionnels des expériences de type **A** et **B** sont présentés ci-dessous. Elles ont été effectuées en absence de silice sur les parois du réacteur (nous verrons plus loin (Cf. Section VI.4.2) que la présence des particules de silice dans le réacteur n'a pas d'incidence significative sur les cinétiques).

Expérience A

Seuls l'alcène (DMB) et l'ozone (O_3) sont introduits dans le réacteur où les réactions **R7** et **R8** ont lieu. k_1 et k_2 représentent respectivement les constantes de vitesse des réactions **R7** et **R8**.



Les équations des vitesses de réaction de **R7** et **R8** peuvent respectivement s'écrire :

$$(\mathbf{E1}) \quad v_1 = k_1 [\text{DMB}] [O_3]$$

$$(\mathbf{E2}) \quad v_2 = k_2 [\text{DMB}] [\text{OH}]$$

Expérience B

L'alcène et l'ozone sont injectés dans le réacteur avec le composé traceur (m-xylène noté Xyl dans les équations). En addition des réactions de l'expérience **A**, deux nouvelles réactions (R9 et R10) sont à prendre à compte. k_3 et k_4 sont respectivement les constantes de vitesse des réactions **R9** et **R10**.



avec $k_3 = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (**Tab. VI.2** et **Annexe X**)



avec $k_4 = 4 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (**Tab. VI.2** et **Annexe X**)

Les équations des vitesses de réactions de **R9** et **R10** peuvent respectivement s'écrire :

$$(\mathbf{E3}) \quad v_3 = k_3 [\text{Xyl}] [\text{OH}]$$

$$(\mathbf{E4}) \quad v_4 = k_4 [\text{Xyl}] [\text{O}_3]$$

Le DMB peut réagir avec l'ozone mais aussi avec les radicaux OH formés lors de son ozonolyse. Pour que la réaction d'oxydation par OH (**R8**) soit négligeable devant la réaction d'ozonolyse (**R7**), il faut que la vitesse d'ozonolyse (v_1) soit très supérieure à la vitesse d'oxydation par OH (v_2) soit :

$$\frac{k_1[\text{O}_3]}{k_2[\text{OH}]} \gg 1 \quad (\mathbf{C1})$$

Le m-xylène peut réagir avec les radicaux OH mais également avec l'ozone. Dans notre cas, il est important que la réaction entre le traceur et les radicaux hydroxyles soit rapide par rapport à la réaction entre le traceur et l'ozone ($v_3 \gg v_4$). Cette condition est satisfaite lorsque :

$$\frac{k_3[\text{OH}]}{k_4[\text{O}_3]} \gg 1 \quad (\mathbf{C2})$$

Nous pouvons effectuer le même raisonnement pour les réactions **R7** et **R10** afin de favoriser l'ozonolyse du DMB par rapport à celle du m-xylène ($v_1 \gg v_4$). Cette condition est satisfaite lorsque :

$$\frac{k_1[\text{DMB}]}{k_4[\text{Xyl}]} \gg 1 \quad (\mathbf{C3})$$

Enfin, il est nécessaire que la réaction **R9** entre les radicaux OH et le traceur soit rapide par rapport à la réaction **R8** entre le DMB et les radicaux hydroxyles, ($v_3 \gg v_2$). Cette condition est satisfaite lorsque :

$$\frac{k_3[\text{Xyl}]}{k_2[\text{DMB}]} \gg 1 \quad (\mathbf{C4})$$

Ces conditions seront vérifiées dans la section VI.5.1.

VI.3.2. Mesure des concentrations de radicaux OH à l'aide du traceur (m-xylène)

A partir de l'expérience **B**, nous pouvons calculer la concentration en radicaux OH en suivant les concentrations de notre traceur et en utilisant l'équation suivante :

$$(E5) \quad -\frac{d[Xyl]}{dt} = k_3[Xyl][OH_B] + k_4[Xyl][O_{3B}]$$

Si $v_4 \ll v_3$ (condition **C2**), **E7** devient :

$$(E6) \quad -\frac{d[Xyl]}{dt} = k_3[Xyl][OH_B]$$

Après intégration entre les temps 0 et t, on obtient l'équation suivante :

$$(E7) \quad \int_0^t [OH_B] dt = \ln \frac{[Xyl]_0}{[Xyl]_t} \times \frac{1}{k_3}$$

où t représente le temps de séjour des espèces gazeuses dans le réacteur.

VI.3.3. Mesure des concentrations de radicaux OH par rapport au DMB

Dans les conditions de l'expérience **A**, le DMB est consommé simultanément par l'ozone et les radicaux OH. Pour calculer la concentration en radicaux hydroxyles à partir des concentrations de DMB, il faut connaître la consommation de ce composé induite par les radicaux OH. Pour ce faire, on peut combiner les expériences **A** et **B**.

☞ **Dans l'expérience A** : la consommation du DMB est due à l'ozone et aux radicaux OH, il s'agit de la consommation totale de DMB,

☞ **Dans l'expérience B** : la consommation de DMB est uniquement due à l'ozone.

Les équations cinétiques correspondantes sont, pour l'expérience **A** :

$$(E8) \quad -\frac{d[DMB]}{dt} = k_1[DMB_A][O_{3A}] + k_2[DMB_A][OH_A]$$

D'où :

$$(E9) \quad \ln \frac{[DMB_A]_0}{[DMB_A]_t} = k_1 \int_0^t [O_{3A}] dt + k_2 \int_0^t [OH_A] dt$$

Pour l'expérience **B**, si les radicaux OH réagissent majoritairement avec le m-xylène (conditions **C1** et **C4**), alors :

$$(E10) \quad \ln \frac{[DMB_B]_0}{[DMB_B]_t} = k_1 \int_0^t [O_{3B}] dt$$

Si, de plus, la consommation d'ozone est identique, c'est-à-dire $\int_0^t [O_{3A}] dt = \int_0^t [O_{3B}] dt$ dans les deux expériences, on peut combiner les deux équations **E11** et **E12** comme suit :

$$(E11) \quad \int_0^t [OH_A] dt = \left(\ln \frac{[DMB_A]_0}{[DMB_A]_t} - \ln \frac{[DMB_B]_0}{[DMB_B]_t} \right) \times \frac{1}{k_2}$$

Pour que la consommation en ozone soit identique dans les deux types expériences, il faut que les concentrations initiales en O_3 et en DMB soient identiques elles aussi. Cela représente la dernière condition (**C5**) à respecter (Cf. Section VI.5.1). On peut alors écrire :

$$(E12) \quad \int_0^t [OH_A] dt = \ln \frac{[DMB_B]_t}{[DMB_A]_t} \times \frac{1}{k_2}$$

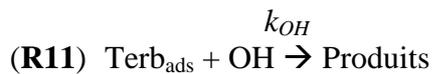
avec t = temps de séjour des espèces gazeuses dans le réacteur.

Remarque :

Cette méthode de détermination des concentrations de radicaux hydroxyles permet de s'affranchir de la détermination des pertes de radicaux OH et d' O_3 sur les parois du réacteur.

VI.3.4. La terbuthylazine

La terbuthylazine adsorbée sur les particules de silice est oxydée par les radicaux hydroxyles suivant la réaction (**R11**) avec une constante cinétique (k_{OH}) à déterminer :



Rappelons que l'ozonolyse hétérogène est négligeable avec $k_{O_3} < 0,49 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, la vitesse de disparition de la terbuthylazine s'écrit comme suit (E14) :

$$(E13) \quad -\frac{d[\text{Terb}_{ads}]}{dt'} = k_{OH} [\text{Terb}_{ads}] [OH]$$

L'échelle de temps (t') est ici différente de celle considérée dans les équations **E1** à **E12**. Le temps t' désigne le temps d'exposition de la terbuthylazine et non le temps de séjour des composés gazeux dans le réacteur. Aussi, sur cette échelle de temps t' , la concentration en radicaux OH peut être considérée homogène en tout point du réacteur et constante dans le temps puisque le dispositif expérimental est à flux continu. On raisonnera donc avec une cinétique du pseudo-premier ordre par rapport au pesticide.

$$(E14) \quad -\frac{d[Terb_{ads}]}{dt'} = k'_{exp} [Terb_{ads}] \quad \text{avec } k'_{exp} = k_{OH} [OH]$$

Après intégration entre les temps 0 et t', on obtient :

$$(E15) \quad \ln \frac{[Terb_{ads}]_0}{[Terb_{ads}]_{t'}} = k'_{exp} t'$$

où t' représente le temps d'exposition de la terbuthylazine aux radicaux OH.

Si en traçant le logarithme népérien en fonction du temps on obtient une droite, alors l'hypothèse du pseudo-premier ordre est validée. La pente de la droite obtenue permettra de déterminer k'_{exp} .

VI.4. Montage expérimental

Afin d'éviter l'apparition de trop nombreuses réactions interférentes lors de l'étude cinétique de la terbuthylazine, les mesures des concentrations en radicaux OH se font en l'absence de pesticide : on suppose que sur l'intervalle de temps t de passage dans le réacteur, la présence du pesticide sur les particules de silice ne modifie pas les concentrations de OH ce qui est réaliste compte tenu de la faible réactivité attendue pour la terbuthylazine. L'objectif est de parvenir à un système de génération stable et reproductible en radicaux OH. La méthodologie utilisée est la suivante :

- ☞ Mise au point d'un système de génération de radicaux OH stable par la réaction entre l'ozone et le 2,3-diméthyl-2-butène (DMB);
- ☞ Calcul des concentrations de radicaux OH par la mesure du composé traceur (**exp. B**), du m-xylène, et du DMB (**exp. A et B**). Ces différentes espèces ont été analysés quantitativement par GC-FID et par PTR-MS (Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry) ;
- ☞ Cinétique de dégradation de la terbuthylazine par les radicaux hydroxyles formés au sein du réacteur en l'absence du traceur.

Le montage est constitué de quatre parties :

- 1) génération des radicaux hydroxyles ;
- 2) mesure des radicaux OH ;
- 3) dépôt de la terbuthylazine ;
- 4) étude cinétique de l'oxydation hétérogène de la terbuthylazine par OH.

Toutes les expériences sont faites dans le noir, dans une atmosphère pratiquement sèche ($H_R < 1\%$), à température ambiante et à pression atmosphérique.

VI.4.1. Génération et mesure des radicaux hydroxyles

VI.4.1.a. Génération des radicaux OH

Les radicaux hydroxyles sont produits par ozonolyse du 2,3-diméthyl-2-butène dans le noir. L'ozone est généré en dehors du réacteur par photolyse à 185 nm (lampe UV à vapeur de mercure réglable, modèle SOG-2, UVP) d'un flux d'oxygène pur ($10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \pm 1\%$ en pleine échelle, débitmètre massique de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) (Cf. **Fig. VI.2a**). Ce mode de génération est parfaitement stable dans le temps et reproductible. L'ozone produit est acheminé vers le réacteur B. Un flux constant de DMB est généré par un système de banc à perméation grâce à une cellule de perméation plongée dans un bain thermostaté (RCS Lauda, Haake) d'éthanol à $-11,3^\circ\text{C}$. Un flux d'azote pur traverse la nacelle de perméation à $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} (\pm 1\%$ en pleine échelle, débitmètre massique de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Le flux gazeux de DMB obtenu est dilué par un flux d'azote à débit contrôlé. L'ozone et le flux dilué de DMB se rejoignent à l'entrée du réacteur B pour que la production de radicaux OH s'effectue à l'intérieur du réacteur. Le flux total de gaz parcourant le réacteur B, fixé à $700 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, est contrôlé par un débitmètre massique ($2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}, \pm 1\%$ en pleine échelle) à la sortie du réacteur. Dans ces conditions et compte tenu de la géométrie du réacteur, le phénomène de diffusion des radicaux hydroxyles vers les parois n'est pas limitant. En effet, leur temps de diffusion radiale est inférieur à 0,12 s, ce qui est très inférieur au temps de séjour des gaz dans le réacteur et également inférieur à leur temps de vie de l'ordre de la seconde.

La concentration en ozone est suivie en continu à l'entrée ou à la sortie du réacteur par photométrie UV. Comme l'analyseur d'ozone (O3 41M, Environnement S.A) aspire un débit constant de $1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, il est nécessaire de procéder à une dilution contrôlée du flux d'ozone dans de l'azote avant analyse. Le débit de dilution est mesuré avant chaque expérience et fixé à environ $2,100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à l'aide d'un débitmètre portatif (TSI 4143, $0\text{-}200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}, \pm 3\%$ pour N_2). Ce débit étant plus élevé que le débit nécessaire à l'analyseur d'ozone, une ligne de fuite a été placée entre le ballon de dilution et l'analyseur. L'évolution des concentrations de DMB peut être suivie à l'entrée et à la sortie du réacteur B. Pour ce faire, un prélèvement

gazeux de 250 mL peut être effectué et injecté en GC-FID (Trace GC-ULTRA, Thermo Electron Corporation) (Cf. Section VI.4.2.a).

Hors expérience, la ligne d'ozone est coupée. Il suffit d'un laps de temps de 15-20 min après allumage pour que l'intensité UV de la lampe à vapeur de mercure devienne stable. Par contre, le flux de DMB est généré en permanence car le processus de volatilisation a besoin de plusieurs dizaines de minutes pour se stabiliser. Hors expérience, le flux de DMB non dilué est envoyé vers une hotte. Ajoutons que tout ce qui est soumis à la lumière de la pièce (tubulure, ballon de dilution...) est emballé dans du papier aluminium afin d'éviter la photolyse des réactifs avant d'atteindre le réacteur ou dans celui-ci.

VI.4.1.b. Mesure des concentrations de radicaux OH

Le calcul des concentrations de OH se fait grâce au suivi des concentrations de DMB et du traceur d'OH (le m-xylène) en aval du réacteur. Pour ce faire, un PTR-MS (Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry) (High sensitivity model, Ionicon Analytik) est connecté à la sortie du réacteur B. Comme cet appareil a besoin d'être continuellement alimenté en gaz, une ligne d'azote est installée. Une vanne 3 voies permet de basculer, soit sur l'arrivée de l'échantillon, soit sur l'arrivée de N₂. Le PTR-MS a permis de suivre en continu l'évolution des concentrations en DMB et en traceur (m-xylène) ainsi que cinq produits de dégradation du DMB (sauf le CO₂) et cinq produits du m-xylène (Cf. **Tab. VI.3**).

Le flux gazeux de m-xylène est généré grâce à un système de banc à perméation (Cf. **Fig VI.2b**). Le traceur pur à l'état liquide est placé dans une étuve chauffée à 50°C. La nacelle de perméation est alimentée en continu par un flux d'azote de 380 mL.min⁻¹ (± 1% en pleine échelle, débitmètre massique de 10 L.min⁻¹). Un ballon de dilution à l'azote est placé en aval du banc à perméation. Le flux de m-xylène dilué est acheminé vers le réacteur B où il rejoint l'alcène et l'ozone à l'entrée du réacteur. Pour ne pas interrompre la volatilisation, le flux gazeux du traceur est envoyé vers la sortie hors période d'expérimentation.

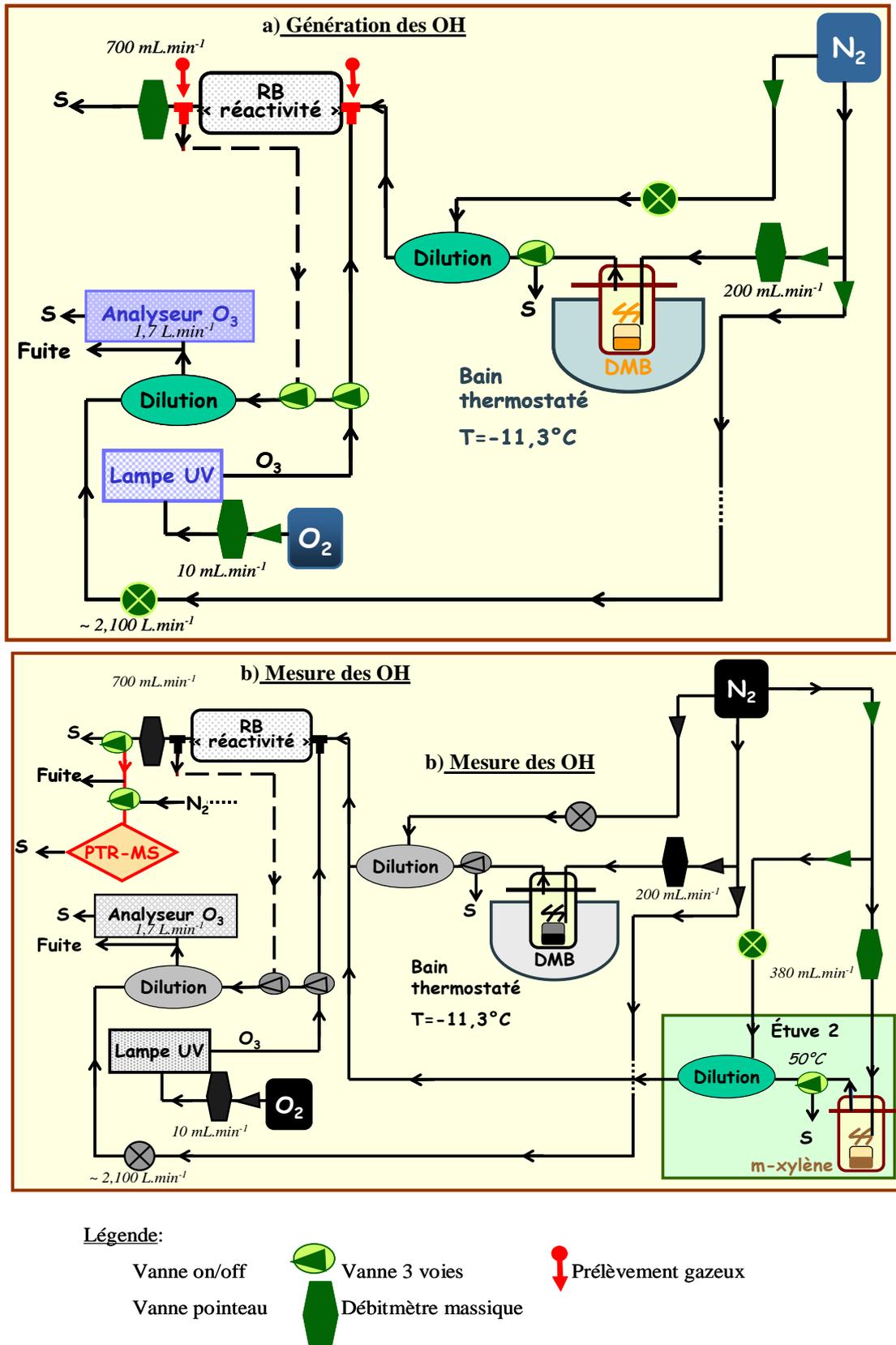


Figure VI.2 : Montage expérimental a) de génération et b) de mesure des radicaux hydroxyles (OH)

VI.4.2. Analyses du *m*-xylène et du DMB en phase gazeuse

La mise au point du système de génération des radicaux hydroxyles a été effectuée par l'analyse des concentrations de DMB et de traceur par GC-FID. Pour une détermination précise des concentrations de radicaux, le suivi a été réalisé par une analyse en continu par PTR-MS.

VI.4.2.a. Analyse par GC-FID

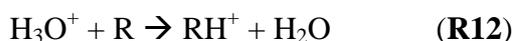
L'injection du DMB gazeux est effectuée directement grâce à une seringue à gaz en mode splitless. La colonne capillaire utilisée est une colonne CP-SIL 8 CB (30m x 0,32mm $d_f=0,25\mu\text{m}$; composition 5% copolymère de diphényle et 95% diméthylpolysiloxane ; Varian) tandis que le liner est adapté aux injections en mode split/splitless (insert en silcosteel désactivé, ThermoFischer). L'injecteur est chauffé à 100°C pendant 0,5 min. La température du four est maintenue à 40°C pendant 3,3 min puis un gradient de température de 40°C.min⁻¹ est appliqué jusqu'à atteindre 115°C. La température du détecteur FID est fixée à 260°C. Le débit de gaz vecteur (H₂) est de 1,2 mL.min⁻¹.

Le suivi des concentrations par GC-FID nous a permis de sélectionner le traceur (*m*-xylène) durant la première phase d'optimisation du système de génération et de calculer l'ordre de grandeur des concentrations de radicaux OH. Cette étape a été assez longue puisqu'il a fallu parallèlement contrôler la volatilisation du DMB et des différents traceurs potentiels (cyclohexane,...), ainsi que la production et l'analyse de l'ozone. Nous avons également pu tester l'influence de la présence de silice sur les parois du réacteur (Cf. Section VI.5.2), ce qui nous a permis de poursuivre les expériences en absence de silice. Suite à cette première étape, l'optimisation a été affinée par l'utilisation du PTR-MS jusqu'à l'obtention d'un système stable et reproductible. Il a notamment fallu trouver des conditions adéquates pour la mesure du *m*-xylène.

VI.4.2.b. Analyse par PTR-MS

Le PTR-MS (Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry) a été utilisé en complément car il autorise un suivi simultané et en continu des composés organiques volatils (COV) [Lindinger et al., 1998]. La méthode est basée sur l'ionisation des molécules d'intérêt par transfert du proton de l'ion H₃O⁺. Comme la méthode d'ionisation est douce (Cf. Réaction

R12), les taux de fragmentation des composés sont très faibles et la masse du principale ion produit est équivalente à la masse molaire du COV plus un (M+1).



Avec ce mode d'ionisation, les molécules ayant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau (<166,5 kcal.mol⁻¹) ne peuvent pas être détectées [De Gouw and Warneke, 2007]. Ceci permet la détection de gaz à l'état de trace dans l'atmosphère car les ions H₃O⁺ ne réagissent pas avec les principaux constituants de l'air à cause de leur faible affinité protonique.

L'instrument est composé de trois parties [Lindinger et al., 1998] :

- ☞ une source d'ion H₃O⁺ qui produits de hautes concentrations de proton par décharge dans de la vapeur d'eau pure,
- ☞ un « drift tube » où les COV de l'échantillon sont mis en contact avec H₃O⁺ afin que la réaction de transfert de proton puisse s'effectuer,
- ☞ l'analyseur constitué d'un quadripôle.

Le signal obtenu est proportionnel au rapport de mélange du COV. La génération des ions H₃O⁺ et l'ionisation chimique des COV sont contrôlées individuellement et spatialement séparées. Les conditions constantes et bien définies offrent la possibilité de calculer les concentrations absolues sans calibration ou utilisation de standards. Néanmoins, l'inconvénient majeur du PTR-MS est qu'il peut uniquement déterminer la masse de l'ion produit qui n'est pas forcément un indicateur suffisant pour l'identification du COV, ce qui est le cas, par exemple, en présence d'isomères [De Gouw and Warneke, 2007].

VI.4.2.c. Comparaison des mesures

Durant les expériences effectuées en présence de terbuthylazine, le suivi du DMB a, été réalisé par injection de prélèvements gazeux en GC-FID environ toutes les 20 min. Ce suivi nous a permis de vérifier la stabilité et la reproductibilité du système de génération des radicaux OH durant toute la durée de l'exposition de l'herbicide.

<i>Mesure par PTR-MS :</i>			
$[\text{DMB}]_0/[\text{DMB}]_t = 2,19 \pm 0,06$			
<i>Mesure par GC-FID :</i>			
Nom de l'expérience	$[\text{DMB}]_0/[\text{DMB}]_t$	Nom de l'expérience	$[\text{DMB}]_0/[\text{DMB}]_t$
Terb1	$2,24 \pm 0,18$	Terb7	$1,97 \pm 0,16$
Terb2	$2,39 \pm 0,19$	Terb8	$2,12 \pm 0,17$
Terb3	$2,06 \pm 0,16$	Terb9	$2,11 \pm 0,17$
Terb4	Problème GC	Terb10	$2,32 \pm 0,18$
Terb5	$2,03 \pm 0,16$	Terb11	Problème GC
Terb6	Problème GC	Terb12	$2,06 \pm 0,16$

Tableau VI.4 : Comparaison des rapports de concentrations de DMB ($[\text{DMB}]_0/[\text{DMB}]_t$) entre les **expériences de type B** (en présence de traceur) obtenues par le PTR-MS et les expériences cinétiques de la terbuthylazine

D'après le *tableau VI.4*, nous obtenons des rapports des concentrations de DMB identique, aux incertitudes près, avec les deux systèmes analytiques.

VI.4.3. Dépôt et expériences cinétiques d'oxydation de la terbuthylazine

La méthodologie adoptée pour le dépôt du pesticide dans les réacteurs A et B pour le déroulement des expériences cinétiques d'oxydation par les radicaux OH, suit les étapes présentées dans le chapitre IV. La technique de dépôt de la terbuthylazine n'a pas été modifiée par rapport à celle exposée dans le chapitre V [Pflieger et al., 2009]. Par contre, pour gagner du temps, l'étuve a été chauffée à 125°C au lieu de 100°C. La phase de dépôt était alors de 4h au lieu de 18h.

Après le dépôt de la terbuthylazine sur les particules de silice présentes sur les parois des réacteurs A et B, le banc à perméation du pesticide a été déconnecté des réacteurs. Le réacteur A a été balayé par un flux d'azote de 700 mL.min⁻¹ tandis que le réacteur B a été connecté au système de génération de radicaux OH. Enfin, les concentrations des réactifs gazeux ont été suivies par analyseur à photométrie UV pour l'ozone et par injection d'échantillon gazeux de DMB en GC-FID (pour des raisons de disponibilité de l'instrument, le

PTR-MS a uniquement été utilisé durant la phase d'optimisation). Rappelons que le m-xylène (traceur) n'est pas présent pour éviter d'éventuelles réactions interférentes.

VI.5. Résultats

Dans cette section, nous présentons tout d'abord les résultats concernant la génération et la mesure des OH, puis ceux concernant la réactivité hétérogène de la terbuthylazine vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

VI.5.1. Test d'influence de la présence des particules de silice sur les concentrations de radicaux OH

Lors de la première phase d'optimisation (par GC-FID), nous avons voulu vérifier que la présence de silice sur les parois du réacteur n'avait pas d'influence sur les cinétiques du DMB et du m-xylène (Xyl). Nous avons donc conduit des expériences en absence et en présence de particules de silice dont les résultats sont présentés dans le *tableau VI.4*. Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- ☞ Débit gazeux dans le réacteur : $D_{\text{tot}} = 300 \text{ mL.min}^{-1}$
- ☞ Concentration initiale en O_3 : $[\text{O}_3] = 12,9 (\pm 0,6) \text{ ppm}$
- ☞ Temps de passage dans le réacteur : $t = 75 \text{ s}$
- ☞ Concentration initiale en $[\text{DMB}]_0 = 100 \text{ ppb}$
- ☞ Concentration initiale en $[\text{Xyl}]_0 \geq 9 \text{ ppm}$ (saturation du signal)

Conditions		$[\text{DMB}]_0$ ^a en entrée du réacteur B (Aire de pic)	$[\text{DMB}]_t$ ^a en sortie du réacteur B (Aire de pic)	$\int_0^t [\text{OH}_A] dt$ (radicaux.cm ⁻³ .s ⁻¹)
En absence de silice	DMB (exp. A)	133 752 (± 6018)	89 005 (± 4005)	$3,13 \times 10^9$
	DMB + Xyl (exp. B)	146 007 (± 6570)	121 693 (± 5476)	
En présence de silice	DMB (exp. A)	138 196 (± 6219)	86 092 (± 3874)	$3,24 \times 10^9$
	DMB + Xyl (exp. B)	146 384 (± 6583)	119 047 (± 5357)	

^a Aire de pic moyenne obtenue sur environ 3h de suivi pour chaque donnée.

Tableau VI.5 : Test de l'influence de la silice sur les cinétiques

Les concentrations initiales en DMB ($[DMB]_0$) lors des différentes expériences sont identiques aux incertitudes près. Par contre, elles sont significativement différentes des concentrations après dégradation ($[DMB]_t$). Il en est de même pour les concentrations de $[DMB]_t$, après oxydation, en présence et en absence de m-xylène.

Les valeurs de $\int_0^t [OH_A] dt$ ont été calculées à partir de l'équation **E12**, c'est-à-dire en fonction de la consommation en DMB. L'équation **E7** prenant en compte la consommation du m-xylène, n'a pas été appliquée étant donné que le pic chromatographique correspondant à ce composé atteignait la saturation. Ainsi, les valeurs de $\int_0^t [OH_A] dt$ obtenues sont équivalentes (aux incertitudes près), en présence et en absence de silice.

Cela indique que les pertes d' O_3 (k_{paroi}) et de OH (k'_{paroi}) sur les parois sont identiques en absence et en présence de silice. Rappelons qu'aucune variation significative de la concentration d'ozone n'a été observée en absence et en présence de particules de silice lors de l'étape d'optimisation de l'ozonolyse (Cf. Chap V), ce qui est en accord avec les résultats présents. Nous supposons également que les pertes d'ozone en présence de pesticides adsorbés sur les particules de silice sont similaires à celles ayant lieu en leur absence, étant donné que la terbuthylazine est très peu sensible à l'ozonolyse (d'après les résultats du Chap. V). Pour les radicaux hydroxyyles, nous émettons la même hypothèse bien que la terbuthylazine se révélera un peu plus réactive qu'avec l'ozone.

VI.5.2. Mesure des concentrations de radicaux OH par PTR-MS

Deux répliques d'une expérience en présence de m-xylène (expérience de type **B**) et une expérience sans m-xylène (expérience de type **A**) ont été conduites. Les conditions mises au point ont permis de déterminer la concentration des radicaux par les deux méthodes présentées précédemment (grâce au suivi des concentrations de m-xylène et de DMB par PTR-MS). Le DMB ($M_{\text{DMB}} = 84 \text{ g.mol}^{-1}$), le m-xylène ($M_{\text{Xyl}} = 106 \text{ g.mol}^{-1}$) et leurs produits¹, ont été suivis par la masse (M+1) en PTR-MS. Il est possible que d'autres composés sortent aux mêmes masses. Toutefois, travaillant en atmosphère simulée, il est peu probable que les signaux obtenus correspondent à des composés différents de ceux recherchés. De plus, seule

¹ Formaldéhyde, acétone, méthanol, méthylglyoxal, hydroxyacétone, m-tolualdéhyde, diméthylphénol, 2,6-diméthyl-p-benzoquinone, glyoxal

l'évolution des produits de dégradation est utile, preuve de la réaction entre le DMB et l'ozone et du m-xylène avec les radicaux OH. Nous ne cherchons pas à déterminer les concentrations mais plutôt des rapports de concentrations. Par ailleurs, la fragmentation des molécules aurait une conséquence sur la mesure absolue des concentrations. Le m-xylène, suivi en $m/z=107$ amu, ne se fragmente pas. Par contre, les alcènes sont souvent enclins à la fragmentation. Bien que n'ayant pas d'information pour le DMB, nous pouvons nous référer à la fragmentation du 2-méthyl-2-butène dont 79% du signal est perçu à la masse $M+1$ (80% pour le 3-méthyl-1-butène et le 2-méthyl-1-butène) [Warneke et al., 2003]. Etant donné que les concentrations relatives de DMB ($[DMB]_0/[DMB]_t$) sont utilisées, cette fragmentation n'a pas d'incidence sur les calculs des concentrations en radicaux OH sauf si l'on suppose que les taux de fragmentation varient selon les concentrations ce qui n'a pas été mis en évidence. Enfin, le bruit de fond observé aux masses du m-xylène et du DMB est insignifiant devant les valeurs élevées des concentrations suivies.

Par ailleurs, il est important de savoir si la quantité d'ions H_3O^+ est suffisante pour réagir quantitativement avec les concentrations importantes de DMB et de m-xylène nécessaires à nos expériences. Il est préconisé que la quantité d'ions H_3O^+ restante après réaction d'ionisation dans le PTR-MS soit de l'ordre de 10^7 cps « coups par seconde » [PTR-MS Ionicon Analytic manual]. Les conditions deviennent mauvaises lorsqu'il en reste moins de 10^4 cps. Le PTR-MS mesure automatiquement la masse $m/z=21$ correspondant à l'ion H_3O^+ contenant l'isotope ^{18}O . Le rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ étant de 0,20%, le signal $m/z=21$ doit être multiplié par 500 pour obtenir le décompte des ions primaires [Steinbacher et al., 2004]. D'après le *tableau VI.5*, dans nos conditions opératoires, le signal des ions primaires H_3O^+ est supérieur à $2 \cdot 10^6$ cps, ce qui valide les mesures effectuées avec le PTR-MS.

Temps (min)	[O ₃] (ppm)	Ions H ₃ O ⁺		DMB			m-xylène		
		Moyenne (cps)	RSD (%)	[DMB] _{moyenne}		RSD (%)	[Xyl] _{moyenne}		RSD (%)
				(cps)*	(ppb)*		(cps)	(ppb)	
<i>Répliqua N°1</i>									
0-40	0	2,4.10 ⁶	4,9	1,9.10 ⁴	343	1,1	9,85.10 ⁵	18 990	0,5
30-62	7,0 ± 0,3	2,3.10 ⁶	4,9	1,1.10 ⁴	207	1,6	9,3.10 ⁵	18 747	0,2
62-80	0	2,4.10 ⁶	5,0	1,9.10 ⁴	343	0,8	9,9.10 ⁵	19 087	0,5
80-90	7,0 ± 0,3	2,3.10 ⁶	4,9	1,1.10 ⁴	207	1,0	9,3.10 ⁵	18 747	0,2
<i>Répliqua N°2</i>									
0-90	0	2,3.10 ⁶	4,6	1,8.10 ⁴	334	1,3	1,1.10 ⁶	25 388	0,8
90-116	7,0 ± 0,3	2,1.10 ⁶	4,6	1,0.10 ⁴	202	1,7	9,4.10 ⁵	24 072	1
116-144	0	2,25.10 ⁶	4,8	1,8.10 ⁴	330	0,9	9,9.10 ⁵	24 233	0,4
144-161	7,0 ± 0,3	2,2.10 ⁶	5,1	9,9.10 ³	200	1,3	9,2.10 ⁵	23 176	0,6

* Concentrations non corrigées par rapport à une éventuelle fragmentation

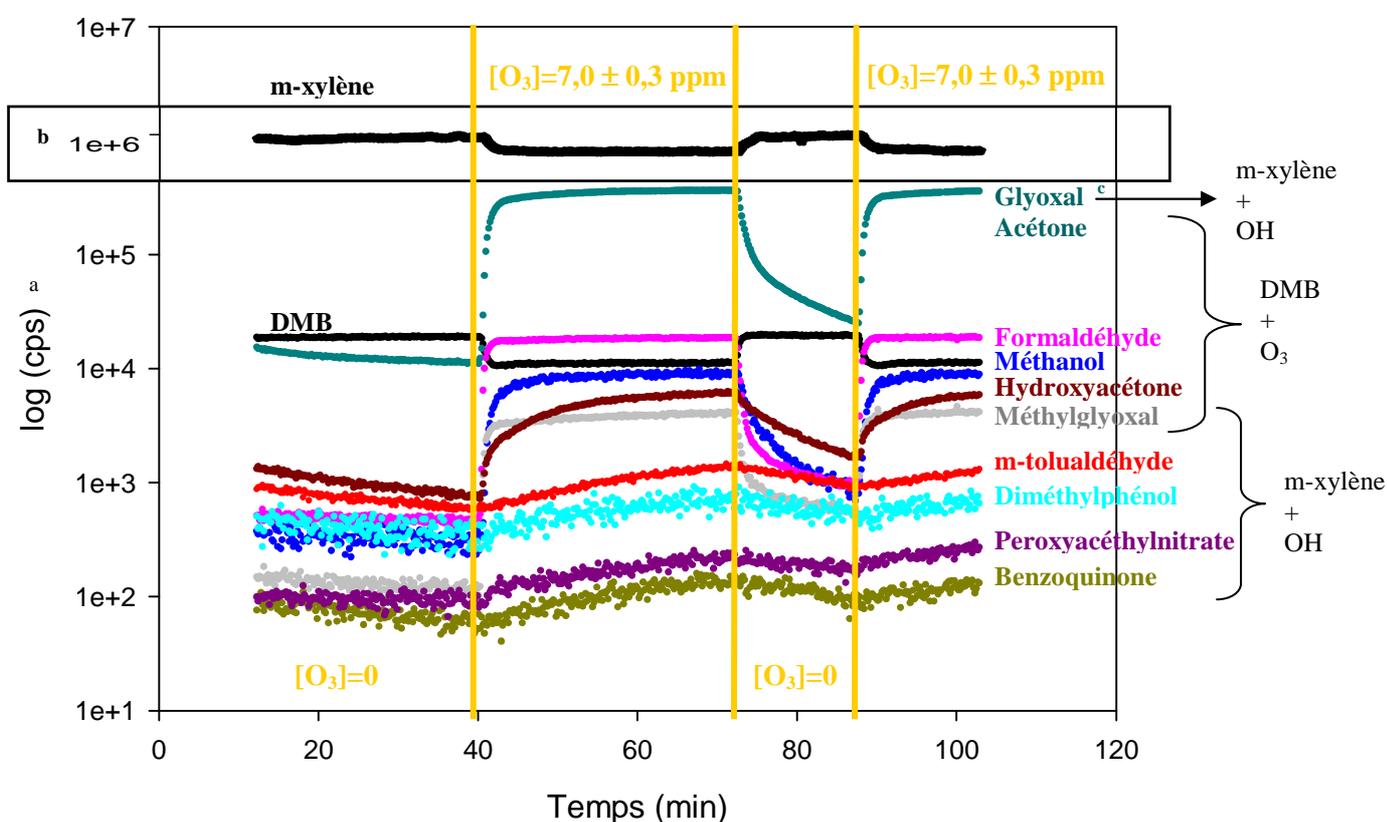
** Concentrations moyennes (en ppb) du DMB et du m-xylène calculées sous 1 atm et à 273 K (Cf. **Annexe XI**).

Tableau VI.6 : Moyenne de l'intensité du signal en coups-par-seconde (sans correction par le facteur de transmission Cf. **Annexe XI**) et déviation standard relative (RSD en %) du signal pour les ions H₃O⁺, le DMB et le m-xylène obtenus lors des **expériences de type B** (en présence du m-xylène).

La **figure VI.3**, correspondant au **répliqua N°1**, présente l'évolution de l'ensemble des molécules suivies en continu en sortie du réacteur B (le DMB et ses produits d'ozonolyse ainsi que le m-xylène et ses produits d'oxydation par OH). D'après les mesures effectuées en l'absence d'ozone dans le milieu réactionnel, on observe que la génération du traceur et du DMB est stable (Cf. **Tab. VI.5**). En présence d'ozone, la concentration de ces deux composés est également stable dans le temps après une courte période transitoire (environ 5 minutes). De plus, si l'on compare deux situations identiques (soit présence d'O₃, soit absence d'O₃), on remarque que ces concentrations reviennent à chaque fois exactement au même niveau. En effet, les concentrations en DMB et en m-xylène initiales (entre 0 et 40 min), c'est-à-dire en absence d'ozone, sont identiques aux concentrations de ces deux COV (entre 75 et 90 min), bien qu'entre ces deux périodes de l'ozone ait été injecté dans le réacteur. De la même façon, les consommations en DMB et en m-xylène sont reproductibles à chaque fois que l'ozone est injecté dans le milieu réactionnel.

D'autre part, la génération d'ozone a été suivie pendant 3h15 et une variation de la mesure de seulement 5% a été observée pour une concentration initiale de $7,0 (\pm 0,3)$ ppm. Précisons également qu'après réaction (mesure en sortie du réacteur), des concentrations d'ozone étaient de l'ordre de 500 ppb. La présence d'ozone en sortie de réacteur indique que la production de radicaux OH a lieu tout au long de celui-ci.

L'évolution des produits de dégradation dans le milieu reflète parfaitement la réactivité du DMB et du m-xylène : leurs concentrations augmentent en présence d'ozone, puis diminuent en son absence (Cf. **Fig. VI.3**). On peut également différencier la formation de produits primaires tels que l'acétone et celle de produits secondaires tels que l'hydroxyacétone dont l'augmentation de concentration débute plus tardivement. Au final, il s'avère que le système de génération des radicaux hydroxyles est stable et reproductible.

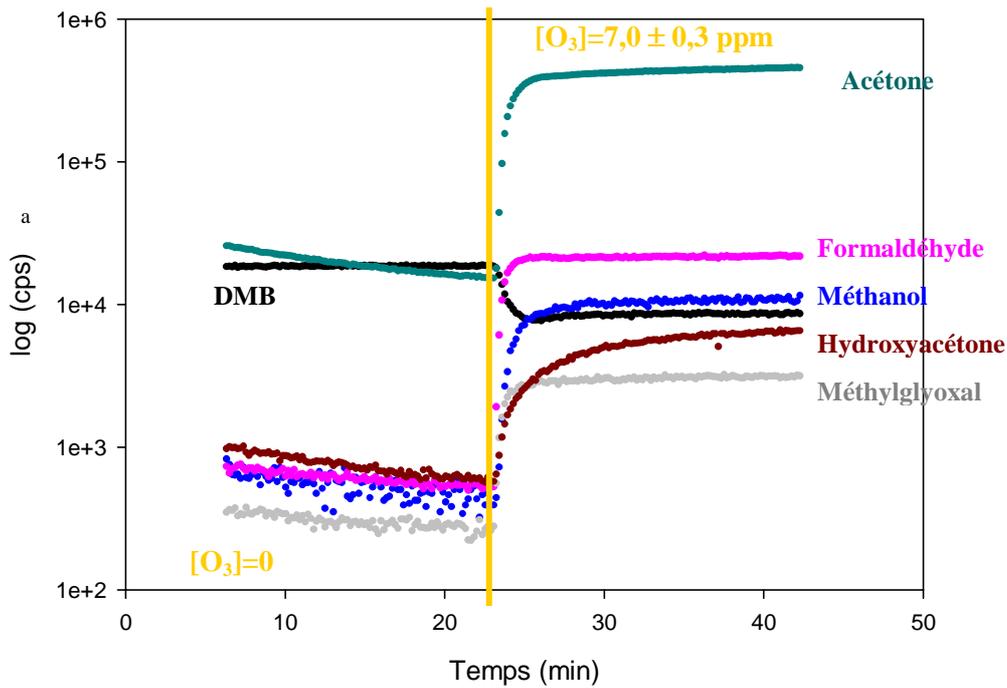


^a L'échelle des ordonnées est logarithmique pour visualiser l'ensemble des molécules et les mesures ont été faites en « coups par seconde » (cps).

^b Les résultats du m-xylène ont été zoomés pour une meilleure lecture.

^c L'acétone et le glyoxal ont la même masse ($M+1$), il n'est donc pas possible de les distinguer.

Figure VI.3 : Evolution du DMB (réactif), du m-xylène (traceur) et de leurs produits de dégradation en fonction du temps ^a correspondant au **répliqua n°1** des **expériences de type B** (en présence de traceur).



^a L'échelle des ordonnées est logarithmique pour visualiser l'ensemble des molécules et les mesures ont été faites en « coups par seconde » (cps).

Figure VI.4 : Evolution du DMB (réactif) et de ses produits de dégradation en fonction du temps ^a et en absence de m-xylène (traceur) correspondant aux **expériences de type A**.

Nous avons réalisé les expériences sans et avec m-xylène (**expériences A et B**) dans des conditions identiques de débit et de concentrations initiales (Cf. **Fig VI.3** et **Fig. VI.4**). Les concentrations en radicaux OH ont été calculées pour chaque type d'expérience (**A et B**), selon les équations **E9** et **E14** :

$$(E9) \quad \int_0^t [OH]_B dt = \ln \frac{[Xyl]_0}{[Xyl]_t} \times \frac{1}{k_3} \quad (\text{exp. B})$$

$$(E14) \quad \int_0^t [OH]_A dt = \ln \frac{[DMB]_t}{[DMB]_0} \times \frac{1}{k_2} \quad (\text{exp. A et B})$$

Le temps de passage du flux gazeux dans le réacteur, ($t = 32$ s) est très court devant le temps d'exposition, t' , du pesticide (1h à 14h). Nous pouvons donc considérer, pour l'application des deux équations précédentes, que la concentration globale de OH dans le réacteur est constante. On obtient ainsi les résultats suivants :

$$[OH]_B = (1,1 \pm 0,5) \times 10^8 \text{ radicaux.cm}^{-3} \quad (\text{d'après E7})$$

Et :

$$[OH]_A = (7,1 \pm 0,6) \times 10^7 \text{ radicaux.cm}^{-3} \quad (\text{d'après E12})$$

Ces résultats montrent donc que la concentration en radicaux OH obtenue avec et sans traceur est la même (aux incertitudes près). Pour la suite, nous prendrons en compte l'ensemble des données (**exp. A** et **B**) pour le calcul de la concentration en OH, soit :

$$[\text{OH}]_{\text{moy}} = (9,0 \pm 4) \cdot 10^7 \text{ radicaux.cm}^{-3}.$$

Vérifications des conditions opératoires à respecter (Cf. Section VI.3.1) :

Pour valider les conditions expérimentales, les valeurs utilisées sont celles qui ont été obtenues lors du **réplica n°1** (Cf. **Tab. VI.5**)

Nous allons à présent vérifier que les conditions **C1**, **C2**, **C3**, **C4** et **C5** présentés dans la section VI.3.1 ont bien été respectées.

☞ **Condition C1 :**

La première condition à respecter concernait la réactivité du DMB dans l'expérience **A**. Dans les conditions opératoires établies, l'oxydation du DMB avec les radicaux OH est faible devant son ozonolyse puisque : $\frac{k_1[\text{O}_3]}{k_2[\text{OH}]} = 25 \gg 1$ (C1)

La condition 1 est donc satisfaite.

☞ **Condition C2 :**

La concentration d'ozone à l'entrée du réacteur est de $7,0 \pm 0,3$ ppm, soit : $[\text{O}_3] = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ molec.cm}^{-3}$ (25°C, 1 atm). La concentration mesurée en radicaux OH produits au sein du réacteur est : $[\text{OH}] = (9,0 \pm 4) \times 10^7 \text{ molec.cm}^{-3}$ (25°C, 1 atm) (Cf. paragraphe précédent). La condition **C2** est donc respectée puisque : $\frac{k_3[\text{OH}]}{k_4[\text{O}_3]} = 3 \cdot 10^3 \gg 1$. Ainsi, la réactivité du traceur (m-xylène) vis-à-vis de l'O₃ est négligeable devant sa réactivité vis-à-vis de OH.

☞ **Condition C3 :**

Nous considérons les concentrations en m-xylène et en DMB mesurées par le PTR-MS en sortie du réacteur et en absence d'O₃, ce qui correspond aux concentrations initiales. Les concentrations en m-xylène et en DMB utilisées sont respectivement en moyenne de 21,924 ppm et 0,337 ppm (Cf. **Tab VI.5**). Cependant, nous avons vu qu'il est possible que le DMB se fragmente. Nous avons donc corrigé sa concentration initiale selon le taux de fragmentation du 2-diméthyl-2-butène, soit de 19% (0,422 ppm). La troisième condition est donc également

validée puisque : $\frac{k_1[DMB]}{k_4[Xyl]} = 6.10^3 \gg 1$. Par conséquent, l'ozonolyse du m-xylène est négligeable devant celle du DMB.

☞ Condition C4 :

Les concentrations en m-xylène et en DMB utilisées pour ce calcul sont les mêmes que celles considérées pour la condition **C3**. Ainsi, le rapport des vitesses donne le résultat

suisant : $\frac{k_3[Xyl]}{k_2[DMB]} = 11 \gg 1$. Ce rapport est un peu faible. Il aurait été souhaitable qu'il soit

un peu plus élevé ce qui aurait été envisageable en augmentant la concentration du m-xylène ou en diminuant celle du DMB. Cependant, en pratique nous sommes confrontés à certaines contraintes liées au système de mesure utilisé. En effet, augmenter les concentrations de m-xylène aurait entraîné la saturation du signal du PTR-MS : avec 19 ppm, nous sommes déjà à la limite du domaine de linéarité du PTR-MS [PTR-MS Ionicon Analytic manual]. D'autre part, réduire la concentration en DMB entraînerait une baisse de celle des radicaux OH. Cette alternative n'a donc pas été sélectionnée. Bien que le rapport soit faible, la réaction du m-xylène avec les radicaux OH est tout de même prépondérante devant celle du DMB avec OH.

☞ Condition C6 :

Nous avons vu précédemment que les concentrations initiales en DMB et en O₃ (ainsi que celle du m-xylène) sont identiques d'une série d'expériences à une autre, et entre les deux types d'expérience **A** et **B**. De plus, étant donnée que les conditions **C2** et **C4** sont respectées, on peut déduire que la consommation d'O₃ entre les deux types d'expériences **A** et **B** est identique. Par conséquent, les conditions **C1** à **C6** ont été respectées et l'application de l'équation **E14** est justifiée.

Nous disposons donc d'un système stable et reproductible de génération de radicaux hydroxyles. Nous allons pouvoir réaliser la cinétique de dégradation de la terbuthylazine en phase particulaire.

VI.5.3. Cinétique d'oxydation par OH de la terbuthylazine adsorbée sur des particules de silice

Les expériences cinétique de la terbuthylazine adsorbée à la surface de particules de silice ont été effectuées en l'absence de traceur afin d'éviter au maximum la survenue de réactions interférentes. Pour s'assurer de la stabilité de la production des radicaux OH lors des expériences, les concentrations en ozone sont mesurées, tout d'abord, épisodiquement en amont du réacteur, puis en continu à sa sortie (durant la cinétique). De même, les concentrations en DMB sont suivies par GC-FID, en entrée et en sortie du réacteur, grâce à des prélèvements gazeux environ toutes les 20 min. Précisons que la différence systématique entre les deux réacteurs A et B déterminée lors des expériences d'ozonolyse a été prise en compte dans l'exploitation des résultats, soit : $[\text{Terb}_{\text{ads}}]_0 (\text{réacteur A}) / [\text{Terb}_{\text{ads}}]_0 (\text{réacteur B}) = 1,14 (\pm 16\%)$ (Cf. **Annexe V**).

Douze expériences ont été réalisées au cours desquelles la terbuthylazine a été exposée aux radicaux OH durant 1 à 14 heures. Les expériences ont été réalisées dans le noir, dans une atmosphère sèche avec une concentration de radicaux OH de $(9,0 \pm 4) \cdot 10^7 \text{ molec.cm}^{-3}$. Les quantités initiales de terbuthylazine déposées à la surface des particules de silice sont de l'ordre de 10 μg (Cf. **Tab. VI.6**). Le taux de recouvrement de la surface, en supposant un dépôt uniforme de pesticide, est de 0,2 % (Cf. **Annexe VIII**). A titre de comparaison, le taux de recouvrement de la surface par les radicaux hydroxyles (en supposant qu'ils s'adsorbent sur la surface avant de réagir) est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6} \%$.

Nom de l'expérience	Quantité initiale de Terb (μg)	Temps d'exposition aux OH (h) [*]	$\ln ([\text{Terb}_{\text{ads}}]_0/[\text{Terb}_{\text{ads}}]_t)$
Terb1	6,5	1,2	0,05 \pm 0,16
Terb2	20,7	2	0,10 \pm 0,16
Terb3	9,3	2	0,12 \pm 0,16
Terb4	11,5	2,8	0,11 \pm 0,16
Terb5	4,3	3,5	0,11 \pm 0,16
Terb6	12,2	4	0,21 \pm 0,16
Terb7	7,7	5	0,18 \pm 0,16
Terb8	6,0	6	0,33 \pm 0,16
Terb9	16,8	8	0,45 \pm 0,16
Terb10	12,9	9,7	0,55 \pm 0,16
Terb11	1,7	12	0,50 \pm 0,16
Terb12	15,2	13,6	0,61 \pm 0,16

^{*} une incertitude systématique de 5 min sur les temps d'exposition a été considérée puisqu'en fin d'expérience, les réactifs doivent être évacués du réacteur. Pendant ce laps de temps, les réactions peuvent se poursuivre mais de plus en plus lentement. Ainsi la durée des expériences ne peut être connue qu'avec une erreur systématique de 5 min.

Tableau VI.7 : Résultats des cinétiques d'oxydation par OH de la terbuthylazine adsorbée sur des particules de silice.

L'oxydation de l'herbicide en fonction du temps est présentée sur la **figure VI.5**. Cette figure montre que la terbuthylazine est significativement oxydée par OH puisque environ 50% du composé est consommé en 12 h. Si on compare ce résultat avec les vitesses d'oxydation par O₃ (pas de dégradation pendant 6h, Cf. chap V), on s'aperçoit que l'ozonolyse hétérogène est tout à fait négligeable devant l'oxydation par OH. Par ailleurs, grâce à une simulation exponentielle (Cf. **Fig. VI.5**), les résultats ont pu être extrapolés jusqu'à un temps d'exposition de 40h. D'après ces estimations, il semble que la dégradation de la terbuthylazine atteigne un plateau à partir d'environ 35h. Il serait donc possible que près de 30% de la quantité d'herbicide initialement déposée ne soit pas accessible à l'oxydation par les radicaux OH.

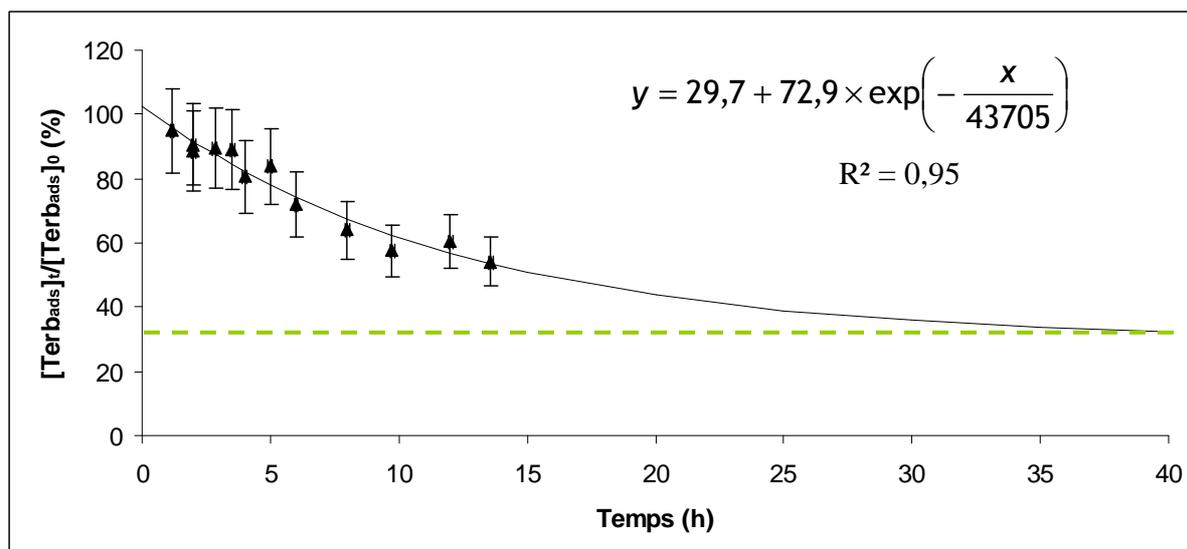
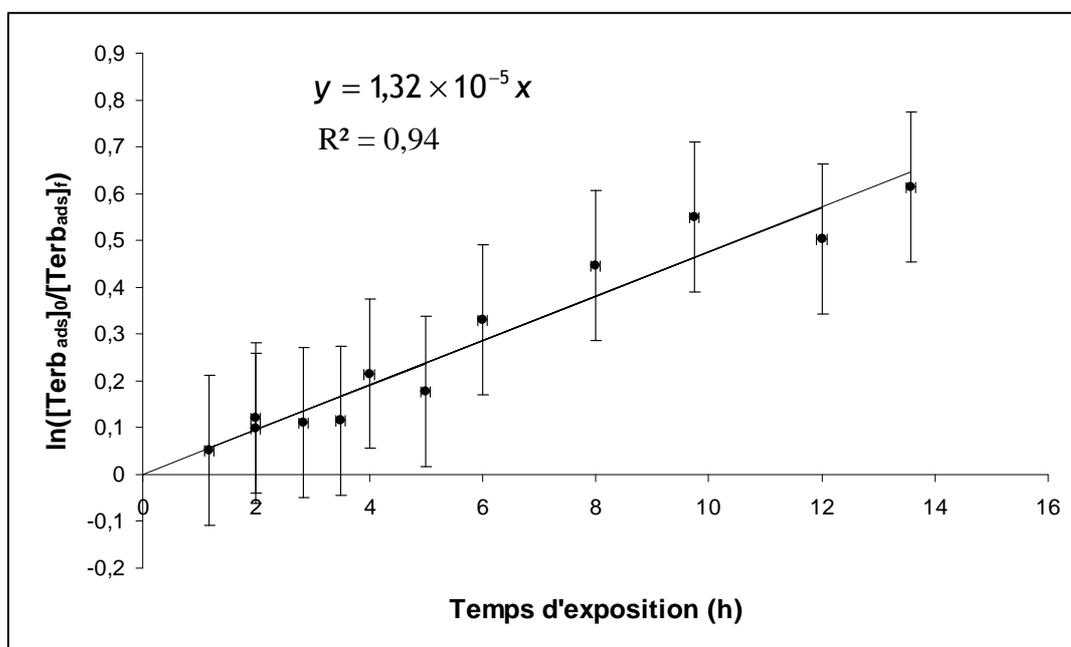


Figure VI.5 : Dégradation de la terbuthylazine en fonction du temps

Les résultats de la cinétique, présentés *figure. VI.6*, montrent que $\ln\left(\frac{[Terb_{ads}]_0}{[Terb_{ads}]_t}\right)$ en fonction du temps est une courbe d'allure linéaire, donc l'hypothèse de pseudo-premier ordre par rapport à la terbuthylazine est validée. La droite de régression affiche un coefficient $R^2 = 0,94$. La pente obtenue donne accès à $k'_{exp} = k_{OH}[OH] = (1,32 \pm 0,11) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Cf. E15).



* Pour les calculs des incertitudes, Cf. Annexe V

Figure VI.6 : Cinétique d'oxydation hétérogène (silice) de la terbuthylazine par les radicaux OH^* .

Connaissant la concentration en radicaux OH globale dans le réacteur à écoulement ($[OH] = (9,0 \pm 4) \cdot 10^7$ radicaux.cm⁻³), il est possible d'en déduire la constante cinétique d'oxydation hétérogène par les radicaux OH de la terbuthylazine adsorbée sur des particules de silice : $k_{OH} = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$ cm³.molec⁻¹.s⁻¹. Nous pouvons estimer le temps de vie atmosphérique par rapport aux radicaux OH. Ce temps est calculé selon l'équation suivante :

$$\tau_{OH} = \frac{1}{k_{OH}[OH]} \quad (\text{E 16})$$

Ainsi, le temps de vie atmosphérique de la terbuthylazine en phase particulaire (silice) est de 103 jours pour une concentration atmosphérique en radicaux OH de $1,5 \cdot 10^6$ radicaux.cm⁻³ (sur un jour de 12 h).

VI.6. Conclusion

Nous avons développé un système de génération stable de radicaux OH ainsi qu'un dispositif de mesures de ces radicaux. La mise au point de ces techniques a permis d'étudier la réactivité hétérogène de la terbuthylazine vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Dans les conditions atmosphériques, cet herbicide affiche une dégradation nettement plus lente en phase particulaire (103 jours) qu'en phase gazeuse (1,6 jour) [AOPwin v1.92, 2000]. D'autre part, nos résultats semblent montrer qu'une fraction de pesticide reste inaccessible à l'attaque des radicaux OH. Ces points de discussion seront abordés plus longuement dans le chapitre VII qui dresse un bilan de l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail.

CHAPITRE VII

VII. SYNTHÈSE DES RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre a pour but de présenter de façon synthétique l'ensemble des expériences et des résultats obtenus. Cette présentation est suivie d'une discussion approfondie des résultats.

VII.1. Les expériences

Dans ces travaux, des pesticides (alachlore, terbuthylazine et trifluraline) adsorbés sur des particules (silice ou XAD-4) ont été soumis à deux oxydants gazeux atmosphériques : l'ozone et les radicaux hydroxyles. Les cinétiques des réactions ont été étudiées dans le noir à l'aide d'un réacteur à écoulement fonctionnant à pression atmosphérique (298 K, $H_R < 1\%$). Les dispositifs expérimentaux de réactivité et les procédures analytiques ont été entièrement développés et mis au point dans le but de déterminer les cinétiques de dégradation hétérogène de ces composés.

Les herbicides ont été choisis selon leurs paramètres physico-chimiques et l'importance de leur utilisation (passée et/ou présente). D'après leurs pressions de vapeur saturante, ils présentent des volatilités très différenciées qui leur confèrent des répartitions atmosphériques gaz/solide différentes. Un HAP, le naphtalène, a été choisi pour éprouver les montages expérimentaux car des données sont disponibles dans la littérature sur la réactivité

de cette famille de composés. Les résultats obtenus pour ce composé peuvent donc être comparés avec ceux de la littérature.

La majorité des expériences ont été effectuées avec des particules de silice. Celles-ci ont été choisies pour simuler l'aérosol minéral atmosphérique d'origine naturel, dont l'un des éléments prépondérants est le silicium. Pour l'ozonolyse hétérogène du naphthalène, un second type de support a été testé afin d'étudier l'influence de la nature des particules sur la réactivité. Il s'agit de résines amberlite XAD-4 fréquemment utilisées pour le piégeage des HAP gazeux atmosphériques.

La méthodologie entreprise a consisté, dans un premier temps, à recouvrir d'aérosol les parois internes du réacteur à écoulement. Dans un deuxième temps, ces particules ont été enduites d'une faible quantité de pesticides (recouvrement inférieur à une monocouche) par le biais d'un équilibre gaz/solide. Ce dernier est représentatif de la réalité atmosphérique dans l'hypothèse de l'adsorption d'un pesticide gazeux à la surface d'une particule pré-existante dans l'air. Le flux de pesticides gazeux a été obtenu grâce à un banc à perméation. La durée du dépôt et la température de volatilisation ont été ajustées pour chaque composé (Cf. **Tab. VII.1**). Les expérimentations ont été conduites dans deux réacteurs à écoulement placés en parallèle, l'un servant de référence (réacteur A) et l'autre à l'étude des cinétiques de dégradation (réacteur B). Par ailleurs, le choix d'un réacteur à écoulement permet d'exposer les pesticides adsorbés sur des particules à un flux d'oxydants constamment renouvelé sur des périodes de plusieurs heures. Cette caractéristique permet de suivre des cinétiques de dégradation lente. Afin d'assurer la diffusion des espèces gazeuses (pesticides lors de la phase d'adsorption et oxydants pendant la phase d'oxydation) jusqu'aux parois pendant leur séjour dans le réacteur de quelques dizaines de secondes, le volume du réacteur a été réduit en plaçant un tube cylindrique fermé à l'intérieur du réacteur de façon à obtenir un espace interannulaire faible.

L'oxydation des pesticides par l'ozone ou par les radicaux OH a ensuite été étudiée dans le réacteur B. Pour ce faire, l'ozone ou les précurseurs de radicaux hydroxyles ont été introduits dans le réacteur à écoulement. L'ozone a été généré en amont du réacteur, et ses concentrations ont été suivies en continu à l'entrée du réacteur par photométrie. Les radicaux OH ont été générés in situ dans le noir par ozonolyse d'un alcène (le 2,3-diméthyl-2-butène). La mise au point du dispositif de génération et de mesure des radicaux hydroxyles a été effectuée de la façon suivante : les concentrations de OH ont été calculées de deux façons distinctes : 1/ à partir de la consommation d'un traceur gazeux (le m-xylène) 2/ par la mesure

de la consommation de l'alcène précurseur. Les concentrations de ces deux composés ont été suivies en ligne et en continu par un PTR-MS durant la phase d'optimisation. Après obtention d'un dispositif de production de OH stable et reproductible, le traceur a été retiré des expériences afin d'éviter de possibles réactions parasites. Seuls les deux précurseurs (DMB et O₃) ont été introduits dans le réacteur durant les expériences cinétiques de dégradation de la terbuthylazine. Les cinétiques ont été suivies en mesurant l'ozone en continu en sortie du réacteur et en dosant ponctuellement le DMB en amont et en aval du réacteur

A la fin de chaque expérience, les pesticides ont été extraits par agitation manuelle dans du dichlorométhane. L'extrait a ensuite été filtré puis analysé par chromatographie gazeuse munie d'un injecteur grand volume et d'un détecteur à ionisation de flamme. Le *tableau VII.1* résume les conditions expérimentales appliquées à chaque molécule étudiée.

Composé		Naphtalène		Alachlore	Trifluraline	Terbuthylazine	
Type de particules		XAD-4	Silice	Silice	Silice	Silice	Silice
Température dans la cellule de perméation (°C)		40	40	75	75	100	125
Durée de dépôt des pesticides sur les particules (h)		3	3	3	4	18	4
Ozonolyse hétérogène	[O ₃] (ppm)	0,2 – 4	0,6 – 4,5	40	5 - 42	40	-
	Temps d'exposition (h)	3 - 3,5	0,2 – 0,4	2 – 6	1,5 – 2,5	2 – 6	-
Oxydation hétérogène par OH	[OH] (molec.cm ⁻³)	-	-	-	-	-	9.10 ⁷
	Temps d'exposition (h)	-	-	-	-	-	1 – 14
Nombre d'expériences		4	8	9	8	5	12
Conditions		Obscurité, 298 ± 2 K, HR < 1 %, 1 atm					

Tableau VII.1 : Conditions expérimentales appliquées aux pesticides lors des études de réactivité

VII.2. Les résultats

Les résultats de réactivité hétérogène des pesticides obtenus lors de cette étude (k , la constante cinétique du deuxième ordre et les temps de vie atmosphériques) sont rassemblés

dans le **tableau VII.2**. On y trouve également des données de la littérature traitant de la réactivité en phase gazeuse et hétérogène des composés concernés. Les temps de vie sont estimés pour des niveaux atmosphériques moyens d’ozone et de radicaux hydroxyles. Ils sont calculés sur une base de 12h d’ensoleillement par jour pour les radicaux OH et des concentrations de $1,5 \cdot 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ et sur 24h pour l’ozone avec des concentrations de 40 ppb. Concernant l’ozonolyse hétérogène, les résultats issus des mécanismes de Langmuir-Rideal (*LR*) et de Langmuir-Hinshelwood (*LH*) sont indiqués conjointement. En effet, les résultats obtenus ont montré qu’il était difficile de trancher entre les deux mécanismes.

Oxydants	Composés	Phase	Temps de vie	k_{O_3} ou k_{OH} à 298 K ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Références
O ₃ gazeux ***	Naphtalène	Gaz	>57j *	$< 2,05 \times 10^{-19}$ *	[1]
			>59j *	$< 2,01 \times 10^{-19}$ (294 K)	[2]
			>39j *	$< 3,01 \times 10^{-19}$ (295 K)	[3]
		XAD-4 LR **	12j *	$10 (\pm 2) \times 10^{-19}$	[4]
			27 j	$4,29 (\pm 1,06) \times 10^{-19}$	Ce travail
		XAD-4 LH **	12 j	-	Ce travail
		Silice LR **	12h	$226 (\pm 9) \times 10^{-19}$	Ce travail
O ₃ gazeux ***	Trifluraline	Gaz	>28j *	$< 100 \times 10^{-19}$	[5]
		Silice LR **	40j	$2,9 (\pm 0,1) \times 10^{-19}$	Ce travail
		Silice LH **	32j	-	Ce travail
	Alachlore	Silice	>8 mois	$< 0,5 \times 10^{-19}$	Ce travail
	Terbuthylazine	Silice	>24j *	$< 5,0 \times 10^{-19}$	[6]
			>8 mois	$< 0,5 \times 10^{-19}$	Ce travail
	Radicaux OH gazeux ***	Terbuthylazine	Silice	1,4j *	$1,1 \times 10^{-11}$
103j				$1,5 (\pm 0,1) \times 10^{-13}$	Ce travail
		Gaz	1,6j *	$0,95 \cdot 10^{-11}$	[7]
Trifluraline		Gaz	11h *	$1,7 (\pm 0,4) \times 10^{-11}$	[5]
			8h *	$2,4 \times 10^{-11}$	[7]
Alachlore		Gaz	4h *	$4,5 \times 10^{-11}$	[7]

* Adaptations des résultats des travaux concernées.

** *LR* : mécanisme de Langmuir-Rideal ; *LH* : mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

*** [O₃]=40 ppb (sur un jour de 24h) ; [OH]= $1,5 \cdot 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ (sur un jour de 12h)

[1] Zielinska, 2005 ; [2] Atkinson and Aschmann, 1984a ; [3] Atkinson and Aschmann, 1986 ; [4] Goriaux, 2006a ; [5] Le Person et al., 2007 ; [6] Palm et al., 1997 ; [7] AOPWIN v. 1.92, 2000.

Tableau VII.2 : Récapitulatif de l’ensemble des résultats obtenus lors des études de réactivité hétérogène de pesticides et comparaison avec la littérature.

VII.3. Discussion

VII.3.1. Dispositifs expérimentaux

Les montages expérimentaux développés ont permis d'apporter les premiers résultats de cinétique hétérogène pour certains pesticides comme l'alachlore ou la trifluraline. Ces montages sont adaptés à la détermination des cinétiques hétérogènes des composés organiques semi-volatils présentant une réactivité lente. En effet, certains dispositifs expérimentaux présentés dans la littérature comme celui proposé par Kwamena et al. (2004) ne permettent que l'étude des réactions rapides comme celles des HAP avec OH. Les systèmes expérimentaux proposés dans ce travail constituent des alternatives aux dispositifs existants. Ils intègrent des procédés encore peu utilisés comme l'adsorption des SVOC via un équilibre gaz/solide, la génération des radicaux hydroxyles dans le noir par ozonolyse d'un alcène et le suivi des précurseurs et des traceurs de radicaux par PTR-MS.

VII.3.2. Mécanismes cinétiques

Deux modèles sont utilisés pour exploiter les résultats cinétiques du pseudo-premier ordre en phase hétérogène : celui de Langmuir-Rideal (*LR*) et celui de Langmuir-Hinshelwood (*LH*). Les résultats sur l'ozonolyse illustrent ces propos (Cf. Chap. V). Les études en chimie hétérogène tendent souvent à distinguer ces deux modèles afin de parfaire nos connaissances sur les mécanismes cinétiques se déroulant en surface de particules. Même s'il est à peu près établi que le modèle de Langmuir-Hinshelwood convient à l'interprétation de certains résultats comme ceux sur l'ozonolyse hétérogène des HAP (Pöschl et al., 2001, Kwamena et al., 2004, Kwamena et al., 2006, Kwamena et al., 2007), les études doivent être poursuivies pour pouvoir trancher voire proposer d'autres mécanismes plus complets. Dans notre cas, nos résultats n'ont pas un comportement correspondant clairement au mécanisme de LH probablement parce que nous avons travaillé avec des concentrations d'ozone trop faibles pour atteindre la saturation de la surface. Cette même constatation a été faite par Rosen et al. (2008) dans leurs travaux sur l'acide oléique adsorbé à la surface de particules de silice. Notons également que ces auteurs ont pu mettre en évidence, dans les mêmes conditions opératoires, un comportement de type LH mais sur des particules de polystyrene latex. On peut en déduire que la nature du support influe sur la réactivité en agissant sur le K_{O_3} et/ou en

modifiant la fraction de composés non disponible à la réaction (si celle-ci existe). Toujours est-il que l'objectif de ce travail n'est pas d'effectuer une étude mécanistique de la réactivité hétérogène mais plutôt d'évaluer les temps de vie atmosphérique des pesticides adsorbés sur des aérosols. Nous constatons que pour ce type de travail, il n'est pas nécessaire de choisir l'un ou l'autre de ces deux modèles. En effet, pour des concentrations d'oxydants représentatives des conditions atmosphériques, les deux modèles donnent des résultats équivalents. Par exemple, le naphthalène (adsorbé sur des particules de silice) a un temps de vie atmosphérique par rapport à l'ozone de 11h en traitant les données avec le modèle de *LR* et de 8h avec celui de *LH* (Cf. **Tab. VII.2**). Pour la trifluraline, dans les mêmes conditions, les durées de vie sont de 40 j et 32 j, respectivement avec les modèles de *LR* et de *LH*.

VII.3.3. Influence des particules

Grâce à l'étude de l'ozonolyse hétérogène du naphthalène sur deux supports différents, il a été possible d'observer une influence des particules sur les cinétiques. Effectivement, le naphthalène est dégradé environ 50 fois plus rapidement lorsqu'il est adsorbé sur des particules de silice que sur de la résine XAD-4 (Cf. **Tab. VII.2**). Ces résultats mettent en évidence l'importance des aérosols sur la réactivité hétérogène des composés organiques adsorbés. Plusieurs paramètres peuvent expliquer cette influence. Parmi eux, la composition physico-chimique de la particule est certainement un élément décisif car elle détermine la nature des liaisons s'établissant entre le composé organique et la surface. La distribution des composés adsorbés à la surface des particules joue sans doute un rôle. Il est en effet généralement admis ou supposé que les SVOC se répartissent de façon uniforme sur la surface. Pourtant, plusieurs travaux concernant le dépôt de molécules d'eau à la surface de particules ont déjà montré que selon la rugosité et la polarité de cette surface, l'adsorption pouvait se faire sous forme d'agrégats (Cf. Chap III) [Laux et al., 1996 ; Luna et al., 1998 ; Rudich et al., 2000 ; Rudich, 2003]. Plus récemment, des expériences réalisées à la surface de particules de silice ont clairement mis en évidence ce phénomène avec le dépôt d'acide oléique gazeux [Rosen et al., 2008]. Dans ce cas, nous sommes en présence de petits agrégats séparés les uns des autres et formés de plusieurs couches de composé et non d'une monocouche. Ainsi, la réactivité serait non pas (ou pas seulement) limitée par la saturation de la surface par l'oxydant (comme le suppose le mécanisme de *LH*), mais par la non accessibilité des SVOC présents dans les couches inférieures. L'extrapolation de nos résultats de dégradation de la terbuthylazine par les radicaux hydroxyles semble montrer que près de 30% de la quantité de pesticide déposée sont

résistants à l'oxydation. Il est envisageable que cette fraction soit préservée de la dégradation en raison de la formation d'agrégats multi-couches, même si nos calculs montrent que le taux de recouvrement de la surface est inférieur à une monocouche (0,1% pour $6,2 \cdot 10^{-8}$ mol, application des calculs présentés en **Annexe VIII**).

VII.3.4. Comparaison des réactivités hétérogène et homogène gazeuse

Les résultats obtenus tendent à montrer que les réactivités en phase hétérogène et en phase gazeuse peuvent être significativement différentes. Cette constatation a pu être établie, tout d'abord, avec le naphthalène qui est environ 90 fois plus réactif vis-à-vis de l'ozone lorsqu'il est adsorbé sur la silice que lorsqu'il est en phase gazeuse (Cf. **Tab.VII.2**). D'autres études [Perraudin et al, 2007a] confirment ce résultat (pour les HAP), du moins lorsque l'on travaille avec des particules de silice. Cependant, l'observation inverse est faite pour la terbuthylazine soumise à des radicaux hydroxyles. Comparé à la phase gazeuse, ce composé est environ 50 fois moins réactif lorsqu'il est adsorbé sur des particules de silice (Cf. **Tab.VII.2**). Ainsi, aucune généralité sur la comparaison des réactivités hétérogène et homogène gazeuse des SVOC ne peut être établie. Dans le cas de la terbuthylazine, la particule de silice semble agir comme un inhibiteur de la réaction avec les radicaux OH, peut-être simplement du fait de ses caractéristiques physiques. En effet, si la structure de la silice (porosité...) permet à l'herbicide d'être peu ou pas accessible aux radicaux, la réactivité en sera affectée et ralentie. De même, la force de la liaison non covalente établie entre la particule et le composé organique peut influencer la réactivité ainsi que la formation d'agrégats.

La cinétique de dégradation par les radicaux OH de la terbuthylazine obtenue par cette étude est différente de celle déterminée par Palm et al. (1997) (Cf. **Tab. VII.2**) qui avaient obtenu une constante cinétique équivalente à celle de la phase homogène gazeuse [AOPWIN v.1.92, 2000] (Cf. **Tab. VII.3**).

Paramètres		Palm et al. 1997	Ce travail
Dépôt de la terbuthylazine		Equilibre liquide/solide	Equilibre gaz/solide
Taux d'humidité relative		50%	<0,7%
Dispositif		Chambre de simulation	Réacteur à écoulement
Silice	Type	Aerosil 200	Aerosil R 812
	Surface spécifique	200 m ² .g ⁻¹	260 m ² .g ⁻¹
	Hydrophobicité	Hydrophile	Hydrophobe
	Nettoyage	Sans nettoyage	Nettoyée à 600°C

Tableau VII.3 : Comparaison des conditions expérimentales entre les travaux de Palm et al. (1997) et la présente étude concernant l'oxydation hétérogène par OH de la terbuthylazine

Bien que Palm et al. (1997) aient utilisé le même type de support que dans cette étude (silice avec des caractéristiques globalement équivalentes), ils ont recouvert les aérosols de terbuthylazine par un équilibre liquide/solide puis les ont introduit dans une chambre de simulation par nébulisation. Les expériences ont été conduites à une humidité relative de 50% (Cf. **Tab.VII.3**). Le protocole d'adsorption du pesticide utilisé par ces auteurs est différent de la réalité atmosphérique où domine un équilibre gaz/solide. La technique utilisée dans notre étude s'est appliquée à se rapprocher des conditions réelles. Cette différence de méthode de préparation de l'aérosol pourrait avoir une incidence sur la distribution des pesticides sur le support solide et expliquer en partie la différence observée sur les constantes de vitesse. Par ailleurs, la présence de vapeur d'eau peut affecter la réactivité du pesticide. Kwamena et al. (2004) ont observé que l'augmentation de l'humidité relative favorise les cinétiques (Cf. Chap III). Enfin, l'hydrophobicité des particules de silices utilisées dans les deux études est différente, ce qui peut également avoir une influence sur la réactivité, tout comme l'étape de nettoyage par chauffage que nous avons effectué.

VII.3.5. Implications atmosphériques de nos résultats

Les constantes cinétiques déterminées pour l'alachlore et la trifluraline constituent les premières données de réactivité hétérogène (ozonolyse) sur ces molécules. La trifluraline a une durée de vie atmosphérique de l'ordre du mois vis à vis de l'ozone. L'alachlore comme la terbuthylazine n'ont montré aucune dégradation vis-à-vis de l'ozone dans les conditions de l'étude. Par extrapolation, des temps de vie atmosphérique supérieurs à 8 mois ont été calculés (Cf. **Tab.VII.2**). Aucune donnée dans la littérature ne permet à l'heure actuelle de

confronter ce résultat au comportement de ces composés en phase gazeuse. Cette information vient toutefois compléter les travaux de Palm et al. (1997) qui avaient déterminé un temps de vie atmosphérique pour la terbuthylazine supérieur à 24 jours pour l'ozonolyse hétérogène.

L'étude de la réactivité hétérogène de la terbuthylazine confirme (pour ce cas) l'hypothèse avancée par Scheringer et al. (2004) qui suggèrent que la réactivité des pesticides est très différente en phase particulaire (k_{part}) par rapport à la phase gazeuse (k_{gaz}) (Cf. Chap II). Ces auteurs proposent une équation générale (E1) qui permettrait de prendre en compte la fraction de pesticides adsorbés (ϕ) afin de déterminer la constante cinétique effective (k_{eff}) dans l'atmosphère :

$$(E1) \quad k_{eff} = (1 - \phi) \cdot k_{gaz} + \phi \cdot k_{part}$$

Celle-ci est applicable aux différentes voies de dégradation atmosphérique : oxydation par les radicaux OH (k_{OH}) et NO₃ (k_{NO3}), ozonolyse (k_{O3}), photolyse (J)... Les temps de vie dans l'atmosphère pourraient être estimés à partir des constantes effectives ainsi obtenues. Notons que l'impact de l'application d'une telle équation est variable selon les pesticides puisqu'elle dépend notamment de leur répartition gaz/particules. On peut définir trois catégories de comportements :

$$\ominus \quad \phi \approx 1 : k_{eff} \approx k_{part}$$

Des mesures de terrain ont montré que la terbuthylazine est presque exclusivement présente dans l'atmosphère sous forme adsorbée [Sauret et al., 2000 ; Sauret et al., 2008]. Par conséquent, le terme k_{part} est équivalent au terme k_{eff} . Pour de tels cas, l'utilisation des constantes de vitesse obtenues pour des réactions en phase homogène gazeuse sont d'autant moins justifiés que k_{gaz} est différent de k_{part} . En reprenant l'exemple de la terbuthylazine, nous avons observé une différence d'un facteur 50 environ, entre les constantes cinétiques en phase gazeuse et en phase particulaire. Pour ce pesticide (et pour tous ceux de comportement semblable), l'étude de la réactivité hétérogène est indispensable à l'estimation de durées de vie atmosphérique.

$$\ominus \quad \phi \approx 0 : k_{eff} \approx k_{gaz}$$

A l'opposé, la trifluraline est essentiellement observée en phase gazeuse [Scheyer et al., 2005b ; Scheyer et al., 2008], dans ce cas c'est le terme k_{gaz} qui prévaut. Pour les pesticides présentant un comportement similaire, la prise en compte de la réactivité hétérogène pour la détermination des durées de vie atmosphérique ne semble pas obligatoire. Par contre, il serait important d'étudier leur réactivité en phase gazeuse afin notamment de comparer les données expérimentales à celles estimées par les relations structure-réactivité.

Nous avons vu, au chapitre II, que cette dernière ne permettait pas toujours une bonne estimation des constantes cinétiques des pesticides. Pour l'oxydation de la trifluraline par les radicaux OH, ce problème ne se pose pas puisque Le Person et al. (2007) ont montré que les modèles SAR (15 h) et les résultats expérimentaux (22h) étaient équivalents (Cf. **Tab. VII.2**).

☞ **$0 < \phi < 1$: k_{eff} compris entre k_{gaz} et k_{part}**

Pour les composés à comportement intermédiaire, tels que l'alachlore [Scheyer et al., 2005 ; Sauret et al., 2008 ; Scheyer et al., 2008], la prise en compte de l'équation E1 est importante pour une estimation plus précise des constantes de vitesse, et donc pour l'estimation des temps de vie atmosphérique. Nous allons illustrer ces propos par une application sur l'ozonolyse de l'alachlore. D'après l'équation **E1**, on peut écrire :

$$(E2) \quad k_{\text{eff}/O_3} = (1 - \phi_{\text{Ala}}) \cdot k_{\text{gaz}/O_3} + \phi_{\text{Ala}} \cdot k_{\text{part}/O_3}$$

Avec :

☞ k_{eff/O_3} : la constante cinétique effective d'ozonolyse de l'alachlore.

☞ k_{part/O_3} : la constante cinétique d'ozonolyse hétérogène de l'alachlore obtenu dans notre étude, soit : $k_{\text{part}/O_3} \leq 0,49 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

☞ k_{gaz/O_3} : la constante cinétique d'ozonolyse en phase gazeuse de l'alachlore

Etant donné qu'il n'existe pas de données (SAR ou expérimentales) pour la constante k_{gaz/O_3} , nous utiliserons la constante d'ozonolyse en phase gazeuse de la N,N-diméthylaniline [Atkinson et al., 1987]. On suppose que cette molécule, de structure proche de celle de l'alachlore, présente une réactivité similaire vis-à-vis de l'ozone qui semble être activée par l'azote (Cf. **Fig. VII.1**). Ainsi, on utilisera : $k_{\text{gaz}/O_3} = 9,1 (\pm 1,0) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Atkinson et al., 1987].



Figure VII.1 : Formules semi-développées **a)** de la N, N-diméthylaniline et **b)** de l'alachlore

☞ ϕ_{Ala} : la fraction d'alachlore adsorbé sur des particules, déterminée à partir du coefficient de répartition gaz/particules (K_p). Habituellement, ce paramètre est obtenu par l'équation suivante (Cf. **E1** Chap II.3.1):

$$(E3) \quad K_p = \frac{[P]}{[G] \times [TSP]} = \frac{\phi}{[TSP]} \quad (\text{m}^3 \cdot \text{ng}^{-1})$$

Sauret et al. (2008) ont montré que la répartition de l'alachlore est essentiellement gouvernée par la température atmosphérique. Toutefois, la fraction organique des aérosols influence également la partition gaz/particule des pesticides assez polaires tels que l'alachlore. Dans nos expériences, nous avons travaillé avec des aérosols de silice et avons donc déterminé une constante cinétique d'ozonolyse hétérogène pour des particules minérales (et à une température de 298 K). Nous avons donc choisi d'appliquer la relation **E4** exprimant le K_p de l'alachlore en fonction de la température :

$$(E4) \quad \log K_p = \frac{6821}{T} - 28,4 \quad , \text{ soit à } 298 \text{ K} : K_p = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{ng}^{-1}.$$

La concentration totale de particules en suspension [TSP] varie selon la localisation. Nous avons donc défini ϕ pour trois types de zones [Delmas et al., 2005] :

- urbaine : [TSP] = 10 à 100 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, soit $\phi = 3,1 \cdot 10^{-3}$ à $3,1 \cdot 10^{-2}$,

- rurale : [TSP] = 1 à 10 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, soit $\phi = 3,1 \cdot 10^{-3}$ à $3,1 \cdot 10^{-2}$.

- naturelle éloignée type Antarctique: [TSP] = 0,1 à 1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, soit $3,1 \cdot 10^{-4}$ à $3,1 \cdot 10^{-3}$.

En associant les équations **E2** et **E3**, on obtient :

$$(E5) \quad k_{\text{eff}/O_3} = K_p \cdot [TSP] \cdot (k_{\text{part}/O_3} - k_{\text{gaz}/O_3}) + k_{\text{gaz}/O_3}$$

La **figure VII.2** présente l'application de l'équation **E5** sur la gamme complète de ϕ possibles (0 à 1).

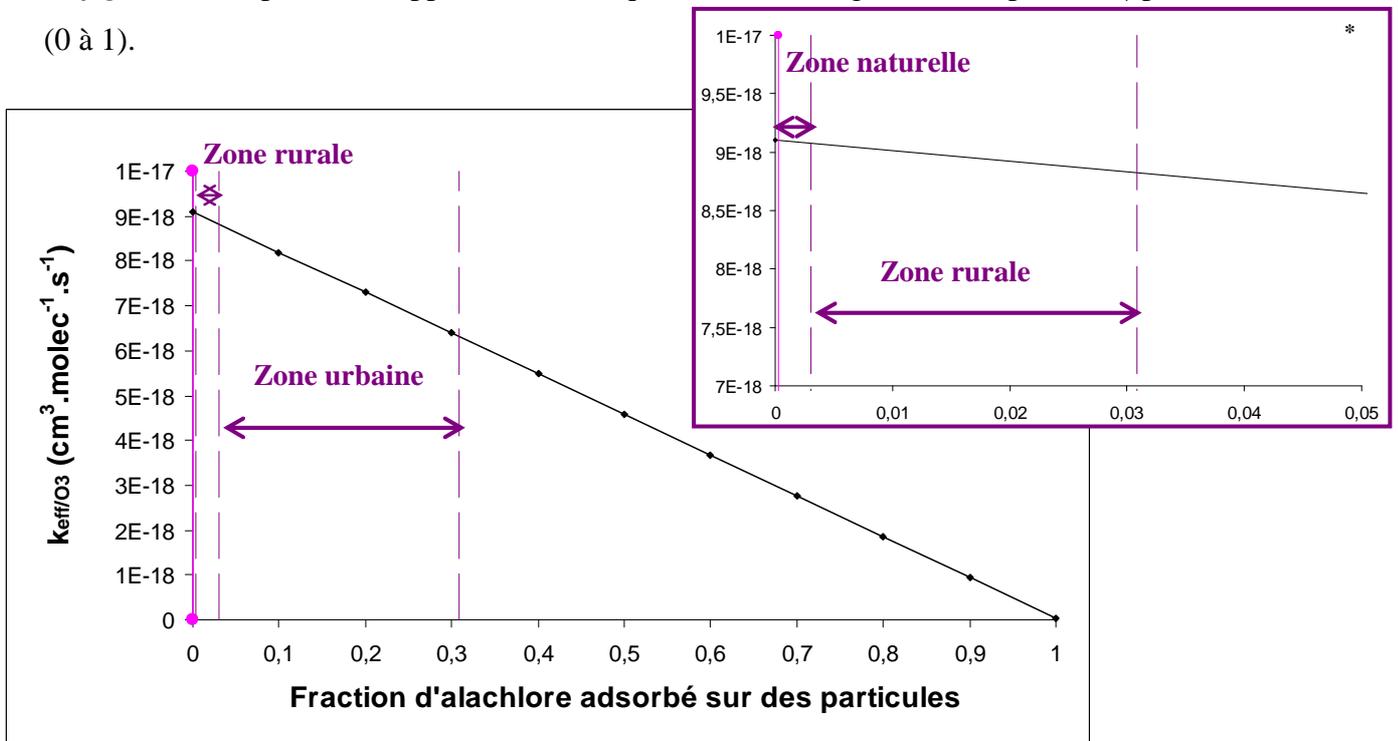


Figure VII.2 : Constante cinétique effective d'ozonolyse de l'alachlore en fonction de la fraction de composé adsorbé sur des particules, et en fonction du type de site.

Cette figure permet d'obtenir la constante effective d'ozonolyse de l'alachlore selon la fraction (variable) présente en phase particulaire. Pour l'alachlore, $k_{\text{eff}/\text{O}_3}$ varie entre $6,3 \cdot 10^{-18}$ et $9,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Etant donné que $k_{\text{part}/\text{O}_3}$ déterminée dans cette étude constitue une limite supérieure, l'intervalle déterminé permet surtout d'illustrer la variation de $k_{\text{eff}/\text{O}_3}$ selon la concentration totale en particules. De manière générale, plus la concentration totale de particules en suspension est élevée, plus l'impact de $k_{\text{part}/\text{O}_3}$ est important. Précisons enfin que nous avons raisonné à une température de 298 K, la fraction particulaire ϕ est sans doute plus élevée lorsque l'on considère des températures plus basses et plus représentatives de la troposphère.

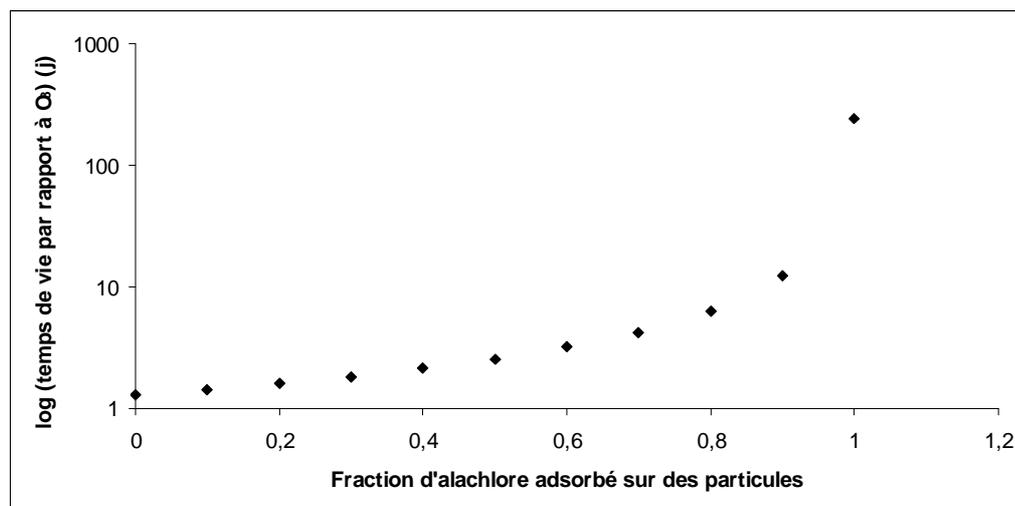


Figure VII.3 : Logarithme du temps de vie atmosphérique de l'alachlore par rapport à l'ozone (40 ppb) en fonction de la fraction de composé adsorbé sur des particules.

La *figure VII.3* permet de visualiser l'évolution du temps de vie de l'alachlore par rapport à l'ozonolyse pour une concentration atmosphérique d'O₃ de 40 ppb et ce en fonction de la fraction de pesticides adsorbés sur des particules. On remarque encore une fois qu'une estimation satisfaisante de ϕ est indispensable pour déterminer des durées de vie atmosphériques correctes.

Dans cet exemple, nous avons considéré un seul processus de dégradation, l'ozonolyse. Toutefois, la détermination des constantes effectives devrait explorer les trois voies majeures d'élimination des composés organiques dans l'atmosphère. L'ozonolyse et l'oxydation par les radicaux hydroxyles ont été abordées en détail dans cette étude, reste la photolyse. La trame d'un protocole a néanmoins été élaborée durant ce travail sans pour autant avoir été appliquée, faute de temps.

La fréquence de photolyse est couramment déterminée par utilisation d'une lampe reproduisant entièrement ou partiellement le spectre solaire (les lampes à vapeur de Xénon

étant les plus appropriées), mais généralement d'intensité très différente de celle du rayonnement solaire. Pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus à la photolyse atmosphérique, il faut connaître le rendement quantique et la section efficace, données non disponibles pour les pesticides adsorbés sur des particules. Ceci explique le faible nombre d'études entreprises dans ce sens. Pour s'affranchir de ce problème, il faudrait développer un système expérimental utilisant directement l'irradiation solaire.

La procédure que nous avons envisagée consiste à utiliser directement la lumière solaire en période estivale pour éviter au maximum la présence de nuages susceptibles de modifier le flux actinique arrivant au niveau du sol (par réflexion et/ou absorption). La tranche horaire 11h-16h est idéale puisque durant cette période l'intensité du rayonnement est maximale. Dans un premier temps, les parois dépolies des cœurs de réacteurs peuvent être enduites de particules, elles-mêmes recouvertes de pesticides selon la procédure précédemment décrite. Puis, les composés présents sur le cœur du réacteur A sont conservés dans le noir pendant que les autres (sur le cœur du réacteur B) sont soumis au rayonnement solaire. Pour ce faire, le cœur B peut être fixé sur un moteur électrique rotatif permettant de le faire tourner horizontalement afin d'assurer une irradiation homogène de tout le réacteur. Nous avons envisagé de placer le dispositif au sein d'un sac téflon parcouru d'un flux d'azote afin de limiter les réactions interférentes (comme par exemple la formation de radicaux OH aux parois...). Enfin, nous avons songé placer, dans le sac téflon, un spectro-radiomètre afin de mesurer en temps réel et en continu le flux actinique solaire.

En première approche, les spectres UV-visible (200 - 900 nm) des pesticides dissous dans différents solvants (dichlorométhane, méthanol, acétonitrile, hexane et éthanol) ont été déterminés afin de sélectionner un composé susceptible d'être photolysé (Cf. *Fig. VII.4*).

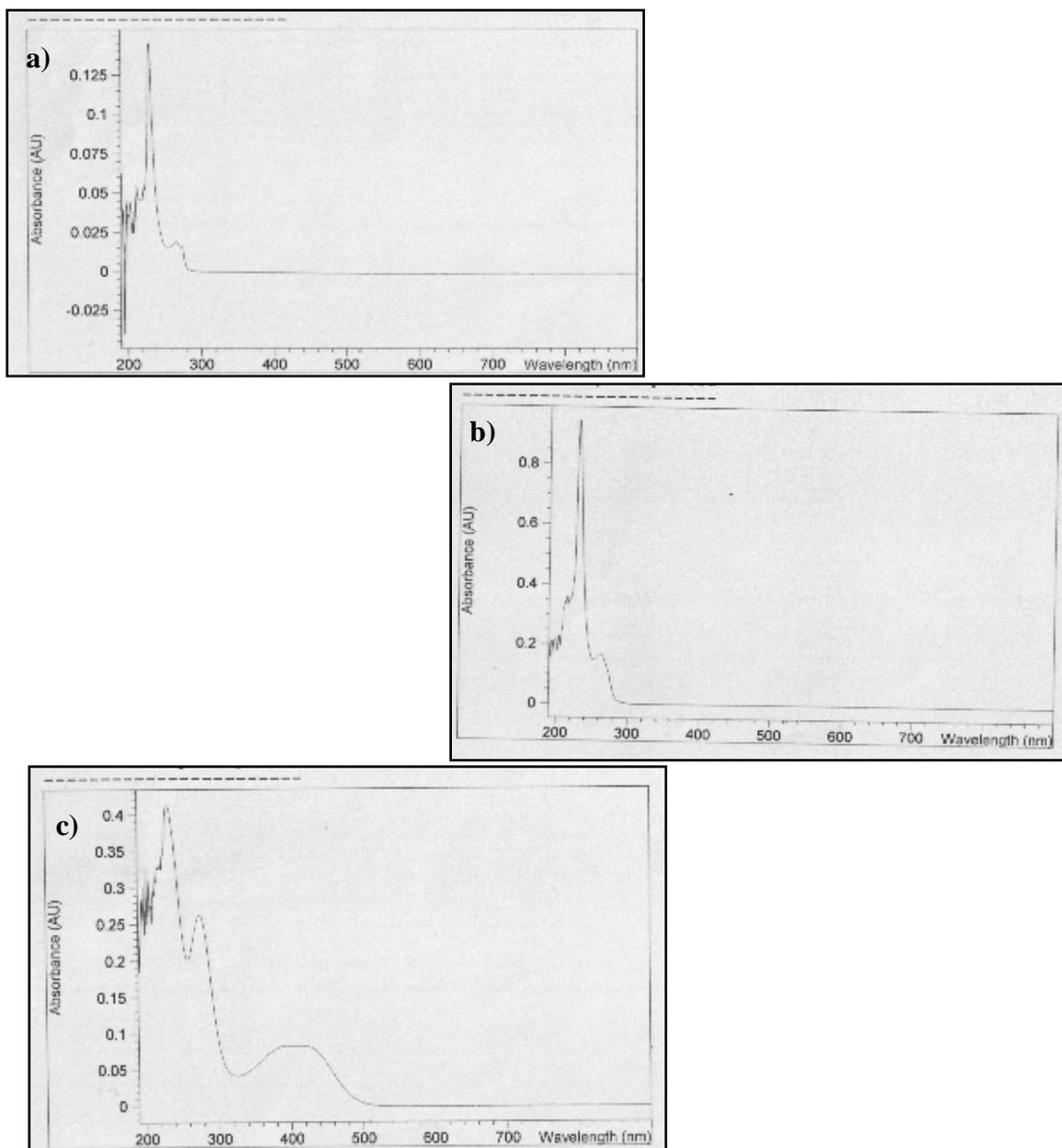


Figure VII.4 : Spectre d'absorption (200 – 900 nm) de solutions à 10^{-2} g.L⁻¹ **a)** d'alachlore, **b)** de terbuthylazine et **c)** de trifluraline dissous dans du dichlorométhane.

Seule la trifluraline absorbe (dans tous les solvants testés) à des longueur d'ondes supérieures à 290 nm (maximum à environ 400 nm). Ces résultats sont confirmés par des études antérieures. Ainsi, Palm et al. (1997) ont estimé que la photolyse de la terbuthylazine en phase gazeuse était négligeable. De même, Feigenbrugel (2005) a montré que l'absorption de l'alachlore en phase aqueuse est complètement insignifiante aux longueurs d'onde disponibles dans la troposphère. Il est donc peu probable que la photolyse de la terbuthylazine et de l'alachlore soient significative en phase condensée. Par contre, le choix de la trifluraline a été confirmé par les résultats des travaux de Le Person et al. (2007) qui ont montré que la

photolyse est la voie majeure de dégradation de cet herbicide sous forme gazeuse (temps de vie de 15 min). Enfin, l'étude de la photolyse hétérogène de la trifluraline permettrait de confronter les résultats obtenus à ceux en phase gazeuse [Le Person et al., 2007]. De plus, les premières expériences ont permis de vérifier que la quantité de composés déposés sur les cœurs de réacteurs était suffisante (par rapport aux limites de détection analytiques), pour l'observation d'une dégradation. Toutefois, le protocole doit encore être validé. Par ailleurs, hormis les pesticides ciblés dans ce travail, il serait également intéressant d'étudier la cyperméthrine. En effet, sa photolyse (à 254 nm, 310 nm, et sous irradiation solaire) a déjà été abordée par Segal-Rosenheimer and Dubowski (2008), mais sur du composé pur (déposé sur une surface en crystal de ZnSe par équilibre liquide/solide) et non pas avec l'insecticide adsorbé (via un équilibre gaz/solide) à la surface de particules représentatives de l'aérosol atmosphérique. Ainsi, l'étude de ce pesticide permettrait de mettre en évidence l'influence de la procédure de dépôt et le choix du support utilisé.

Au final, plusieurs points peuvent être mis en avant quant à la démarche à suivre pour améliorer les estimations de durée de vie atmosphérique des pesticides :

- ☞ Il conviendrait de vérifier expérimentalement la validité des constantes cinétiques obtenues par SAR.
- ☞ Concernant les pesticides susceptibles de s'associer aux particules, il faudrait poursuivre les investigations de réactivité hétérogène à la fois sur des particules minérales et organiques.
- ☞ Les études de réactivité (hétérogène et homogène) devraient prendre en compte les trois voies majeures de dégradation dans l'atmosphère : photolyse, dégradation par l'O₃ et les radicaux OH.

La confrontation des résultats permettrait d'identifier les pesticides (ou du moins la classe chimique de pesticides) dont les processus hétérogènes sont significatifs voire dominants. Dans ce cas, une étude plus approfondie des coefficients de répartition serait souhaitable afin de déterminer avec une meilleure précision la fraction de composés adsorbés sur les particules. Cette étude irait de paire avec des mesures de terrains permettant la caractérisation des particules sur lesquelles s'adsorbent les composés ciblés.

VII.4. Conclusion

Tous les facteurs influencent la réactivité hétérogène : la nature chimique du composé organique étudié, la nature de la particule choisie et les conditions expérimentales. Il existe très peu de données expérimentales sur la réactivité (hétérogène ou homogène) des pesticides dans la littérature. Nos résultats font partie des premières informations obtenues en laboratoire sur la réactivité hétérogène d'herbicides. Ils montrent que cette réactivité doit être prise en considération pour l'estimation des temps de vie atmosphérique, en particulier pour les pesticides les moins volatils. Il ressort que les études de réactivités hétérogènes sur les pesticides devraient se poursuivre car elles allient deux problématiques importantes : l'amélioration de notre compréhension générale de la réactivité hétérogène atmosphérique tout en apportant des informations essentielles pour une meilleure estimation des temps de vie atmosphérique des pesticides, données requises dans les dossiers d'homologation.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Afin de pouvoir déterminer le devenir environnemental des pesticides, il est essentiel d'améliorer notre compréhension de leur comportement dans l'atmosphère. Cela passe notamment par une investigation approfondie de leur réactivité atmosphérique. Cette dernière n'est, pour l'heure, qu'estimée par des règles de structure-réactivité en phase gazeuse, bien que de nombreux produits phytosanitaires se trouvent adsorbés sur des particules atmosphériques. La réactivité hétérogène est négligée faute de données disponibles. Il se pose donc la question de la validité des temps de vie atmosphérique actuellement estimés. Cette interrogation est d'autant plus légitime que les observations de terrain viennent souvent contredire ces estimations, à priori largement sur-évaluées. Aussi, ce travail a eu pour objectif d'initier l'étude de la réactivité hétérogène des pesticides sous conditions atmosphériques et, notamment, d'évaluer si elle pouvait être plus lente que la réactivité homogène en phase gazeuse. Il s'agit donc d'une première investigation qui ouvre à de nombreuses perspectives.

Pour mener à bien cette étude, des protocoles et des montages expérimentaux ont été spécialement et entièrement développés pour simuler au mieux les conditions atmosphériques et permettre l'observation de réactivités lentes. Les cinétiques de dégradation de trois substances actives (alachlore, terbuthylazine et trifluraline) en phase particulaire (silice) ont été étudiées par rapport aux principaux oxydants atmosphériques (O_3 et radicaux OH). La méthodologie consistait à déposer les pesticides gazeux à la surface des aérosols disposés sur les parois de deux réacteurs à écoulement placés en parallèle (dont l'un servait de référence), puis de les soumettre à un flux de gaz comportant soit de l'ozone, soit des radicaux OH. Ces

cinétiques ont été établies à partir de la mesure (par GC-FID munie d'un injecteur grand volume) des pesticide restants après exposition à chaque oxydant, et ce à différentes concentrations et/ou à des temps variables.

Le protocole expérimental a été validé par l'étude de l'ozonolyse hétérogène du naphthalène. Les résultats ont montré une très nette influence de la nature de la particule (XAD-4 et silice) sur la vitesse de dégradation. En outre, ce composé présente une réactivité plus importante en phase particulaire qu'en phase gazeuse, comportement déjà observé dans des études antérieures sur les HAP. Dans les mêmes conditions, la terbuthylazine, la trifluraline et l'alachlore adsorbés sur des particules de silice présentent des réactivités hétérogènes lentes correspondant à des temps de vie atmosphérique supérieurs à un mois (pour 40 ppb d'O₃). Cependant, ne disposant que de très peu d'informations sur l'ozonolyse gazeuse en phase homogène de ces pesticides, nous ne pouvons effectuer de réelles comparaisons avec la réactivité en phase hétérogène. Notons, par ailleurs, que les résultats obtenus dans ce travail pour la trifluraline et l'alachlore constituent les premières données de réactivité hétérogène de ces composés, contrairement à la terbuthylazine qui a déjà fait l'objet d'une première étude. Seule cette dernière substance active adsorbée à la surface de particules de silice a été soumise à l'oxydation par les radicaux hydroxyles. Contrairement au naphthalène, elle affiche une dégradation nettement plus lente en phase condensée (103 jours) qu'en phase gazeuse (1,6 j) (pour $1,5 \cdot 10^6$ molécules de OH.cm⁻³ sur 12h).

Les dispositifs expérimentaux proposés dans ce travail intègrent des procédés encore peu utilisés comme l'adsorption des pesticides via un équilibre gaz/solide. La génération et la mesure des radicaux hydroxyles ont requis le développement et la mise au point de systèmes originaux et adaptés aux conditions de notre étude. Le PTR-MS s'est avéré être un outil performant pour l'analyse en continu du DMB (précurseur de OH), du m-xylène (traceur de OH) et de plusieurs de leurs produits d'oxydation. A l'avenir, ce suivi pourrait inclure la mesure de possibles produits volatils d'oxydation des pesticides. L'adaptation du protocole de génération des radicaux OH à l'obtention de concentrations différentes apporterait la possibilité de rendre compte des mécanismes se déroulant à l'échelle moléculaire et d'établir quel modèle il convient d'appliquer : celui de Langmuir-Hinshelwood (LH) ou celui de Langmuir-Rideal (LR).

Toutefois, nos expériences sur l'ozonolyse hétérogène des pesticides ont donné des résultats similaires qu'elles soient traitées selon le mécanisme de LR ou celui de LH. Il serait

envisageable, par la suite, d'étendre la gamme de concentration en ozone à des niveaux plus élevés afin d'atteindre la possible saturation de la surface par l'oxydant, ce qui tendrait à prouver la validité du mécanisme de LH. Ceci dit, il est également concevable que le ralentissement de la réactivité soit lié au fait qu'une fraction des composés adsorbés ne soit pas disponible à l'oxydation. Afin de clarifier cette problématique, il serait dorénavant intéressant de compléter les études par la caractérisation de la surface (par Scanning Electron Microscope) après adsorption du pesticide. Cela nous apporterait des informations sur le type de dépôt à l'échelle microscopique : mono ou multicouche uniforme ou sous forme d'agrégats.

Par ailleurs, les protocoles expérimentaux que nous avons mis en place sont polyvalents, rien ne limite a priori leur application aux seuls herbicides étudiés. Ils peuvent également être utilisés pour un très grand nombre de composés organiques semi-volatils (SVOC), c'est-à-dire non seulement d'autres pesticides, mais également des HAP ou tout autre SVOC présent dans l'atmosphère. En outre, ils peuvent être utilisés avec d'autres gaz oxydants atmosphériques, et avec d'autres particules solides

Cette étude a montré toute la complexité de la réactivité hétérogène. Il semble aujourd'hui indispensable d'étudier chaque réaction pour un couple SVOC-particules solides données. Afin de compléter l'investigation de l'influence de la nature des particules, il conviendrait de travailler sur d'autres types de support modèle (suie, kaolinite...) voire même sur des particules réelles. Seulement, pour l'instant, il y a peu d'information disponible sur la nature des aérosols sur lesquelles s'adsorbent préférentiellement les pesticides.

A terme, il serait également intéressant de peu à peu complexifier les conditions opératoires, par exemple, en étudiant l'influence de la présence simultanée de plusieurs composés organiques sur la surface d'absorption. Afin de se rapprocher au mieux des conditions atmosphériques, il serait approprié de modifier les conditions d'humidité relative et de température. De plus, l'étude de la variation des constantes cinétiques en fonction de la température permettrait de déterminer si elles ont un comportement d'Arrhénius ou non, ce qui donnerait plus de renseignements sur les mécanismes à l'échelle microscopique.

D'autre part, nous avons travaillé avec les deux principaux oxydants atmosphériques (O_3 et OH), mais il existe d'autres voies de réactivité à explorer, notamment celle impliquant le NO/NO₂, le NO₃ et enfin la photolyse directe. Cette dernière représente un des processus majeurs d'élimination des composés organiques dans l'atmosphère. Un protocole d'étude de la photolyse en phase hétérogène est proposé dans ce travail, mais faute de temps il n'a pu être appliqué. Après sélection, il s'avère que sa validation pourrait être effectuée sur la

trifluraline dont la dégradation en phase gazeuse par les rayonnements solaires a déjà été déterminée expérimentalement. Enfin, il serait également intéressant, par la suite, d'entreprendre l'étude de la photolyse en présence de molécules photo-sensibilisatrices adsorbées sur les particules telles que la benzophénone.

Nous avons vu qu'aucun comportement général ne peut être établi sur l'importance de la réactivité hétérogène par rapport à la réactivité en phase gazeuse, donc en aucun cas cette étude seule n'autorise de conclusion définitive pour l'ensemble des pesticides. Ceci dit, dans la perspective d'établir une base de données sur la réactivité hétérogène des pesticides, il conviendrait tout d'abord de concentrer les études sur un représentant de chaque famille chimique, ce en raison du grand nombre de substances actives existantes.

Pour entreprendre de tels travaux, il faudrait adapter notre protocole expérimental, notamment en réduisant la durée des expériences (un résultat cinétique par jour maximum) et certaines périodes d'optimisation (mesure des radicaux OH par exemple). Pour ce faire, il serait envisageable de travailler par cinétique relative à la terbuthylazine grâce aux constantes cinétiques obtenues dans notre étude. Ainsi, la mesure des concentrations en oxydants (radicaux OH ou O₃) ne serait plus nécessaire. Par contre, il faudrait conserver les mêmes conditions opératoires (température, pression, humidité relative, type de particule et de dépôt). Il conviendrait également de s'assurer au préalable que la présence simultanée de deux composés adsorbés à la surface des aérosols ne perturbe pas les cinétiques. Le pesticide étudié et la terbuthylazine seraient alors déposés ensemble sur les particules de silice par un équilibre gaz/solide. Pour réduire les durées d'expériences, on pourrait imaginer faire un suivi en continu de la dégradation des pesticides adsorbés. On pourrait également envisager d'utiliser un système plus simple tel qu'un ballon rotatif afin d'augmenter la productivité de résultats (dispositif actuellement développé au laboratoire). Toutefois, avant de s'engager dans cette voie, une étape préalable de validation est indispensable.

Quelque soit le dispositif expérimental adopté, une image plus complète des mécanismes de dégradation des pesticides en phase particulaire pourrait être dressée grâce à l'identification des produits de réaction, généralement très peu connus. Il s'agira alors de développer une(des) méthode(s) d'analyse pour les caractériser et si possible les quantifier en phase gazeuse comme en phase particulaire. Après identification, une étude de toxicité pourrait être envisagée afin d'évaluer l'impact sanitaire de ces produits.

Finalement, un très grand nombre de déterminations de constantes cinétiques devra être effectuée avant que l'on soit en mesure de dégager des tendances par famille chimique de pesticides. Toujours est-il que cette étude a montré l'intérêt crucial de cette démarche puisque la prise en compte de la réactivité hétérogène s'avère indispensable pour expliquer la persistance de ces composés dans l'atmosphère. Il est donc drénant évident que les calculs menés pour prédire le devenir atmosphérique des pesticides doivent tenir compte de leur réactivité dans les différentes phases atmosphériques et non pas se baser uniquement sur les réactions homogènes en phase gazeuse. Une meilleure estimation des temps de vie atmosphérique implique l'utilisation d'une équation telle que celle proposée par Scheringer et al. (2004) qui prend en compte les constantes cinétiques en phase gazeuse et particulaire en fonction de la fraction de pesticides adsorbés. Il est également possible d'envisager d'y inclure certains paramètres tels que la température et l'humidité relative. Cela exigerait d'associer aux études de réactivité des travaux sur les coefficients de partage gaz/solide. Des études complémentaires sur la caractérisation des particules (minérales ou organiques, tailles...) avec lesquelles s'associent les pesticides seraient également nécessaires. Notons d'ailleurs qu'il est probable que le temps de séjour dans l'atmosphère des composés particulièrement peu réactifs et exclusivement liés aux particules soit plutôt contrôlé par celui de la particule sur laquelle le composé est adsorbé. Par ailleurs, il serait intéressant de comprendre les processus de formation des particules comportant des pesticides. En cas de présence de composés au cœur de l'aérosol ou sous forme d'agrégats par exemple, il est fort probable qu'une fraction d'entre eux soit inatteignable pour les oxydants (ou les rayonnements solaires). Par conséquent, quelque soit leur réactivité, les particules constitueraient pour ces substances actives un moyen de transport privilégié leur assurant une protection contre une possible dégradation. Parallèlement, il faudrait également développer les études sur la réactivité en phase aqueuse des pesticides qui, pour l'instant, n'a pas été considérée. Enfin, dans l'éventualité d'une dégradation atmosphérique, il est fort probable que l'oxydation d'un certain nombre de pesticides conduise à la formation d'aérosols organiques secondaires. Cet aspect devrait d'autant plus inciter à poursuivre les investigations sur la réactivité (hétérogène comme homogène en phase gazeuse) de ces composés.

A l'heure actuelle, les sous-estimations probables des durées de vie atmosphériques de certains pesticides et de façon générale la méconnaissance des produits de dégradation engendrent sans doute une sous-évaluation de l'exposition humaine et des écosystèmes à ces

substances. L'exemple de la terbuthylazine, pesticide se trouvant presque exclusivement en phase particulaire dans l'atmosphère, illustre ces propos. En effet, son temps de demi-vie atmosphérique actuel est estimé à environ 1 j¹ (par procédure SAR) alors qu'en prenant en compte nos résultats sur la réactivité hétérogène nous obtenons un temps de demi-vie de 50 j². Précisons, en outre, que la Convention de Stockholm (2001) définit comme un POP un composé organique présentant un temps de demi-vie atmosphérique supérieur à seulement 2 jours. Par conséquent, la démarche entreprise dans ce travail est totalement justifiée et devrait impérativement se poursuivre. A terme, l'ensemble des résultats obtenus pourrait venir en aide aux systèmes décisionnels tels que les comités d'homologation des produits phytopharmaceutiques et biocides.

¹ Calculs effectués pour $[\text{OH}] = 1,5 \cdot 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ pour un jour de 12 h

² Calculs effectués pour $[\text{OH}] = 1,5 \cdot 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ pour un jour de 12 h et $[\text{O}_3] = 40 \text{ ppb}$ sur un jour de 24 h.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

de la partie 2

- AGRITOX, base de données sur les propriétés physiques et chimiques, la toxicité, l'écotoxicité, le devenir dans l'environnement, les données réglementaires des substances actives phytopharmaceutiques créée par le département de Phytopharmacie et d'Ecotoxicologie de l'INRA : <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>
- Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L., **1990**. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 62-66.
- AOPWIN v.1.92 (Atmospheric Oxidation Program for Microsoft Windows), **2000**. U.S. Environmental Protection Agency.
- Aschmann S.M., Arey J., Atkinson R., **1996**. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with methacrolein and methyl vinyl ketone. *Atmos. Environ.*, 30, 2939-2943.
- Aschmann S.M., Tuazon E.C., Arey J., Atkinson R., **2003**. Products of the gas-phase reaction of O₃ with cyclohexene. *J. Phys. Chem. A*, 107, 2247-2255.
- Atkinson R., Aschmann S.M., Fitz D.R., Winer A.M., Pitts Jr. J.N., **1982a**. Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with selected organics at 296 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 13-18.
- Atkinson R., Aschmann S.M., Winer A.M., Pitts J.N. Jr., **1982b**. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkanes and alkenes at 299 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 507-516.
- Atkinson R., Aschmann S.M., Carter W.P., **1983**. Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. OH radical reactions with cycloalkenes. *Int. J. Chem. Kinet.*, 15, 1161-1177.
- Atkinson R., Aschmann S.M., Pitts J.N. Jr., **1984a**. Kinetics of the reactions of naphthalene and biphenyl with hydroxyl radicals and with ozone at 294 ± 1 K. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 110-113.

- Atkinson R. and Aschmann S.M., **1984b**. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 ± 1 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 16, 2105-2107.
- Atkinson R. and Aschmann S.M., **1986**. Kinetics of the reactions of naphthalene, 2-methylnaphthalene, and 2, 3-dimethylnaphthalene with hydroxyl radicals and with ozone at 295 ± 1 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 18, 569-573.
- Atkinson R., Tuazon E.C., Wallington T.J., Aschmann S.M., Arey J., Winer A.M., Pitts J.N. Jr., **1987**. Atmospheric chemistry of aniline, N,N-dimethylaniline, pyridine, 1,3,5-triazine, and nitrobenzene. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 64-72.
- Atkinson R. and Aschmann S.M., **1989**. Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of aromatic hydrocarbons at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 355-365.
- Atkinson R. and Aschmann S.M., **1990**. Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with the cresols and dimethylphenols at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 22, 59-67.
- Atkinson R., Aschmann S.M., Arey J., Shorees B., **1992**. Formation of OH radicals in the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 97, 6065-6073.
- Atkinson R. and Aschmann S.M., **1993**. OH radical production from the gas phase reactions of O₃ with series of alkenes under atmospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1357-1363.
- Atkinson R., Arey J., Aschmann S.M., Corchnoy S.B., Shu Y., **1995**. Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenylacetate, trans-2-hexenal, and linalool with OH and NO₃ radicals and O₃ at 296 ± 2 K, and OH radical formation yields from the O₃ reactions. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 941-955.
- Atkinson R., **2003**. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 4183-4358.
- Bosboom J.C., Janssen H.G., Mol H.G.J., Cramers C.A., **1996**. Large-volume injection in capillary gas chromatography using a programmed-temperature vaporizing injector in the on-column or solvent-vent injection mode. *J. Chromatogr. A*, 724, 384-391.
- Bunce N.J., Liu L., Zhu J., Lane D.A., **1997**. Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2252-2259.
- Chen J., Ehrenhauser F.S., Valsaraj K.T., Worna M.J., **2006**. Uptake and UV-photooxidation of gas-phase PAHs on the surface of atmospheric water films. 1. naphthalene. *J. Phys. Chem. A*, 110, 9161-9168.

- Chew A.A. and Atkinson R., **1996**. OH radical formation yields from gas-phase reactions of O₃ with alkenes and monoterpenes. *J. Geophys. Res.*, 101, 28649-28653.
- C.I.L. (Cluzeau Info Labo), **2005**. Fiches de sécurité Pesticides, PCB, PBB, HPA. CD-Rom.
- Clay D.E., Wenske R., Anderson R. A Programmed Temperature Vaporizing Injector for Large Volume Injections. Thermo Finnigan GC and GC/MS Division, AN 9153.
- Cox R.A. and Derwent R., **1980**. Atmospheric photooxidation reactions. Rates, reactivity, and mechanism for reaction of organic compounds with hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 57–61.
- Davis D.D., **1977**. Investigation of important hydroxyl radical reactions in the perturbed troposphere. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/3-77/111.
- De Gouw J. and Warneke C., **2007**. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 223-257.
- Décrets, lois et arrêtés français : textes consultables sur le site : <http://www.legifrance.gouv.fr/>
- Delmas R., Mégie G., Peuch V.H., **2005**. Physique et chimie de l'atmosphère. Edition Belin.
- Directives et règlements européens : textes consultables sur le site : <http://eur-lex.europa.eu/fr/legis/index.htm>
- Doyle G.J., Lloyd A.C., Darnall K.R., Winer A.M., Pitts J.N. Jr., **1975**. Gas phase kinetic study of relative rates of reaction of selected aromatic compounds with hydroxyl radicals in an environmental chamber. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 237-241.
- Edney E.O., Kleindienst T.E., Corse E.W., **1986**. Room-temperature rate constants for the reaction of oh with selected chlorinated and oxygenated hydrocarbons. *Int. J. Chem. Kinet.*, 18, 1355-1371.
- Engewald W., Teske J., Efer J., **1999**. Programmed temperature vaporiser-based injection in capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 856, 259–278.
- E-PHY, consulté en octobre **2008**. Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France. Base de données en ligne : <http://e-phy.agriculture.gouv.fr/>
- EXTOXNET (The EXtension TOXicology NETwork), consulté en octobre **2008**. Base de données en ligne: <http://extoxnet.orst.edu/>
- Feigenbrugel V., **2005**. Devenir atmosphérique des pesticides : distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.

- Finlayson-Pitts and Pitts, **1986**. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental Techniques. Wiley Interscience, 285-289.
- Finlayson-Pitts B.J. and Pitts J.N. Jr., **2000**. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications, Academic press, USA.
- Fuller E. N., Schettler P. D., Giddings J. C., **1966**. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.*, 58, 18–27.
- Goriaux M., **2006a**. Etude des artefacts de prélèvement et de la distribution gaz-particules des HAP. Thèse, Laboratoire Chimie et Environnement, Université de Provence Aix-Marseille I, France.
- Goriaux M., Jourdain B., Temime B., Besombes J.-L., Marchand N., albinet A., Leozgarziandia E., Wortham H., **2006b**. Measurements Using a Low-Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6398-6404.
- Goudie A.S. and Middleton N.J., **2001**. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth Sci. Rev.*, 56, 179–204.
- GRAP (Groupe Régional d'Action pour la réduction des Pesticides) Poitou-Charentes, **2004**. Les produits phytosanitaires dans les eaux en Poitou-Charentes : http://document.observatoire-environnement.org/grap4/texte_complet.pdf
- Greene C.R. and Atkinson R., **1992**. Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 24, 803 – 811.
- Grob K. and Li Z., **1988**. PTV splitless injection of sample volume up to 20 µL. *J. High Resolut Chromatogr. and Chromatogr. Com.*, 11, 626-632.
- Gundel L.A., Lee V.C., Mahanama K.R.R., Stevens R.K., Daisey J.M., **1995**. Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders. *Atmos. Environ.*, 29, 1719-1733.
- Gutbrod R., Meyer S., Rahman M.M., Schindler R.N., **1997**. On the use of CO as scavenger for OH-radicals in the ozonolysis of simple alkenes and isoprene. *Int. J. Chem. Kint.*, 29, 717-723.
- Hansen D.A., Atkinson R., Pitts J.N. Jr, **1975**. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, 79, 1763-1766.
- Horie O. and Moortgat G.K., **1998**. The effect of the addition of CO on the reaction of ozone with ethene. *Chem. Phys. Lett.*, 288, 464-472.
- INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques), **2006**. Fiche technico-économique du Naphtalène : http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_naphtalene_2005.pdf

- INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques), **2007a**. Fiche technico-économique de l'Alachlore :
http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_alachlore_v2.pdf
- INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques), **2007b**. Fiche technico-économique de la Trifluraline :
http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_trifluraline_v3.pdf
- Japar S.M., Wu C.H., Niki H., **1974**. Rate constants for the reaction of ozone with olefins in the gas phase. *J. Phys. Chem.*, 78, 2318-2320.
- Kramp F. and Paulson S.E., **1998**. On the uncertainties in the rate coefficients for OH reactions with hydrocarbons, and the rate coefficients of the 1,3,5-Trimethylbenzene and m-Xylene reactions with OH radicals in the gas phase. *J. Phys. Chem. A*, 102, 2685-2690.
- Kurylo M.J and Orkin V.L., **2003**. Determination of atmospheric lifetimes via the measurement of OH radical kinetics. *Chem Rev*, 103, 5049-5076.
- Kwamena N.-O. A., Thornton J.A., Abbatt J.P.D., **2004**. Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *J. Phys. Chem. A*, 108, 11626-11634.
- Kwamena N.-O. A., Earp M.E., Young C.J., Abbatt J.P.D., **2006**. Kinetic and product yield study of the heterogeneous gas-surface reaction of anthracene and ozone. *J. Phys. Chem. A*, 110, 3638-3646.
- Kwamena N.-O. A., Staikova M. G., Donaldson D. J., George I. J., Abbatt J. P. D., **2007**. Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs. *J. Phys. Chem. A*, 111, 11050-11058.
- Kwok E.S.C., Aschmann S.M., Atkinson R., Arey J., **1997**. Products of the gas-phase reactions of o-, m- and p-xylene with the OH radical in the presence and absence of NOx. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, 2847-2854.
- Lambe A.T., Zhang J., Sage A.M., Donahue N.M., **2007**. Controlled OH radical production via ozone-alkene reactions for use in aerosol aging studies. *Environ. Sci. Technol.*
- Laux J. M., Fister T. F., Finlayson-Pitts B. J., Hemminger J.C., **1996**. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the effects of water vapor on ultrathin nitrate layers on NaCl. *J. Phys. Chem.*, 100, 19891-19897.
- Le Person A., **2006**. Pesticides et composés aromatiques : Etude des cinétiques et mécanismes de leur dégradation en atmosphère simulée. Thèse de l'Université d'Orléans.

- Le Person A., Mellouki A., Munoz A., Borrás E., Martín-Reviejo M, Wirtz K., **2007**. Trifluralin: photolysis under sunlight conditions and reaction with HO° radicals. *Chemosphere*, 67, 376-383.
- Li J., Zhu T., Wang F., Qiu X.H., Lin W.L., **2006**. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 63, 33–41.
- Lindinger W., Hansel A., Jordan A., **1998**. On-line monitoring of volatile organic compounds at ppt levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTRMS). Medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 173, 191-241.
- Lloyd A.C., Karen R.D., Winer AM., Pitts J.N. Jr, **1976**. Relative rate constants for reaction of the hydroxyl radical with a series of alkanes, alkenes and aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, 80, 789-794.
- Luna M., Rieutord F., Melman N.A., Dai Q., Salmeron M., **1998**. Adsorption of water on alkali halide surfaces studied by scanning polarization force microscopy. *J. Phys. Chem. A*, 102, 6793-6800.
- Martinez B. D., Galera M. M., Vazquez P. P., Garcia M. D. G., **2007**. Simple and rapid determination of benzoylphenylurea pesticides in river water and vegetables by LC–ESI-MS. *Chromatographia*, 66, 533-538.
- Metzger A., Dommen J., Gaeggeler K., Duplissy J., Prevot A.S.K., Kleffmann J., Elshorbany Y., Wisthaler A., Baltensperger U., **2008**. Evaluation of 1,3,5 trimethylbenzene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCMv3.1, using environmental chamber data. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6453–6468.
- Mol H.G.J., Janssen H.G.M., Cramers C.A., Vreuls J.J., Brinkman U.A.T., **1995**. Trace level analysis of micropollutants in aqueous samples using gas chromatography with on-line sample enrichment and large volume injection. *J. Chromatogr. A*, 703, 277-307.
- Nicovich J.M., Thompson R.L., Ravishankara A.R., **1981**. Kinetics of the reactions of the hydroxyl radical with xylenes. *J. Phys. Chem.*, 85, 2913-2916.
- Niki H., Maker P.D., Savage C.M., Breitenbach L.P., Hurley M.D., **1987**. FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene. *J. Phys. Chem.*, 91, 941-946.
- Nishino N., Atkinson R., Arey J., **2008**. Formation of nitro products from the gas-phase OH radical-initiated reactions of toluene, naphthalene, and biphenyl: effect of NO₂ concentration. *Environ. Sci. Technol.*, DOI: 10.1021/es802046m.

- Ohta T., **1984**. Rate constants for the reactions of OH radicals with alkyl substituted olefins. *Int. J. Chem. Kinet.*, 16, 879-886.
- Ohta T. and Ohya T., **1985**. A set of rate constants for the reactions of OH radicals with aromatic hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 3029-3030.
- Orzechowska G.E. and Paulson S.E., **2002**. Production of OH radicals from the reactions of C4-C6 internal alkenes and styrenes with ozone in the gas phase. *Atmos. Environ.*, 36, 571-581.
- Paillot G., **2008**. Plan Ecophyto 2018, Chantier 15 «agriculture écologique et productive» : <http://agriculture.gouv.fr/sections/publications/rapports>
- Palm W.U., Elend M., Krueger H.U., Zetzsch C., **1997**. OH radical reactivity of airborne terbutylazine adsorbed on inert aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3389-3396.
- Palm W.U., Elend M., Krüger H.U., Zetsch C., **1998**. Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere*, 38, 1241-1252.
- Palm W.U., Elend M., Krueger H.U., Zetzsch C., **1999**. Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere*, 38, 1241-1252.
- Perraudin E., Budzinski H., Villenave E., **2005**. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmos. Environ.*, 39, 6557-6567.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., **2007a**. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *J. Atmos. Chem.*, 56, 57-82.
- Perraudin E., Budzinski H., Villenave E., **2007b**. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. *Atmos. Environ.*, 41, 6005-6017.
- Perry R.A., Atkinson R., Pitts J.N. Jr., **1977**. Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of OH radicals with aromatic hydrocarbons over the temperature range 296-473 K. *J. Phys. Chem.*, 81, 296-304.
- Pflieger M., Goriaux M., Temime-Roussel B., Gligorovski S., Monod A., Wortham H., **2009**. Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 2215-2225.
- Pöschl U., Letzel T., Schauer C., Niessner R., **2001**. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O

- adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications. *J. Phys. Chem. A*, 105, 4029-4041.
- PTR-MS Ionicon Analytic manual, High Sensitivity: www.ptrms.cm/support.
- Ravishankara A.R., Wagner S., Fischer S., Smith G., Schiff R., Watson R.T., Tesi G., Davis D.D., **1978**. A kinetic study of the reactions of OH with several aromatic and olefinic compounds. *Int. J. Chem. Kinet.*, 10, 783-804.
- Renoux A. and Bouland D., **1998**. *Les aérosols, physique et métrologie*. Ed. Lavoisier Tec. & Doc., p301.
- Reyes C., Sigman M.E., Arce R., Barbas J.T., Dabestani R., **1998**. Photochemistry of acenaphthene at a silica gel/air interface. *J. Photochem. Photobiol. A*, 112, 277-283.
- Rickard A.R., Johnson D., McGill C.D., Marston G., **1999**. OH yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes. *J. Phys. Chem.*, 103, 7656-7664.
- Rosen E.P., Garland E.R., Baer T., **2008**. Ozonolysis of oleic acid adsorbed to polar and nonpolar aerosol particles. *J. Phys. Chem. A*, 112, 10315-10324.
- Rouessac F. and Rouessac A., **2004**. *Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes*. Sciences sup., 6ème édition, Dunod, Paris, p. 73-75.
- Rudich A., Benjamin I., Naaman R., Thomas E., Trakhtenberg S., Ussyshkin R., **2000**. Wetting of hydrophobic organic surfaces and its implications to organic aerosols in the atmosphere. *J. Phys. Chem. A*, 104, 5238-5245.
- Rudich Y., **2003**. Laboratory perspectives on the chemical transformations of organic matter in atmospheric particles. *Chem. Rev.*, 103, 5097-5124.
- Salmon R.A., Schiller C.L., Harris G.W., **2004**. Evaluation of the salicylic acid-liquid phase scrubbing technique to monitor atmospheric hydroxyl radicals. *J. Atmos. Chem.*, 48, 81-104.
- Sanchez-Brunete C., Miguel E., Tadeo J.L., **2008**. Determination of organochlorine pesticides in sewage sludge by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 74, 1211-1217.
- Samsonov Y.N. and Pokrovskii L.M., **2001**. Sensitized photodecomposition of high disperse pesticide chemicals exposed to sunlight and irradiation from halogen or mercury lamp. *Atmos. Environ.*, 35, 2133-2141.
- Sauret N., Millet M., Herckes P., Mirabel P., Wortham H., **2000**. Analytical method using gas chromatography and ion trap tandem mass spectrometry for the determination of S-triazines and their metabolites in the atmosphere. *Environ. Pollut.*, 110, 243-252.

- Sauret N., **2002**. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les trois phases atmosphériques : Incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Sauret N., Wortham H., Putaud J.P., Mirabel P., **2008**. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmos. Environ.*, 42, 544–553.
- Scheringer M., Salzman M., Stroebe M., F. Wegmann F., Fenner K., Hungerbühler K., **2004**. Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies. *Environ. Pollut.*, 128, 177–188.
- Scheyer A., Graeff C., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2005a**. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere*, 58, 1517–1524.
- Scheyer A., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2005b**. A multiresidue method using ion-trap gas chromatography–tandem mass spectrometry with or without derivatisation with pentafluorobenzylbromide for the analysis of pesticides in the atmosphere. *Anal Bioanal Chem*, 381, 1226–1233.
- Scheyer A., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2008**. Gas/particle partitioning of lindane and current-used pesticides and their relationship with temperature in urban and rural air in Alsace region (east of France). *Atmos. Environ.*, 42, 7695–7705.
- Segal-Rosenheimer M. and Dubowski Y., **2008**. Photolysis of thin films of cypermethrin using in situ FTIR monitoring: Products, rates and quantum yields. *J. Photochem. Photobiol.*, A, 200, 262–269.
- Shen X., Cai J., Gao Y., Su Q., **2006**. Determination of organophosphorus pesticides in soil by MMSPD-GC-NPD and confirmation by GC-MS. *Chromatographia*, 64, 71-77.
- Siese M., Becker K., Brockmann K., Geiger H., Hofzumahaus A., Holland F., Mihelcic D., Wirtz K., **2001**. Direct Measurement of OH Radicals from Ozonolysis of Selected Alkenes: A EUPHORE Simulation Chamber Study. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4660-4667.
- Sobanska S., Coeur C., Maenhaut W., Adams, F., **2003**. SEM–EDX characterisation of tropospheric aerosols in the Negev desert (Israel). *J. Atmos. Chem.*, 44, 299–322.
- Speclab, consulté en octobre **2008**. Base de données comportant des fiches de données sur des composés chimiques de Spectrum Laboratories disponible en ligne : <http://www.speclab.com/compound/chemabc.htm>

- Stan H.J. and Linkerhägner M., **1996a**. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with atomic emission detection State-of-the-art use of modified multimethod S19 of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and automated large-volume injection with programmed-temperature vaporization and solvent venting. *J. Chromatogr. A*, 750, 369-390.
- Stan H.J. and Linkerhägner M., **1996b**. Large-volume injection in residue analysis with capillary gas chromatography using a conventional autosampler and injection by programmed-temperature vaporization with solvent venting. *J. Chromatogr. A*, 727, 275-289.
- SYRRES, Base de données PhysProp de Syracuse Research Corporation, consulté en octobre **2008** : <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>
- Steinbacher M., Dommen J., Ammann C., Spirig C., Neftel A., Prevot A.S.H., **2004**. Performance characteristics of a proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS) derived from laboratory and field measurements. *Int. J. Mass spectrom.*, 239, 117-128.
- Tasdemir Y. and Esen F., **2007**. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmos. Res.*, 84, 1–12.
- Temime B., Francois S., Monod A., Wortham H., **2002**. An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denuder. *Environ. Pollut.*, 120, 609–616.
- Temime-Roussel B., Monod A., Massiani C., Wortham H., **2004**. Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAHpartitioning studies—1: evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHS. *Atmos. Environ.*, 38, 1913–1924.
- Tuazon E.C., Aschmann S.M., Arey J., Atkinson R., **1997**. Products of the gas-phase reactions of O₃ with a series of methyl-substituted ethenes. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3004- 3009.
- Usher C.R., Michel A.E., Grassian V.H., **2003**. Reactions on mineral dust. *Chem. Rev.*, 103, 4883-4939.
- Vagi M.C., Petsas A.S., Kostopoulou M.N., Karamanoli M.K., Lekkas T.D., **2007**. Determination of organochlorine pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC/ECD. *Desalination*, 210, 146–156.
- Warneke C., De Gouw J.A., Kuster W.C., Goldan P.D., Fall R., **2003**. Validation of atmospheric VOC measurements by proton-transfer-reaction Mass Spectrometry using a gas-chromatographic pre-separation method. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2494-2501.

- Witter M., Berndt T., Boge O., Stratmann F., Heintzenberg J., **2002**. Gas-phase ozonolysis: rate coefficients for a series of terpenes and rate coefficients and OH yields for 2-methyl-2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene. *Int J. Chem. Kinet.*, 34, 394 – 403.
- Wu C.-H., Salmeen I., Niki H., **1984**. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 603-607.
- Zielinska B., **2005**. Atmospheric transformation of diesel emissions. *Exp. Toxicol. Pathol.*, 57, 31–42.

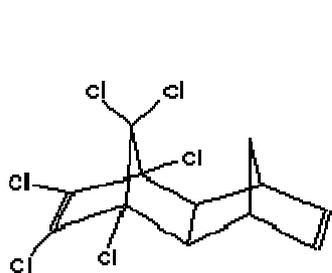
ANNEXES

TABLE DES ANNEXES

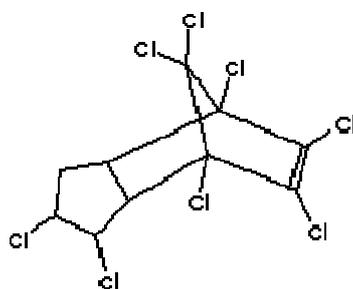
<i>ANNEXE I :</i>	Formules semi-développées des substances actives citées dans la partie 1	209
<i>ANNEXE II :</i>	Erosion éolienne	213
<i>ANNEXE III :</i>	Particules atmosphériques	215
<i>ANNEXE IV :</i>	Paramètres analytiques	235
<i>ANNEXE V :</i>	Calculs d'incertitude et erreur systématique	239
<i>ANNEXE VI :</i>	Caractérisation du flux gazeux	243
<i>ANNEXE VII :</i>	Diffusion des oxydants dans un flux d'azote	245
<i>ANNEXE VIII :</i>	Calcul du taux de recouvrement des particules par les pesticides et les oxydants	251
<i>ANNEXE IX :</i>	Cinétique du pseudo-premier ordre	255
<i>ANNEXE X :</i>	Constantes de vitesse moyennes calculées	257
<i>ANNEXE XI :</i>	Calcul des concentrations pour les mesures par PTR-MS	259

ANNEXE I

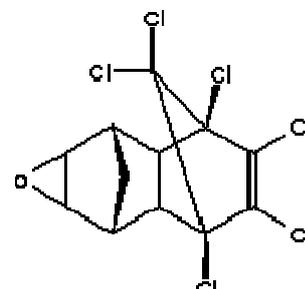
Formules semi-développées des substances actives citées dans la partie 1

1) Convention de Stockholm et Protocole d'Aarhus

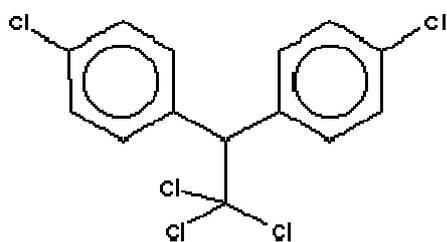
Aldrine



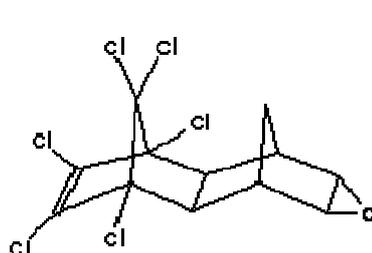
Chlordane



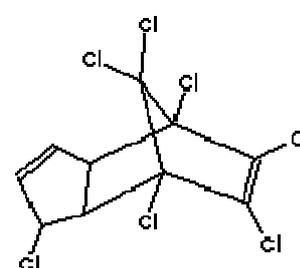
Dieldrine



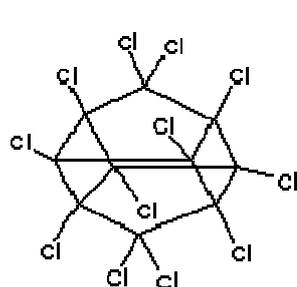
DDT



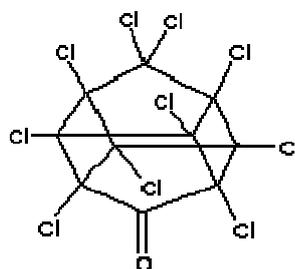
Endrine



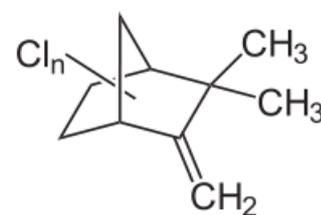
Heptachlore



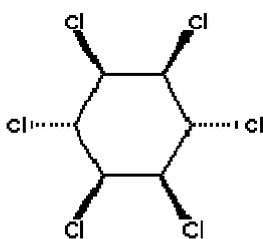
Mirex



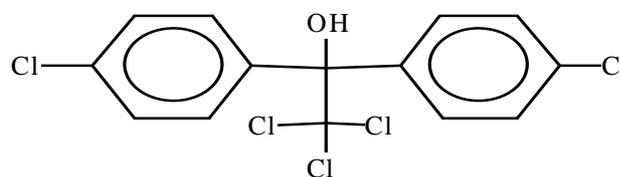
Chlordécone



Toxaphène

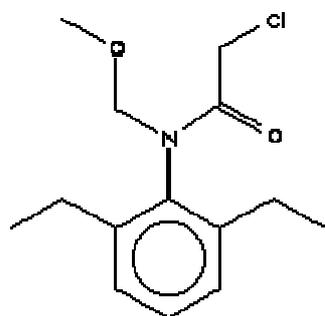


Lindane

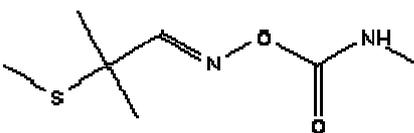


Dicofol

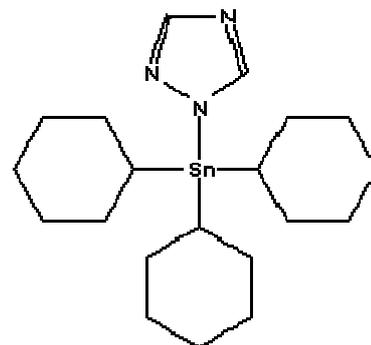
2) Les 30 substances actives de produits phytopharmaceutiques visées par le plan Ecophyto 2018



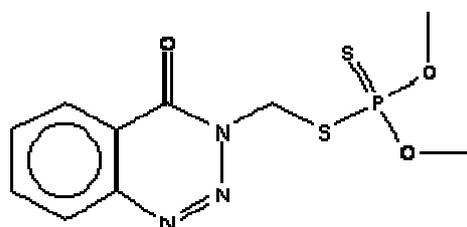
Alachlore



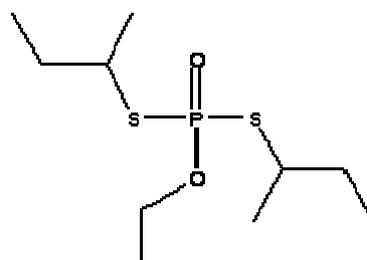
Aldicarbe



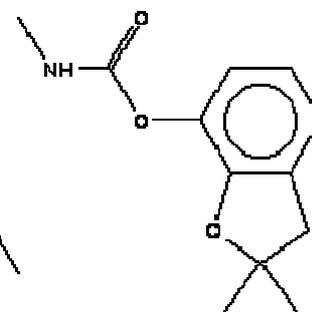
Azocyclotin



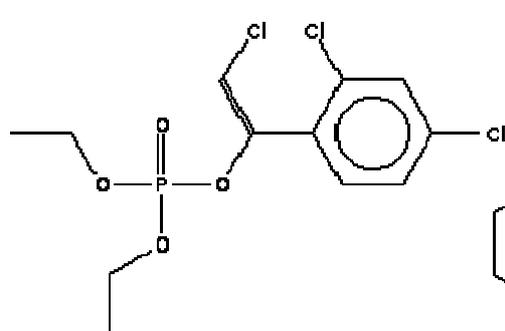
Azinphos-méthyl



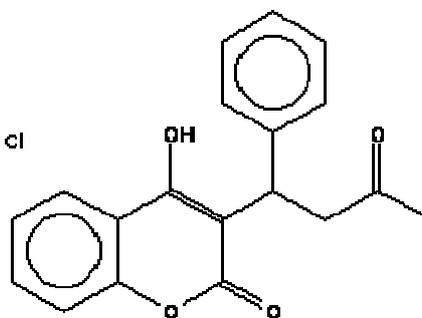
Cadusaphos



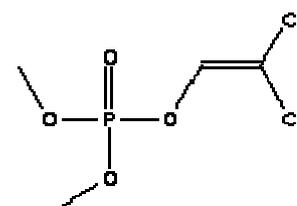
Carbofuran



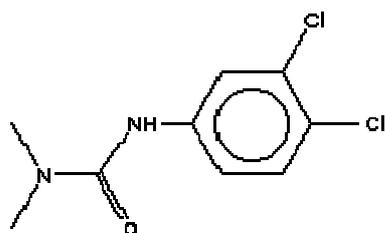
Chlorfenvinphos



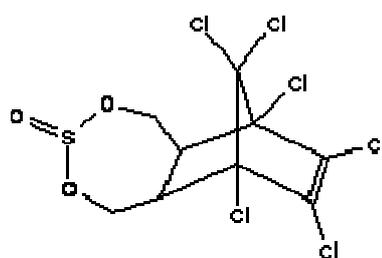
Coumafen



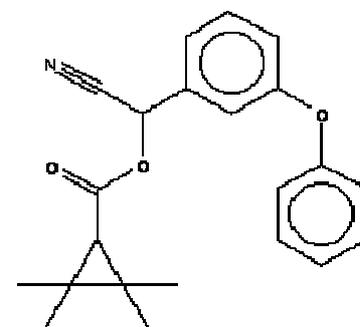
Dichlorvos



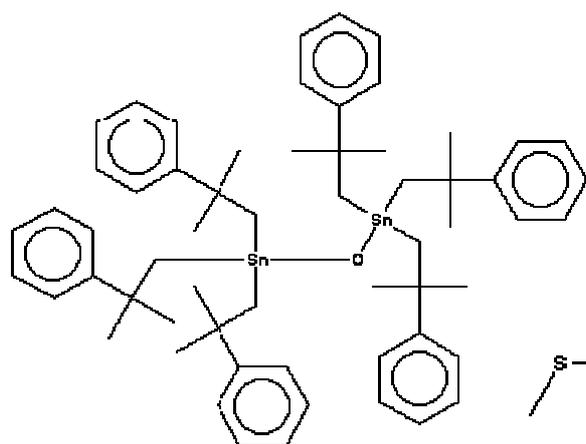
Diuron



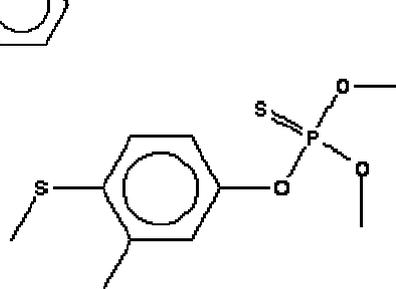
Endosulfan



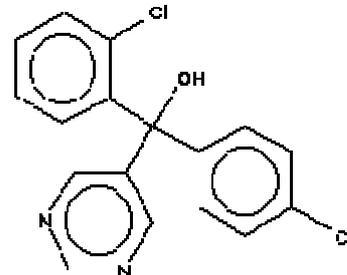
Fenpropathrine



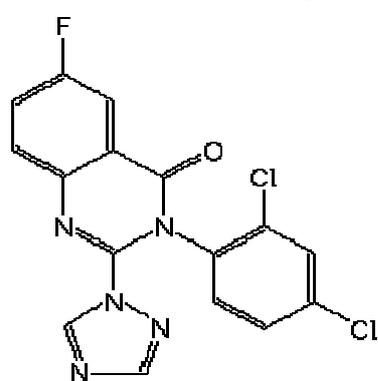
Fenbutatin oxyde



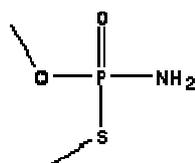
Fenthion



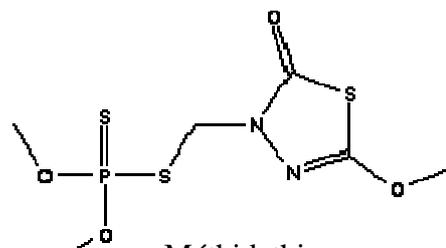
Fenarimol



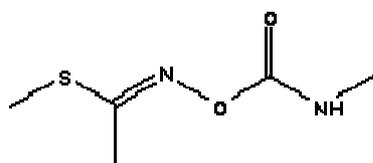
Fluquinconazole



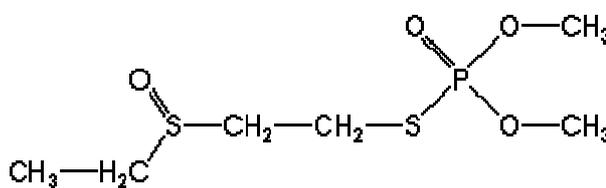
Methamidophos



Méthidathion



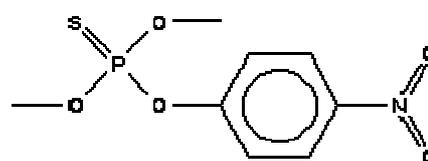
Methomyl



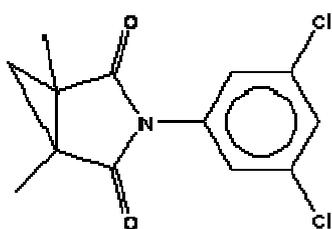
Oxydemeton-méthyl



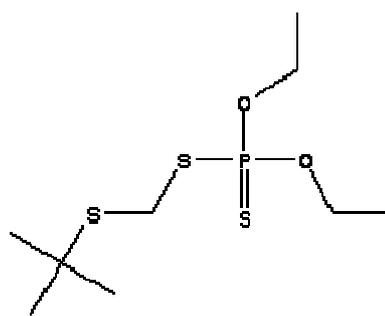
Paraquat



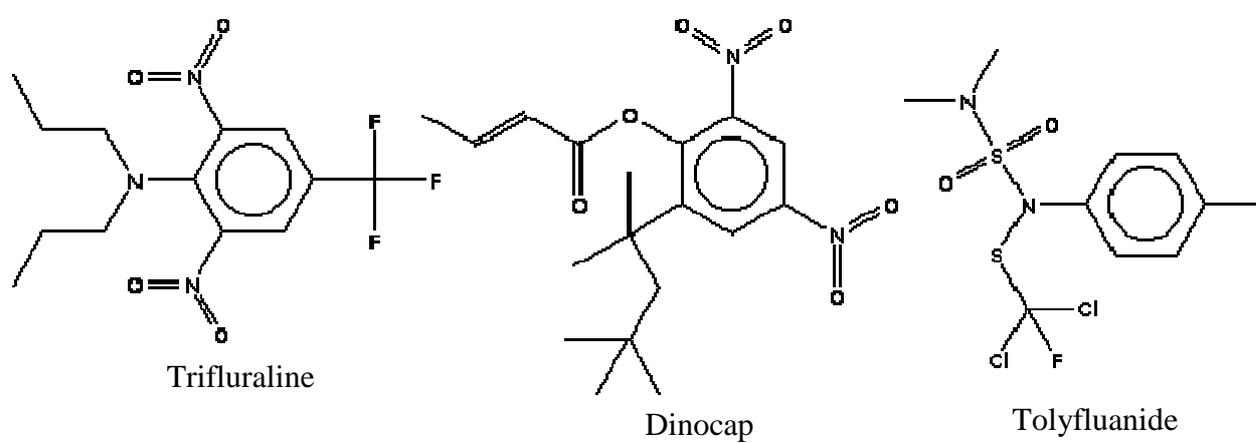
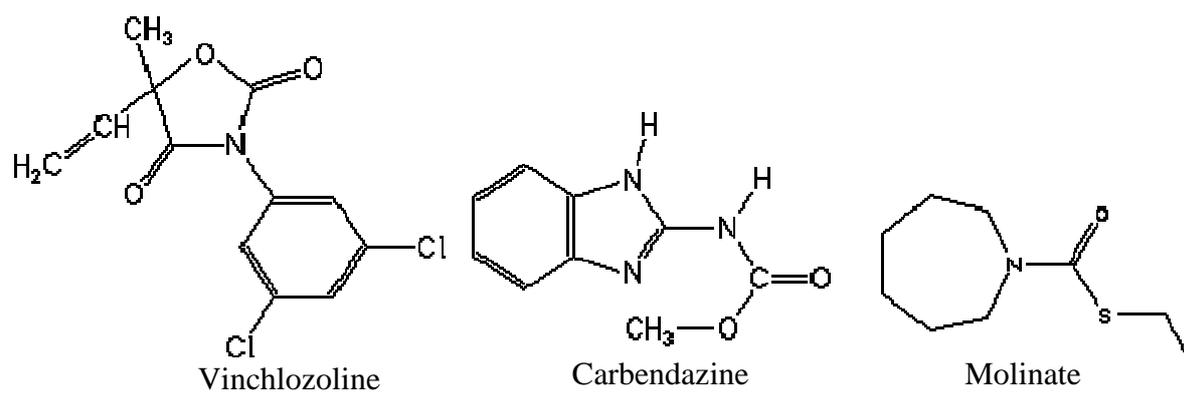
Parathion-méthyl



Procymidone



Terbufos



ANNEXE II

Erosion éolienne

Les pesticides peuvent gagner l'atmosphère suite au phénomène d'érosion des sols.

☞ La saltation : Ce mouvement initial des particules du sol, généralement de diamètres compris entre 60 et 2000 μm , est une série de sauts [Delmas, 2005]¹. Peu de particules atteignent une altitude supérieure à 1 m et environ 90% d'entre elles font des sauts inférieurs à 30 cm. Elles peuvent parcourir horizontalement quelques centaines de mètres pour venir se déposer à proximité des sources [Sauret, 2002]².

☞ La reptation en surface : Trop lourdes, les particules les plus grosses (diamètre > 2000 μm) ne sont généralement pas mises en suspension dans l'air [Delmas, 2005]¹. Toutefois, elles peuvent rouler ou glisser à la surface du sol sous le vent et se dissocier en particules plus fines par collision. Leur mouvement est déclenché par l'impact des particules en saltation plutôt que par l'action du vent.

☞ La suspension : Les particules les plus fines (< 60 μm) qui parviennent dans la couche turbulente (grâce au vent ou l'impact de la saltation), peuvent être soulevées à de grandes hauteurs par les courants d'air ascendants [Delmas, 2005]¹. Les substances actives associées à des particules fines (< 20 μm) ont des temps de vie de l'ordre de la semaine et peuvent alors parcourir plusieurs centaines de kilomètres [Alfaro et al., 2004]³.

Certains facteurs peuvent limiter l'érosion éolienne comme la présence de haies agissant comme brise-vent, l'arrosage des surfaces cultivées donnant de la cohésion aux particules de sol [Feigenbrugel, 2005]⁴, l'enfouissement de granulés, de micro-granulés ou de semences traitées.

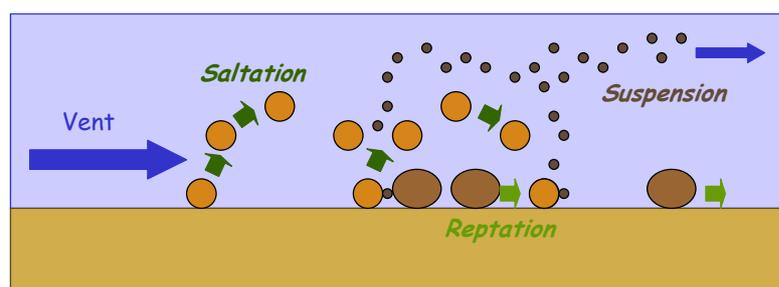


Figure 1 : Transfert des particules du sol vers l'atmosphère

¹ Delmas R., Mégie G., Peuch V.H., 2005. Physique et chimie de l'atmosphère. Edition Belin.

² Sauret N., 2002. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les trois phases atmosphériques : Incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.

³ Alfaro S.C., Rajot J.L., Nickling W., 2004. Estimation of PM20 emissions by wind erosion: main sources of uncertainties. J. Geomorphology, 59, 63-74.

⁴ Feigenbrugel V., 2005. Devenir atmosphérique des pesticides : distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.

ANNEXE III

Particules atmosphériques

Les aérosols atmosphériques constituent des milieux particulièrement complexes et en constante évolution.

1. Impacts

La présence de particules dans l'atmosphère engendre des impacts divers qui interviennent aussi bien au niveau local qu'au niveau planétaire selon les processus physiques et chimiques impliqués.

1.1 Impact radiatifs des aérosols

La dégradation de la visibilité de l'atmosphère est sans doute le signe de la pollution liée aux particules que nous percevons le plus directement. La visibilité atmosphérique est définie par le contraste entre un objet-source et la lumière de fond atmosphérique [Finlayson-Pitts et Pitts, 1986 ; Delmas et al., 2005]. Les particules exposées à un rayonnement visible produisent une atténuation de la visibilité à la fois par la diffusion multidirectionnelle et par absorption de ce rayonnement [Seinfeld and Pandis, 1998]. Ce phénomène est observé dans la plupart des grandes agglomérations du globe comme dans la ville de Guangzhou (Chine) où la visibilité est réduite à moins de 2 km (au lieu des 50 km possibles) en présence de fortes concentrations en particules ($>120 \mu\text{m.m}^{-3}$) [Deng et al., 2008].

Par ailleurs, la présence d'aérosol dans l'atmosphère a des conséquences plus générales sur le climat. Ces impacts, direct et indirect, semblent aboutir globalement à un refroidissement, mais l'estimation de ce forçage radiatif est encore pourvue d'importantes incertitudes.

☉ Effet direct

La présence d'aérosols (d'origine naturelle ou anthropique) dans la troposphère influe fortement sur le bilan radiatif terrestre et par conséquent sur le climat. Le forçage radiatif (négatif ou positif) induit par les aérosols est défini comme la perturbation du rayonnement par les particules émises ou formées par les activités humaines [Delmas et al., 2005 ; Yu et al., 2006]. Les aérosols diffusent et absorbent le rayonnement visible solaire et, dans une moindre

mesure, le rayonnement infrarouge tellurique [Yu et al., 2006]. D'une part, l'effet de diffusion (aussi appelé « whitehouse effect ») de certains aérosols (ions sulfates, carbone organique) contribue à renvoyer une partie du rayonnement incident vers l'espace [Schwartz, 1996 ; Seinfeld and Pandis, 1998]. Ceci conduit à une modification de l'albédo traduit par un refroidissement local voire régional de la surface. Ce forçage radiatif négatif direct est estimé en moyenne globale entre -0,1 et -0,9 W.m⁻² avec une contribution de -0,40 W.m⁻² pour les sulfates (notamment dérivés de l'oxydation du SO₂) [Delmas et al., 2005 ; GIEC, 2007]. D'autres particules (les carbone-suies, certains composés organiques de surface et métaux présents dans les particules minérales) participent au réchauffement climatique (forçage radiatif positif) en absorbant les rayonnements visibles [Malm et al, 1996 ; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]. Enfin, certains aérosols contenant des carbone-suies et des composés inorganiques (sulfate, nitrate, ammonium, acétate, oxalate) sont capables d'absorber le rayonnement infrarouge tellurique comme le font les gaz à effet de serre (GES) [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Derimian et al., 2008].

☉ **Effet indirect**

Cet effet sur le climat est lié à l'influence des aérosols sur la couverture nuageuse. En effet, les aérosols servent de noyaux de condensation pour les gouttelettes d'eau nuageuses [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]. Leur concentration, leur taille et leur composition contribuent à contrôler les propriétés des nuages et les processus microphysiques conduisant à la formation de pluie [Myhre et al., 2007]. Cet effet indirect fait plus précisément référence à deux processus distincts [Delmas et al., 2005 ; Fellous et Gauthier, 2007]:

- le premier est directement lié au fait que les aérosols agissent comme des noyaux de condensation. Pour une même quantité d'eau liquide, la taille des gouttelettes nuageuses formées diminue si la concentration en particules augmente (par exemple en milieu pollué) [Twomey, 1974]. Puisqu'une plus grande surface d'eau liquide est disponible, le pouvoir réfléchissant du nuage est augmenté, ce qui induit un refroidissement local [Wang et al., 2008].
- Le second est lié au fait que la petite taille des gouttelettes nuageuses ainsi formées ralentit leur grossissement. Les précipitations sont alors retardées voire empêchées [Myhre et al., 2007]. Cela contribue à augmenter le contenu en eau liquide du nuage, son étendue et sa durée de vie [Wang et al., 2008]. Cet effet a un pouvoir refroidissant ou réchauffant selon l'altitude des nuages [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000].

☉ Effet semi-direct des aérosols sur le climat

Le pouvoir absorbant des aérosols entraîne le réchauffement de la troposphère et donc la modification du profil vertical des températures. Par conséquent, il y a un impact semi-direct sur les conditions de formation des nuages qui peut conduire à leur disparition ou à une réduction de leur couverture [Yu et al., 2006 ; Myhre et al., 2007].

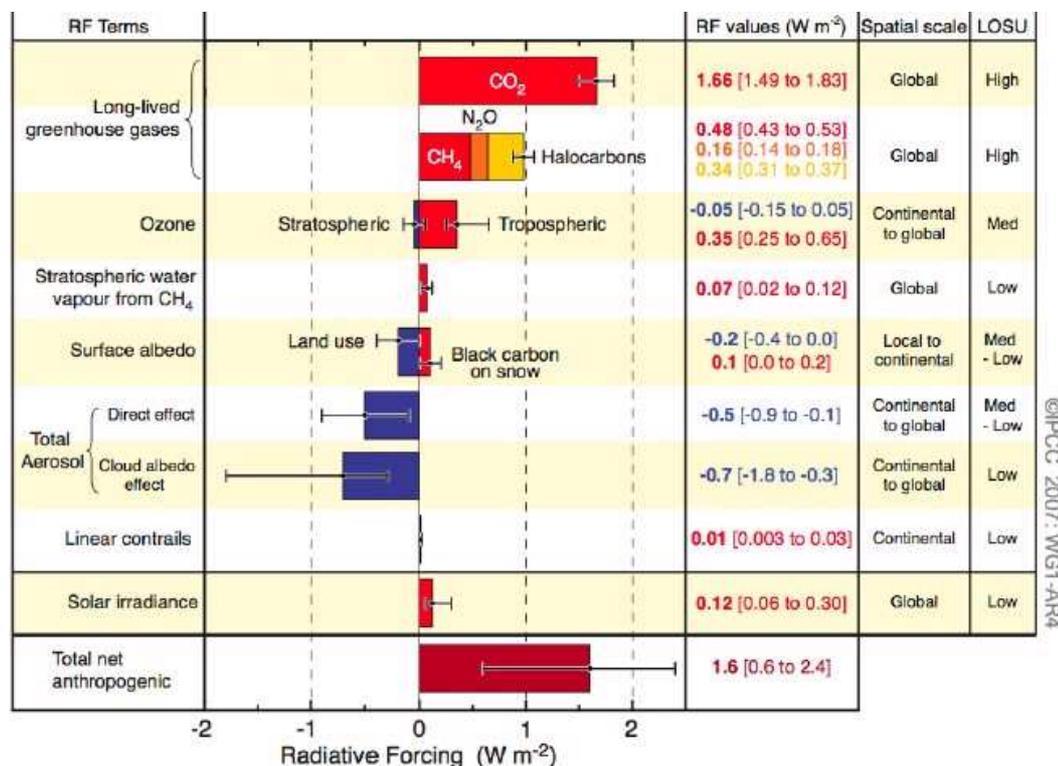


Figure 1 : Forçage radiatif des gaz et particules atmosphériques [GIEC, 2007]

Le forçage radiatif des effets indirect et semi-direct est estimé, avec une grande incertitude, entre $-0,3$ et $-1,8 W.m^{-2}$ (Fig. 1) [GIEC, 2007]. Globalement, les incertitudes sur l'impact climatique des aérosols (direct et indirect), lié en partie à la mauvaise connaissance de leur composition chimique, sont beaucoup plus prononcées que celles concernant les gaz à effet de serre (GES). Elles constituent donc l'une des principales sources d'erreur sur la prévision des changements climatiques [GIEC, 2007 ; Wang et al., 2008]. Néanmoins, notons qu'il y a une différence fondamentale entre les aérosols et les GES : ils opèrent tous deux sur des échelles de temps très différents. Avec un temps de vie des aérosols de l'ordre de la semaine, leur impact sur le climat a donc un caractère très régional (sauf dans le cas d'éruptions volcaniques puissantes) et qui disparaîtrait rapidement si les émissions étaient brusquement arrêtées (hors prise en compte des aérosols organiques secondaires formés in situ dans l'atmosphère). Les GES, qui détiennent de longue durée de vie (des décennies voire des siècles), ont un impact sur le climat à caractère global et plus persistant [Seinfeld and

Pandis, 1998 ; Fellous et Gauthier, 2007]. De plus, alors que le forçage radiatif des GES se déroule en continu (nuit et jour), celui des aérosols est beaucoup plus prononcé le jour car il est principalement lié au rayonnement solaire [Seinfeld and Pandis, 1998].

1.2 Impact sanitaire

Plusieurs études épidémiologiques ont mis en évidence un lien entre le niveau de particules dans l'atmosphère et des atteintes au système respiratoire (cancers, maladies cardiovasculaires et respiratoires) [Pope and Dockery, 2006 ; WHO, 2006]. Les effets des particules sur la santé sont liés à leurs caractéristiques physico-chimiques et à la quantité inhalée (exposition longues à d'importantes concentrations) :

☞ **La taille** : Plus les particules sont fines, plus elles peuvent pénétrer profondément dans le système respiratoire [Pope and Dockery, 2006]. Les particules très fines (diamètre < 2,5 µm) aussi appelées PM_{2,5} peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires, causant ainsi des dommages aux fonctions respiratoires [Dockery et al., 1993].

☞ **La forme** : Elle participe à la nocivité des particules comme l'amiante, composé essentiellement de tétraèdres de silicates (SiO₄) non toxiques agencés en faisceaux de fibrilles. Plus ces fibres sont longues et fines, plus l'organisme a des difficultés à les éliminer, et plus elles deviennent dangereuses [INRS, 2007].

☞ **La composition chimique** : La nature chimique des espèces formant les particules primaires ou de celles qui leur sont associées après émission, influence grandement l'effet que cet ensemble peut produire sur la santé [Salvi et al, 1999 ; Pope and Dockery, 2006]. Ces composés (acides, pesticides, dioxines, métaux, HAP...), notamment associés aux PM_{2,5}, peuvent avoir des caractères toxiques, cancérigènes ou mutagènes qui contribuent de façon importante au caractère néfaste de ces particules [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]. Ces composés peuvent passer la barrière sanguine et induire des effets négatifs sur d'autres organes [Salvi, 2007].

Les aérosols ont également un impact sur la faune et la flore. En effet, en se déposant sur leurs feuilles, ils peuvent réduire l'activité photosynthétique des plantes [Grantz et al., 2003]. Les effets peuvent aussi être indirects, les particules peuvent interférer dans le cycle des nutriments du sol nécessaire à la croissance des plantes ou encore à la survie des microorganismes de la rhizosphère. Par ailleurs, elles peuvent être des vecteurs de substances chimiques potentiellement toxiques comme les pesticides. Par ce biais, ces substances peuvent intégrer d'autres sphères de l'environnement.

En réponse aux effets néfastes des particules atmosphériques, des valeurs limites d'exposition ont été définies par l'Union Européenne pour les PM₁₀ (diamètre $\leq 10 \mu\text{m}$) [Directive 1999/30/CE du 22 avril 1999]. Pourtant, ce sont les particules les plus fines (PM_{2,5}) qui sont les principales incriminées dans les impacts sanitaires et écologiques. Suite au Grenelle de l'Environnement, un « plan particules » a été proposé le 30 juin 2008. Pour les PM 2,5, l'objectif retenu est une valeur cible de $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2010, obligatoire en 2015. A terme, l'idée est de se conformer au $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ préconisés par l'OMS (Organisation mondiale de la santé).

2. Origines et sources d'émission

On distingue habituellement deux catégories d'aérosols : les aérosols primaires qui sont émis directement et les aérosols secondaires produits par la conversion d'un gaz en particule [Fuzzi et al., 2006].

2.1 Sources des aérosols primaires

Les aérosols primaires sont des particules de taille variable (0,1 à quelques dizaines de μm) émises directement sous forme solide au niveau de la surface terrestre. Leur composition chimique reflète celle de la source dont ils sont issus [Delmas et al., 2005]. Cette dernière peut être naturelle ou anthropique.

Sources naturelles :

Elles représentent plus de 90% du flux total d'émission de particules dans la troposphère [Delmas et al., 2005]. Ces aérosols primaires sont produits soit par des sources de combustion, soit mécaniquement par friction du vent sur la surface terrestre ou océanique [Fellous et Gauthier, 2007]. Les déserts secs et les océans sont responsables des plus importantes émissions en masse de particules primaires dans l'atmosphère.

☉ **Poussières minérales** : Elles sont principalement générées par érosion éolienne des sols des régions arides présentant une hauteur de précipitation annuelle inférieure à 200-250 mm [Prospero et al., 2002]. Ceci est le cas des principaux déserts secs de la planète : Sahara, déserts d'Asie de l'Est ou encore d'Arabie Saoudite [Delmas et al., 2005]. Ces poussières, notamment émises lors de tempêtes de sables, peuvent subir un transport longue distance. Par

exemple, les particules minérales émises en Asie contribuent pour une large part aux poussières retrouvées en Amérique du Nord-Ouest. Celles émises en Afrique peuvent traverser l'Atlantique ou encore atteindre les régions méditerranéennes [Chin et al., 2007].

☞ Particules marines : Elles sont émises par un phénomène de « pétilllement » (bubbling) de l'eau de mer ou des océans. Sous l'action du vent, la crête des vagues se brise entraînant dans l'eau des bulles d'air qui, en éclatant ensuite à la surface, projettent des micro-gouttelettes d'eau de mer. Après évaporation de l'eau, se forment des aérosols marins constitués de sels (Na^+ , Cl^- ...) et de sulfates [O'Dowd et al., 1997 ; Delmas et al., 2005 ; Fellous et Gauthier, 2007]. Parallèlement, les particules marines proviennent également des émissions de diméthylsulfide (DMS) et diméthylsulfoxyde par les phytoplanctons [Harada et al., 2008].

☞ Contribution terrigènes : De même que pour les particules désertiques, l'action mécanique de l'eau, du gel ou du vent sur les roches ou les sols dépourvus de végétation génère des aérosols terrigènes. Ces particules peuvent contenir des composés organiques (débris de plantes, pesticides...) [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Delmas et al., 2005].

☞ Volcans : Les éruptions volcaniques injectent dans l'atmosphère des aérosols constitués de métaux et d'ions sulfates [Mather et al., 2006] qui ont généralement un effet significatif local. Mais ces aérosols peuvent occasionnellement se retrouver dans la stratosphère en raison de la force de propulsion verticale des volcans. Ces aérosols peuvent provoquer un refroidissement épisodique additionnel à la surface pendant plusieurs années parallèlement à une augmentation de la température dans la stratosphère [Robock, 2000 ; GIEC, 2007]. Les éruptions violentes comme celle du Pinatubo aux Philippines (1991) ont provoqué des altérations sensibles du bilan radiatif régional et global. Les figure 2a et 2b montrent des éruptions du volcan Oldoinyo Lengai (Tanzanie) en février 2008 dont les cendres sont principalement constituées de silicates et carbonates [Vaughan et al., 2008].

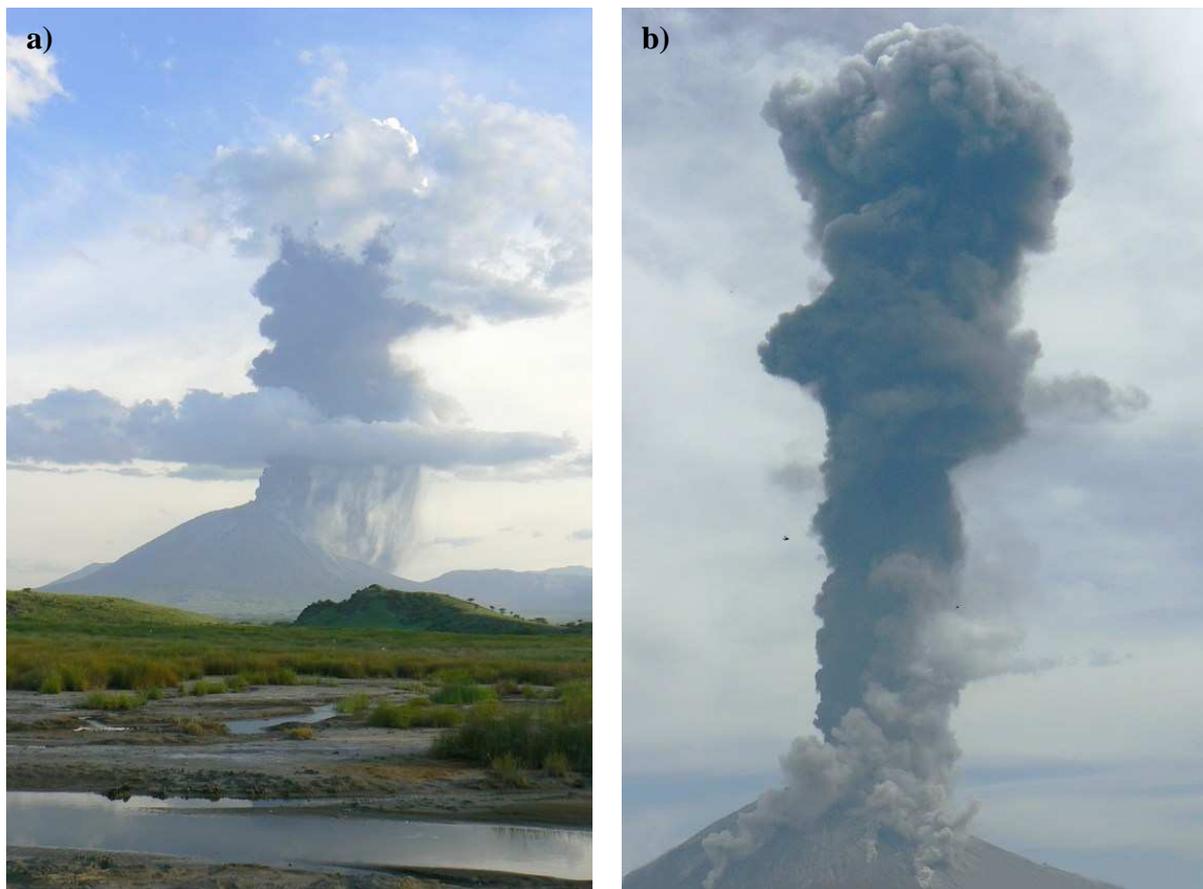


Figure 2 : Eruptions du volcan Oldoinyo Lengai (Tanzanie), culminant à 2778 m d'altitude, les **a)** 22 et **b)** 23 février 2008

Photo : Pflieger M.

☞ Combustion naturelle de biomasse : Il s'agit des feux de forêt ou de savanes initiés naturellement. Cependant, le rythme de ces feux semble s'accélérer à cause des interventions humaines [Simoneit, 2002].

☞ Contribution biogénique : Les particules émises par les organismes vivants sont appelées particules biogéniques. Elles proviennent du couvert végétal comme les pollens, les débris de végétaux ou encore les cires vasculaires (émises par abrasion du vent sur le feuillage) [Pio et al., 2001 ; Oliveira et al., 2007 ; Sanchez-Ochoa et al., 2007]. Elles peuvent aussi avoir une origine microbienne (bactéries, virus...) souvent associée à des particules de diamètre supérieur à 10 μm , mais cette source est encore mal connue [Pio et al., 2001 ; Oliveira et al., 2007]. Les résultats de Prospero et al. (2005) suggèrent que les régions arides peuvent être une source importante du transport longue distance de micro-organismes viables, ce transport étant particulièrement sensible à la variabilité du climat. On retrouve aussi des micro-organismes dans l'eau des gouttelettes nuageuses [Amato et al., 2007].

Sources anthropiques :

Bien que ces sources ne contribuent qu'à 10% du flux total d'émissions de particules primaires, elles génèrent l'essentiel des aérosols fins (les PM_{2,5}). Plus précisément, 70% à 90% de la concentration atmosphérique de certains métaux lourds, du soufre particulaire et de certains composés organiques sont aujourd'hui directement liés aux émissions anthropiques [Delmas et al., 2005]. Autrement dit, les activités humaines émettent chaque année dans l'atmosphère 4 à 5 fois plus de ces éléments que ne le fait l'ensemble des sources naturelles. Les principales sources de particules primaires d'origine anthropique sont :

☞ Les transports : Les transports routiers mais aussi aériens et maritimes sont responsables d'une grande part des émissions particulaires liées aux activités humaines, notamment par la combustion des carburants fossiles [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Kim et Hopke, 2004 ; Cao et al., 2005 ; Zielinska, 2005 ; Fuzzi, 2006 ; GIEC, 2007]. Mais ils génèrent également des particules résultant entre autre de l'usure des pneumatiques et du revêtement des routes ou encore de la remise en suspension des particules déposées sur la chaussée par le passage des véhicules [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Delmas et al., 2005 ; GIEC, 2007 ; Han et al., 2007 ; Kim et Hopke, 2007].

☞ La combustion de biomasse : Leur importance est plus grande que celle des combustions de biomasse naturelle. Les feux de forêt d'origine humaine sont principalement localisés dans les régions équatoriales [Kanakidou et al., 2005 ; GIEC, 2007]. Le chauffage individuel et les combustions engendrées par l'alimentation sont également des sources très importantes de particules qui ne peuvent être négligées devant les contributions liées aux transports [Seinfeld and Pandis, 1998 ; He et al., 2004 ; Cao et al., 2005]. L'exploitation agricole et la déforestation impliquent aussi la combustion de biomasse de façon intensive [Kanakidou et al., 2005].

☞ Les industries : Il s'agit évidemment de la combustion de carburants fossiles (production d'énergie...) et aussi de l'incinération des déchets [Kim et Hopke, 2004]. Les industries sont également responsables de l'émission de particules minérales et de métaux par la sidérurgie, la cimenterie, l'exploitation minière ou encore la construction de bâtiment [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Kim et Hopke, 2007].

Globalement, les émissions anthropiques et biogéniques ont beaucoup évolué depuis l'aire préindustrielle notamment à cause de l'augmentation des activités agricoles et industrielles [Fuzzi et al., 2006].

2.2 Sources des aérosols secondaires

Les aérosols secondaires sont formés in situ dans l'atmosphère à partir de composés gazeux ou par évaporation des nuages. Les particules nouvellement formés ou préexistantes peuvent subir par la suite des transformations, regroupées sous le terme de vieillissement.

Formation

La formation d'aérosols secondaires est habituellement décrite suivant trois processus distincts : la nucléation, la condensation et la coagulation (Fig. 3) [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Delmas et al., 2005].

☞ La nucléation

Cette première étape conduit à la formation de particules embryonnaires de très petites tailles (de l'ordre du nm) par transformation d'une phase x donnée (par exemple, une phase gazeuse) vers une autre phase y (par exemple, une phase particulaire) [Delmas et al., 2005]. On distingue [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Delmas et al., 2005] :

- La nucléation homogène : Elle fait intervenir des molécules gazeuses en absence de support étranger (liquide ou solide). Elle implique soit une seule espèce gazeuse (homo-moléculaire) ou plusieurs espèces gazeuses (hétéro-moléculaire). Elle se produit lors d'une sursaturation de la phase gazeuse [Seinfeld and Pandis, 1998].
- La nucléation hétérogène : Il s'agit de la nucléation d'une (ou plusieurs) espèce(s) gazeuse(s) favorisée par la présence d'un support liquide ou solide [Seinfeld and Pandis, 1998]. En règle générale, ce support est constitué de particules déjà existantes dans l'atmosphère. Les gaz mis en jeu sont essentiellement des SVOC (composés organiques semi-volatils) possédant donc une faible pression de vapeur. La nucléation hétérogène ne permet pas la formation de nouvelles particules, mais contribue à la modification de particules existantes.

Notons que ce sont majoritairement dans les atmosphères peu chargées en particules préexistantes (par rapport à la quantité de gaz condensables) que la nucléation de nouvelles particules à lieu [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Delmas et al., 2005]. Toutefois, des épisodes de formation de nouvelles particules sont parfois observées en atmosphère urbaine.

Les processus de nucléation majeurs de l'atmosphère sont : la nucléation binaire entre l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'eau, la nucléation ternaire entre H_2SO_4 , l'eau et l'ammoniac ainsi que la nucléation induite par des ions [Curtis, 2006 ; Enghoff and Svensmark, 2008]. Mais, de nombreuses autres voies existent. Par exemple, l'oxydation par les radicaux OH de

certaines pesticides (hymexadol et chlorpyrifos-methyl) en phase gazeuse génère un rendement significatif d'aérosols [Borras et al., 2008]. Un autre exemple connu est l'oxydation du DMS, émis par le phytoplancton marin, qui contribue à la formation d'aérosols sulfatés [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Harada et al., 2008]. Dans un deuxième temps, les particules préexistantes et celles nouvellement formées sont soumises aux processus de condensation et de coagulation des particules.

☞ La coagulation

La coagulation est l'un des principaux processus dynamiques agissant sur le comportement d'une population de particules. Il s'agit de la formation d'une nouvelle particule suite à la collision et l'adhésion de deux (ou plusieurs) particules (Cf. Fig. 4). Ceci entraîne à la fois une diminution du nombre et un grossissement de la taille moyenne des aérosols [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Delmas et al., 2005]. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la coagulation : dynamiques (turbulence), cinématiques (action de champs de forces extérieurs) et thermiques. Ce dernier phénomène consiste en la collision de particules engendrées par des mouvements browniens qui induisent le transport des particules des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées [Seinfeld and Pandis, 1998]. L'efficacité de collision est en général considérée égale à l'unité pour des particules inférieures à 100 nm [Delmas et al., 2005]. La coagulation a lieu principalement lorsque la concentration de particules est élevée et les particules de petites tailles (quelques dizaines de nanomètres).

☞ La condensation

Le processus de coagulation est en général accompagné d'un processus de condensation de gaz à la surface des particules similaire à la nucléation hétérogène. Toutefois, il semble que les gaz impliqués dans la condensation sont différents de ceux intervenant dans la nucléation, du moins cela a été observé dans les conditions des forêts boréales [Kulmala et al., 2004]. C'est un phénomène qui dépend essentiellement du diamètre des particules, du coefficient de diffusion du composé gazeux et de sa pression partielle à la surface des particules [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Delmas et al., 2005]. De même que la coagulation, la condensation contribue au grossissement d'une population de particules (nouvellement formées ou préexistantes) dans l'atmosphère, mais inversement, n'est pas accompagnée d'une diminution du nombre [Seinfeld and Pandis, 1998].

Ces processus de grossissement (condensation et coagulation) aboutissent dans un premier temps à de très petites particules : les noyaux d'Aitken (10^{-4} à 10^{-2} μm). Ces noyaux conduisent ensuite à des particules dont le diamètre moyen est compris entre 0,1 et 1 μm et

dont la masse reste suffisamment faible pour qu'elles puissent rester en suspension dans l'atmosphère, car leur vitesse de sédimentation est faible.

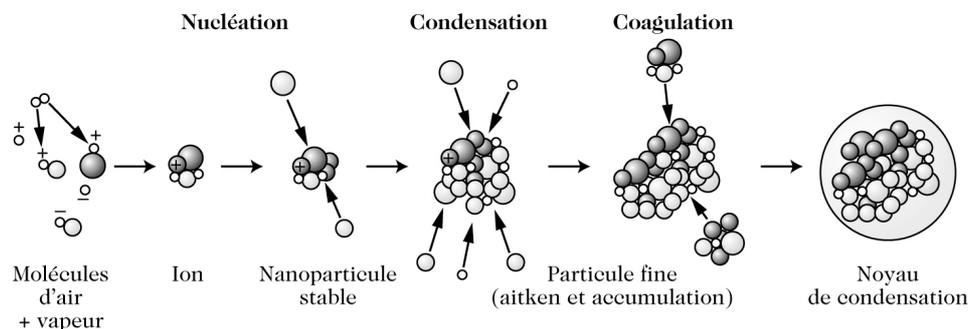


Figure 3 : Cycle de vie des particules atmosphériques

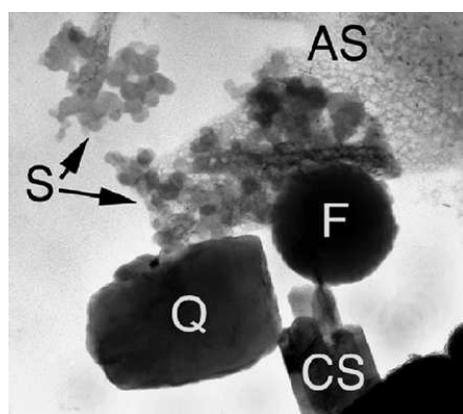


Figure 4 : Coagulation de particules de différentes origines et constituées de suies (S), de cendre (F), de quartz (Q), de cristaux de sulfate de calcium (CS) et de sulfate d'ammonium (AS) [Kojima et al., 2006].

Vieillessement

De nombreux composés organiques ont une pression vapeur intermédiaire qui fait qu'ils existent naturellement dans l'atmosphère à la fois en phases gazeuse et associés à des particules. Ces substances sont communément appelées composés organiques semi-volatils (SVOC) qui comprend, entre autre, un certain nombre de HAP ou encore de pesticides comme les organochlorés [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Rudich, 2003 ; Fuzzi et al., 2006]. Les produits d'oxydation des composés organiques volatils gazeux (essentiellement biogéniques) formés dans l'atmosphère viennent, pour la plupart, compléter cette famille de SVOC. Tous ces composés participent à l'évolution des aérosols.

Ainsi, la composition chimique des particules primaires ou secondaires est soumise, d'une part, à des cycles d'adsorption / revolatilisation de ces SVOC à leur surface [Fuzzi et

al., 2006]. Lors de leur adsorption, même temporaire, ces composés peuvent réagir avec les constituants de la particule (réactions multiphasiques) ou avec des réactifs (OH, O₃, NO₃...) de la phase gazeuse (réactions hétérogènes en surface) [Fuzzi et al., 2006]. D'autre part, les réactifs gazeux participent également à l'altération des aérosols en réagissant directement avec leur surface [Usher et al. ; 2003]. Ainsi, l'ozone est capable, à la fois, d'altérer les surfaces et d'oxyder les SVOC qui y sont présents [Alebic-Jurevic et al., 2000 ; Rudich, 2003 ; Usher et al., 2003]. Des réactions de nitration, d'hydrolyse, de photolyse ou de polymérisation peuvent également avoir lieu [Fuzzi et al., 2006]. Les produits des différentes réactions énumérées peuvent rester adsorbés sur la particule ou rejoindre la phase gazeuse. Par ailleurs, la réaction des composés organiques de surface, notamment leur oxydation, peut entraîner une modification des propriétés superficielles de la particule la rendant plus hygroscopique et favorisant ainsi ses capacités de condensation pour les gouttelettes nuageuses [Kotzich et al., 1997]. Enfin, les interactions avec les ions inorganiques, la vapeur d'eau et les gouttelettes de nuages influence la structure physique des particules (forme, porosité...) [Mikhailov et al., 2004]. En effet, la réactivité en phase aqueuse peut aussi être considérée comme un vieillissement de l'aérosol. Mais ces particularités en font généralement une catégorie à part dans le cycle de vie atmosphérique de l'aérosol et ne sera donc pas abordée dans ce chapitre.

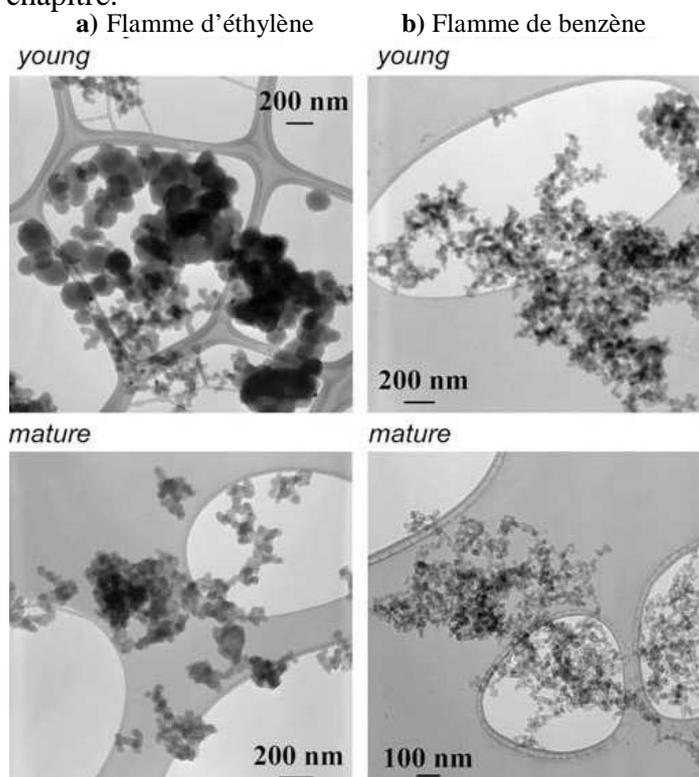


Figure 5 : Images obtenues par TEM (Transmission Electron Microscopy) de particules de suies jeunes et matures provenant **a)** d'une flamme d'éthylène et **b)** d'une flamme de benzène.

La figure 5 illustre un vieillissement de particules. Les images (par TEM, Transmission Electron Microscopy) de gauche présentent des suies provenant d'une flamme d'éthylène et celles de droites des suies d'une flamme de benzène [Aflè et al., 2009]. Dans les deux cas, on peut voir l'évolution de l'agrégat de particules de suies entre l'état jeune et mature. Cette étude a montré une relation entre la nanostructure des suies et les propriétés de la particule primaire interne. Le vieillissement de ces suies diffère selon ces caractéristiques. Par exemple, les suies de benzène sont plus résistantes à l'oxydation que les suies d'éthylène.

3. Taille et autres propriétés granulométriques

La taille des aérosols atmosphériques (quelques nm à une centaine de μm) varie considérablement en fonction de leurs sources et des transformations physico-chimiques qu'ils subissent dans l'air [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]. Par conséquent, la connaissance de la granulométrie d'une population de particules est une information importante pour déterminer l'origine des particules (primaires et secondaires). Les aérosols peuvent être classés en trois catégories selon leur granulométrie, elle-même fortement liée à leur mode de formation [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000] :

☞ **Les particules ultra-fines**, aussi appelées particules de nucléation ou noyaux d'Aitken (diamètre < 80 nm), sont issues de la conversion gaz-solide, c'est à dire de la nucléation d'espèces gazeuses de faibles pressions de vapeur saturante (nucléation homogène) [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986]. Le temps de vie de cette catégorie de particules est très court (quelques minutes), car celles-ci vont être rapidement soumises aux phénomènes de grossissement de particule [Delmas et al., 2005]. Le nombre de particules par classe granulométrique est maximal pour les particules ultra-fines [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000].

☞ **Les particules fines** comprennent les particules d'accumulation (80 nm $<$ diamètre $<$ $2,5$ μm) qui résultent de la coagulation de particules ultra-fines entre elles et avec d'autres particules fines ou de la condensation sur des particules fines d'espèces gazeuses [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986 ; Seinfeld and Pandis, 1998,]. Les particules primaires les plus fines, émises par des actions mécaniques, complètent cette granulométrie. Ces particules peuvent demeurer dans l'atmosphère pendant plusieurs jours voire plusieurs semaines car elles sont peu concernées par les mécanismes d'élimination comme la sédimentation [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986].

☞ **Les grosses particules** (diamètre $>$ $2,5$ μm) sont formées lors de processus mécaniques principalement naturels (particules primaires naturelles) [Seinfeld and Pandis, 1998]. Ainsi, le

diamètre des particules marines est centré autour de 1 à 4 μm [O'Dowd et al., 1997] et celui des particules désertiques autour de 4 à 8 μm . La taille de ces particules conditionne en partie leur temps de résidence dans l'atmosphère. La sédimentation est d'autant plus rapide que les particules sont grosses [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000], mais celle-ci peuvent aussi subir un dépôt humide. Le transport longue distance de ces particules est possible par des processus convectifs [Finlayson-Pitts and Pitts, 1986].

D'autres propriétés des particules, telles que la surface spécifique, la taille des pores ou l'hygroscopicité sont moins détaillées dans la littérature que leur taille. Ce sont cependant des paramètres qui varient fortement en fonction des particules, et dont l'influence dans les réactions hétérogènes peut être importante. Ces propriétés sont donc des indicateurs complémentaires et pertinents pour la description des particules atmosphériques et de leur devenir. Par exemple, l'hygroscopicité désigne la capacité des aérosols à absorber de l'eau par condensation [Delmas et al., 2005]. Cette donnée est donc essentielle pour comprendre le processus de formation des nuages.

4. Composition chimique

La composition chimique des particules atmosphériques est très variée et dépend fortement de leurs sources d'émission et de leurs transformations. A proximité des sources d'émission, la composition des particules est très proche de celle du matériau dont elles sont issues. La Figure 6 illustre la grande variété des particules atmosphériques. On distingue souvent deux groupes principaux : les particules minérales et carbonées.

4.1 Les particules minérales

Les particules minérales, regroupant les particules dont la fraction inorganique est prépondérante (par rapport à la fraction organique), proviennent essentiellement des zones de déserts secs et océaniques. Leur production annuelle est estimée entre 2000 à 13 500 $\text{Tg}\cdot\text{an}^{-1}$ [Andreae, 1995].

◦ **Particules minérales** : Elles sont riches en éléments tels que le silicium et l'aluminium. On y trouve aussi du quartz, du calcium, du fer, du potassium, du manganèse, du titane et du strontium, souvent sous forme d'oxydes, et en proportions variées, selon leurs sources [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Linke et al., 2006 ; Kandler et

al., 2007]. Ces particules ont une composition chimique proche de celle du sol dont elles sont issues. Ainsi, Kandler et al. (2007) ont observé que le contenu en calcium des poussières minérales collectées en Espagne était corrélé avec les concentrations de calcite des sols de la région source (Sahara). Les particules désertiques comptent pour 37% de tous les aérosols présents dans l'air avec une production annuelle moyenne de 3000 Tg.an⁻¹.

☞ **Particules marines** : Elles contiennent de grandes quantités de sodium, chlorure, potassium et dans une moindre mesure de bromures, nitrates, sulfates et ammonium, iode. Les océans sont d'ailleurs la principale source de chlorure de sodium dans l'atmosphère [Finlayson-Pitts et Pitts, 1986]. Leur flux d'émission dans l'atmosphère est estimé à près de 8000 Tg.an⁻¹ [Tsigaridis et al., 2006].

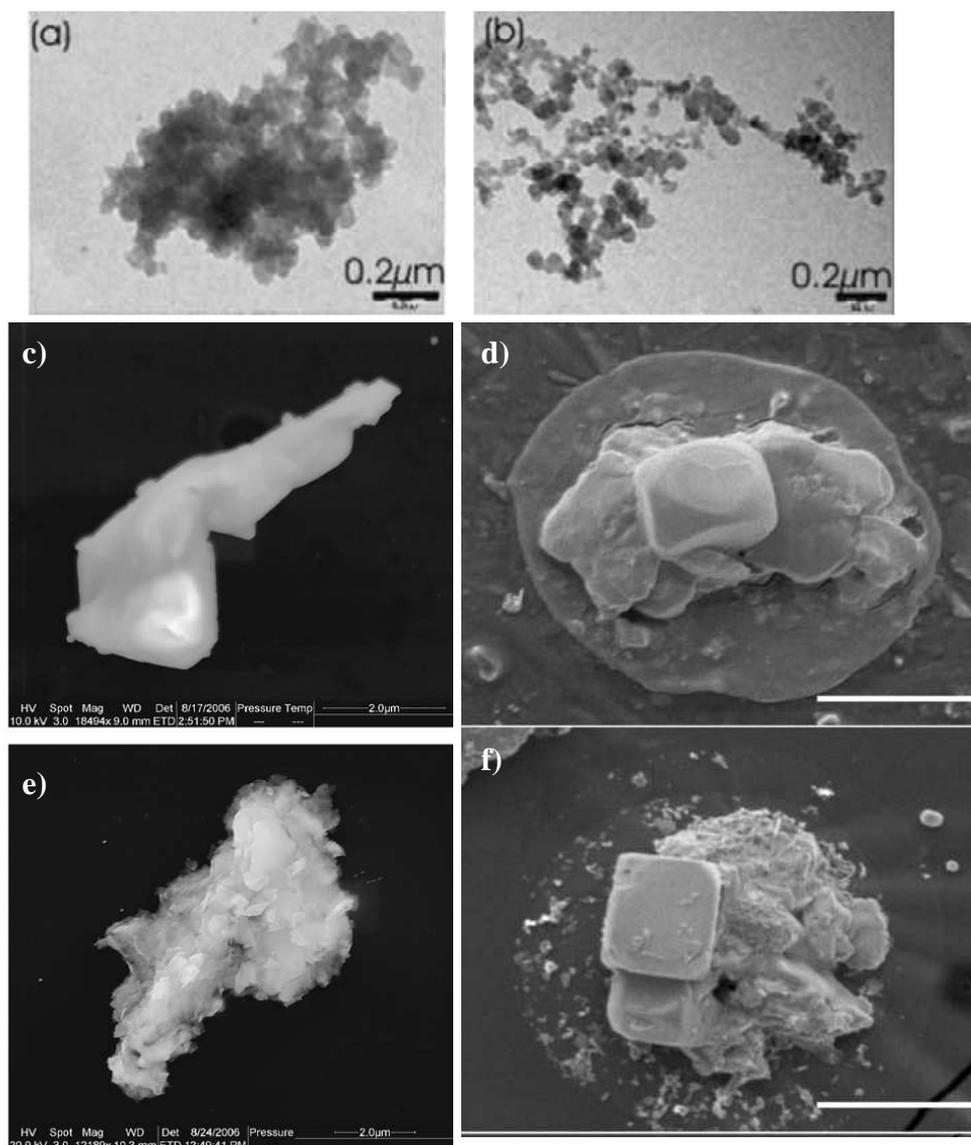
En dehors de ces sources (océans et déserts secs), certaines activités humaines conduisent aussi à l'émission de particules de type minéral contenant essentiellement des sulfates (dérivés du pétrole non raffiné), des nitrates (véhicules) et de l'ammonium, et en plus faibles concentrations, des métaux lourds et certains sels. Les industries du bâtiment et du plâtre émettent des particules contenant principalement des oxydes de calcium, de silicium et d'aluminium [Putaud et al., 2004].

4.2 **Les particules organiques**

Bien que ce critère soit relativement vague, une particule est dite carbonée si elle contient une forte proportion de carbone. Elle a généralement un diamètre inférieur au micron [Delmas et al., 2005]. L'apport de particules carbonées d'origine anthropique, localisé principalement dans les zones urbaines et péri-urbaines, représente environ 150 Tg.an⁻¹ [Andreae, 1995]. On distingue deux fractions dans l'aérosol carboné [Saarakoski et al., 2008] :

☞ **Le carbone élémentaire (EC)** : Il est également appelé « black carbon », « carbone-suie » ou « carbone réfractaire », en raison de sa couleur et de sa résistance aux hautes températures (> 450°C). Sa structure s'apparente à du graphite impur [Delmas et al., 2005]. Le carbone élémentaire est émis directement dans l'atmosphère au cours de processus de combustion (de fuel fossile et de biomasse) et est inerte chimiquement [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Yang et al., 2005]. Les suies, co-produit de la combustion de carburant liquide ou gaz, sont les particules carbonées qui ont la fraction de carbone élémentaire la plus élevée [Seinfeld and Pandis, 1998]. Par exemple, les particules produites par les moteurs "diesel" contiennent plus de 50 % de carbone élémentaire [Finlayson-Pitts et Pitts, 1986]. Les plus importantes concentrations en EC sont observées en atmosphères urbaines notamment en

raison des émissions des véhicules, alors que la combustion de biomasse est une source de EC beaucoup plus globale [Huang et al., 2008].



¹ **a et b**) Agrégats de suies collectées en laboratoire et analysées par TEM (Transmission Electron Microscopy) [Sachdeva et Attri, 2008]

² **c et e**) Particules de poussières du Sahara collectées à Izana (Espagne) en juillet et août 2005, analysées par SEM (Scanning Electron microscopy) [Kandler et al., 2007]

³ **d et f**) Particules de sels marins « vieilles » constituées majoritairement de $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$, collectées à Houston (Texas) en 2000 et analysées par SEM [Hoffman et al., 2004]

Figure 6 : Illustration de diverses particules atmosphériques : **a**) Agrégat de suies de diesel¹, **b**) Agrégat de suies de gazole¹, **c**) Particules de calcite², **d**) Sels marins³, **e**) Particules de silicate avec des grains plus clairs de métal et d'éléments rare du sol², **f**) Sels marins³.

☞ **Le carbone organique (OC)** : Il peut être défini comme la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés. Il est soit directement émis dans l'atmosphère, soit formé par condensation ou nucléation des produits de dégradation photochimique des COV [Seinfeld and Pandis, 1998 ; Yang et al., 2005]. Les sources d'OC

sont anthropiques primaires (combustions de dérivés de pétrole,...), biogéniques primaires (cires vasculaires), et secondaires (produits d'oxydation des COV biogéniques, les aromatiques, les amines...) [Simoneit, 2002 ; Saarakoski et al., 2008]. La fraction massique de l'OC dépend non seulement du type de sources et de leur proximité du site étudié, mais également des conditions photo-oxydantes rencontrées au cours du transport de l'aérosol. Le carbone organique est une matrice complexe, constituée d'une multitude de composés organiques différents (environ 300 ont été dénombrés) [Seinfeld and Pandis, 1998] dont les principales familles identifiées sont les alcanes cycliques et linaires, les acides carboxyliques et d'autres composés oxygénés (HAP, alcools, aldéhydes, cétones, esters [Simoneit, 2002]). Les HAP ont été parmi les plus documentés en raison du fort caractère toxique et cancérigène de certains d'entre eux.

Bibliographie

- Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L., **2000**. Kinetics of heterogeneous ozone reactions. *Chemosphere*, 41, 667-670.
- Alfè M., Apicella B., Barbella R., Rouzaud J.-N., Tregrossi A., Ciajolo A., **2009**. Structure property relationship in nanostructures of young and mature soot in premixed flames. *Proc. Combust. Inst.*, doi:10.1016/j.proci.2008.06.193, in press.
- Amato P., Parazols M., Sancelme M., Mailhot G., Laj P., Delort A.-M., **2007**. An important oceanic source of micro-organisms for cloud water at the Puy de Dôme (France). *Atmos. Environ.*, 41, 8253–8263.
- Andreae M. O., **1995**. Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In *World survey of climatology, Future Climates of the World*. A. Henderson-Sellers, Elsevier, Amsterdam. 16, 341-392.
- Borras E., Munoz A., Vera T., Rodenas M., Vazquez M., **2008**. Aerosol formation from oxidation of pesticides: hymexazol and chlorpyrifos-methyl. an atmospheric chamber study. 5th European Conference on pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environnement. 11th Symposium on Chemistry and Fate of Modern pesticides.
- Cao J. J., Wu F., Chow J. C., Lee S. C., Li Y., Chen S. W., An Z. S., Fung K. K., Watson J. G., Zhu C. S., Liu S. X., **2005**. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3127- 3137.
- Chin M., Diehl T., Ginoux P., Malm W., **2007**. Intercontinental transport of pollution and dust aerosols: implications for regional air quality. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5501–5517.
- Curtius J., **2006**. Nucleation of atmospheric aerosol particles. *C. R. Phys.*, 7, 1027–1045.
- Delmas R., Mégie G., Peuch V.H., **2005**. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Edition Belin.
- Deng X., Tie X., Wu D., Zhou X., Bi X., Tan H., Li F., Jiang C., **2008**. Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China. *Atmos. Environ.*, 42, 1424–1435.
- Derimian Y., Karnieli A., Kaufman Y. J., Andreae M. O., Andreae T. W., Dubovik O., Maenhaut W., Koren I., **2008**. The role of iron and black carbon in aerosol light absorption. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3623–3637.
- Directive 1999/30/CE du Conseil, du 22 avril **1999**, relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant, *Journal officiel L 163 (1999) 0041-0060*.
- Dockery D.W., Pope C.A., Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E., **1993**. An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *The New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759.
- Enghoff M. B. and Svensmark H., **2008**. The role of atmospheric ions in aerosol nucleation – a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4911–4923.
- Fellous J.L. et Gautier C., **2007**. *Comprendre le changement climatique*. Odile Jacob sciences, Paris.
- Finlayson Pitts B.J. and Pitts J.N. Jr., **1986**. *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. John Wiley & Sons, Canada.

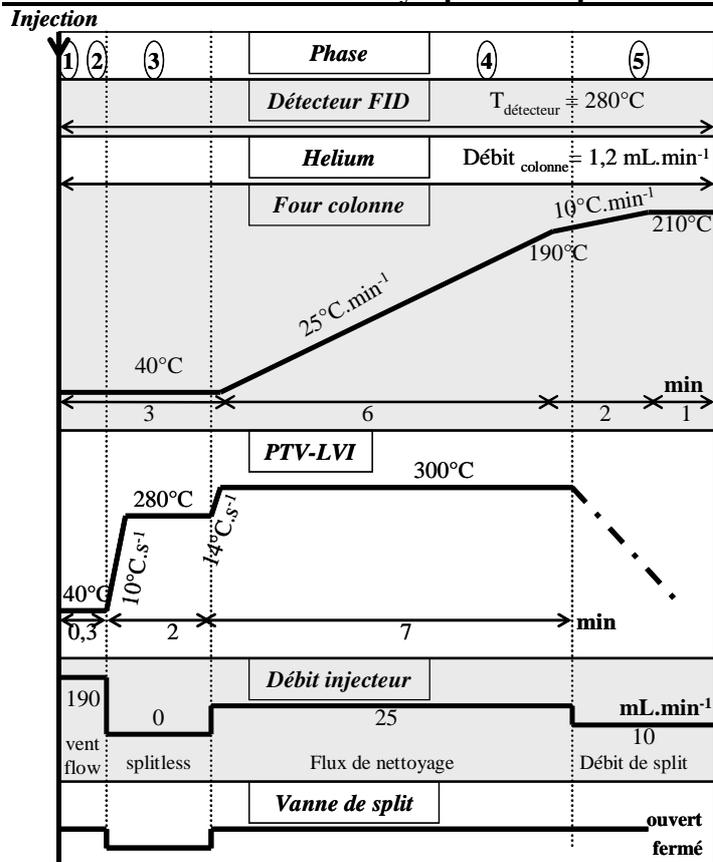
- Finlayson-Pitts B.J. and Pitts J.N. Jr., **2000**. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications, Academic press, USA.
- Fuzzi S., Andreae M. O., Huebert B. J., Kulmala M., Bond T. C., Boy M., Doherty S. J., Guenther A., Kanakidou M., Kawamura K., Kerminen V.-M., Lohmann U., Russell L. M., Pöschl U., **2006**. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2017–2038.
- GIEC, **2007**. Bilan 2007 des changements climatiques ; Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. GIEC, Genève, Suisse.
- Grantz D.A., Garner J. H. B., Johnson D. W., **2003**. Ecological effects of particulate matter. *Environ. Int.*, 29, 213-239.
- Han L., Zhuang G., Cheng S., Wang Y., Li J., **2007**. Characteristics of re-suspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing. *Atmos. Environ.* 41, 7485–7499.
- Harada H., Vila-Costa M., Cebrian J., Kiene R.P., **2008**. Effects of UV radiation and nitrate limitation on the production of biogenic sulfur compounds by marine phytoplankton. *Aquatic Botany*, 90, 37–42.
- He L.-Y., Hu M., Huang X.-F., Yu B.-D., Zhang, Y.-H., Liu D.-Q., **2004**. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from chinese cooking. *Atmos. Environ.*, 38, 6557-6564.
- Hoffman R.C., Laskin A., Finlayson-Pitts B.J., **2004**. Sodium nitrate particles: physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 35, 869–887.
- Huang X.-F. and Yu J. Z., **2008**. Size distributions of elemental carbon in the atmosphere of a coastal urban area in South China: characteristics, evolution processes, and implications for the mixing state. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5843–5853.
- INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) , **2007**. L'amiante : l'essentiel : http://www.inrs.fr/htm/amiante_1_essentiel.html#ancre2.
- Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I., Dentener F. J., Facchini M. C., Van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C. J., Swietlicki E., Putaud J.-P., Blkanski Y., Horth J., Moortgat G. K., Winterhalter R., Myhre C. E. L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E. G., Wilson J., **2005**. Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123.
- Kandler K., Benker N., Bundke U., Cuevas E., Ebert M., Knippertz P., Rodriguez S., Schütz L., Weinbruch S., **2007**. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izana, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmos. Environ.*, 41, 8058–8074.
- Kim E., Hopke P.K., **2004**. Improving source identification of fine particles in a rural northeastern U.S. area utilizing temperature-resolved carbon fractions. *J. Geophys. Res.*, 109, D09204.
- Kim E., Hopke P. K., **2007**. Source identifications of airborne fine particles using positive matrix factorization and U.S. environmental protection agency positive matrix factorization. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 57, 811-819.
- Kojima T., Buseck P.R., Iwasaka Y., Matsuki A., Trochkin D., **2006**. Sulfate-coated dust particles in the free troposphere over Japan. *Atmos. Res.*, 82, 698–708.
- Kotzick R., Panne U., Niessner R., **1997**. Changes in condensation properties of ultrafine Carbon particles subjected to oxidation by ozone. *J. Aerosol Sci.*, 28, 725-735.
- Kulmala M., Laakso L., Lehtinen K. E. J., Riipinen I., Dal Maso M., Anttila T., Kerminen V.-M., Horrak U., Vana M., Tammet H., **2004**. Initial steps of aerosol growth. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2553–2560.
- Linke C., Möhler O., Veres A., Mohacsi A., Bozoki Z., Szabo G., Schnaiter M., **2006**. Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3315–3323.
- Malm W.C., Molenaar J.V., Eldred R.A., Sisler J.F., **1996**. Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area. *J. Geophys. Res.*, 101, 19251-19265.
- Mather T. A., Allen A.G., Oppenheimer C., Pyle D. M., Mcgonigle A. J. S., **2003**. Size-Resolved Characterisation of Soluble Ions in the Particles in the Tropospheric Plume of Masaya Volcano, Nicaragua: Origins and Plume Processing. *J. Atmos. Chem.*, 46, 207–237.
- Mikhailov E., Vlasenko S., Niessner R., Pöschl U., **2004**. Interaction of aerosol particles composed of protein and salts with water vapor: hygroscopic growth and microstructural rearrangement. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 323–350.
- Myhre G., Stordal F., Johnsrud M., Kaufman Y. J., Rosenfeld D., Storelvmo T., Kristjansson J. E., Berntsen T. K., Myhre A., Isaksen I. S. A., **2007**. Aerosol-cloud interaction inferred from MODIS satellite data and global aerosol models. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3081–3101.

- O'Dowd C.D., Smith M.H., Consterdine I.E., Lowe J.A., **1997**. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur Cycle: a short review. *Atmos. Environ.*, 31, 73-80.
- Oliveira T. S., Pio C., Alves C. A., Silvestre A. J. D., Evtyugina M., Afonso J. V., Fialho P., Legrand M., Puxbaum H., Gelencsér A., **2007**. Seasonal variation of particulate lipophilic organic compounds at nonurban sites in Europe, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S09.
- Pio C.A., Alves C.A., Duarte A.C., **2001**. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmos. Environ.*, 35, 1365-1375.
- Pope C.A. and Dockery D.W., **2006**. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 709-742.
- Prospero J.M., Ginoux P., Torres O., Nicholson S.E., Gill T.E., **2002**. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (toms) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.*, 40, 2-1 – 2-31
- Prospero J. M., Blades E., Mathison G., Naidu R., **2005**. Interhemispheric transport of viable fungi and bacteria from Africa to the Caribbean with soil dust. *Aerobiologia*, 21, 1-19.
- Putaud J.-P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M.-C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Torseth K., Wiedensohler A., **2004**. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.*, 38, 2579-2595.
- Robock A., **2000**. Volcanic eruptions and climate. *Rev. Geophys.*, 38, 191-219.
- Rudich Y., **2003**. Laboratory perspectives on the chemical transformations of organic matter in atmospheric particles. *Chem. Rev.*, 103, 5097-5124.
- Saarikoski S., Timonen H., Saarnio K., Aurela M., Järvi L., Keronen P., Kerminen V.-M., Hillamo R., **2008**. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6281-6295.
- Sachdeva K. et Attri A. K., **2008**. Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples. *Atmos. Environ.*, 42, 1025-1034.
- Salvi S., Blomberg A., Rudell B., Kelly F., Sandström T., Holgate S.T., Frew A., **1999**. Acute Inflammatory Responses in the Airways and Peripheral Blood After Short-Term Exposure to Diesel Exhaust in Healthy Human Volunteers. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 159, 702-709.
- Salvi S., **2007**. Health effects of ambient air pollution in children. *Paediatric Respiratory Reviews*, 8, 275-280.
- Sanchez-Ochoa A., Kesper-Giebl A., Puxbaum H., Gelencsér A., Legrand M., Pio C., **2007**. Concentration of atmospheric cellulose: A proxy for plant debris across a west-east transect over Europe. *J. Geophys. Res.*, 112, D23S08.
- Schwartz S.E., **1996**. The Whitehouse effect – Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview. *J. Aerosol Sci.*, 27, 359-382.
- Seinfeld J.H. and Pandis S.N., **1998**. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Wiley Interscience publication, USA.
- Simoneit B. R.T., **2002**. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.*, 17, 129-162.
- Tsigaridis K., Krol M., Dentener F. J., Balkanski Y., Lathiere J., Metzger S., Hauglustaine D. A., Kanakidou M., **2006**. Change in global aerosol composition since preindustrial times. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5143-5162.
- Twomey S., **1974**. Pollution and the planetary albedo, *Atmospheric Environment*, 8, 1251-1256.
- Usher C.R., Michel A.E., Grassian V.H., **2003**. Reactions on mineral dust. *Chem. Rev.*, 103, 4883-4939.
- Vaughan R.G., Kervyn M., Realmuto V., Abrams M., Hook S.J., **2008**. Satellite measurements of recent volcanic activity at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 173, 196-206.
- Wang J., Lee Y.-N., Daum P. H., Jayne J., Alexander M. L., **2008**. Effects of aerosol organics on cloud condensation nucleus (CCN) concentration and first indirect aerosol effect. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6325-6339.
- WHO (World Health Organization), **2006**. Health risks of particulate matter from long-range Transboundary air pollution. European Centre for Environment and Health, Denmark.
- Yang F., He K., Ye B., Chen X., Cha L., Cadle S. H., Chan T., Mulawa P. A., **2005**. One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1449-1457.
- Yu H., Kaufman Y. J., Chin M., Feingold G., Remer L. A., Anderson T. L., Balkanski Y., Bellouin N., Boucher O., Christopher S., DeCola P., Kahn R., Koch D., Loeb N., Reddy M. S., Schulz M., Takemura T., Zhou M., **2006**. A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 613-666.
- Zielinska B., **2005**. Atmospheric transformation of diesel emissions. *Exp. Toxicol. Pathol.*, 57, 31-42.

ANNEXE IV

Paramètres analytiques

Paramètres de la chaîne analytique du Naphtalène :



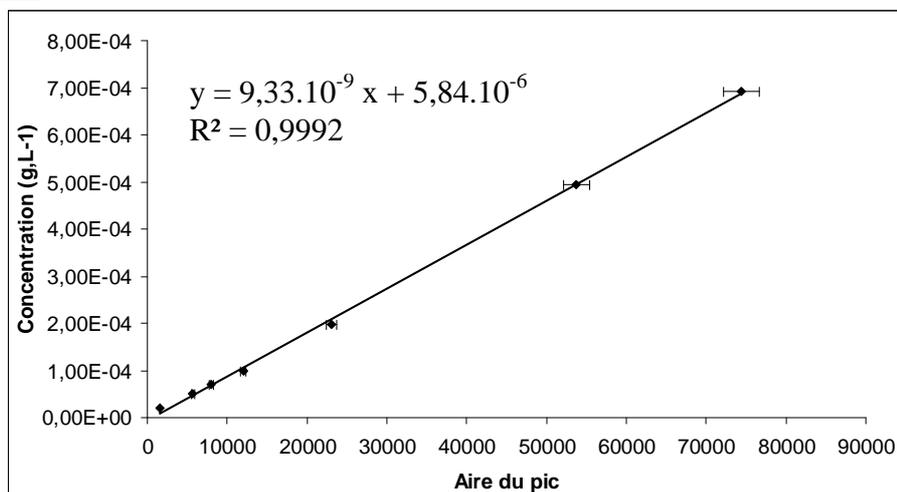
Phase 1: Injection de l'échantillon
Phase 2: Evaporation et élimination du solvant
Phase 3: Transfert des composés ciblés de l'injecteur à la tête de colonne
Phase 4: Nettoyage de l'injecteur, séparation et détection des composés
Phase 5: Fin du cycle du PTV-LVI et réinitialisation

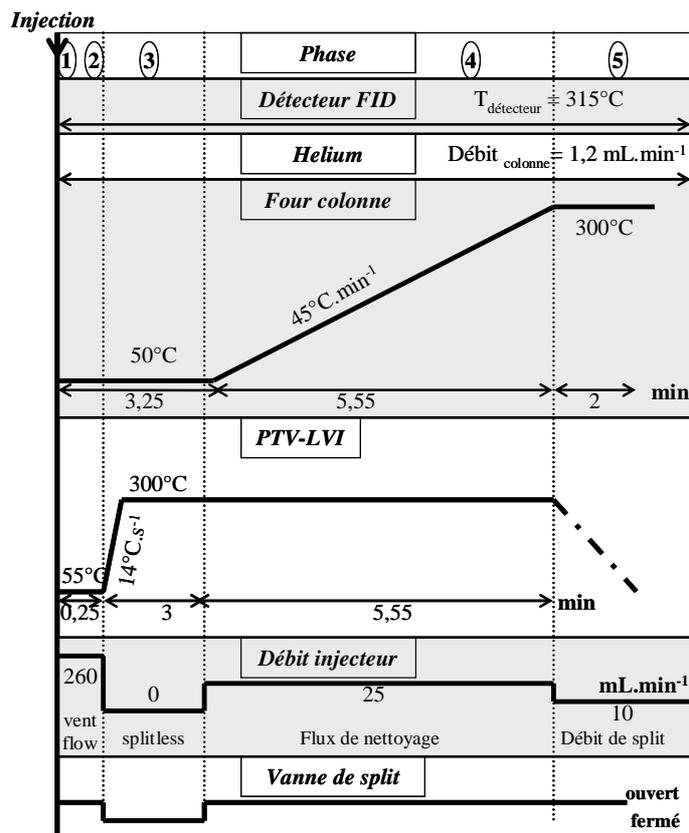
Performances de la procédure analytique avec le PTV-LVI-GC-FID :

Limite de quantification = Limite de détection *	Domaine de linéarité vérifié	Reproductibilité (RSD) **	Temps de rétention
0,64 ng	$[5,6 \cdot 10^{-2} ; 6,4 \cdot 10^{-4}] \mu\text{g}$	3 %	9,7 min

* La limite de détection correspond à la concentration pour laquelle : Signal/Bruit de fond ≥ 3
 ** pour 10 injections d'une solution de concentration $2 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$

Droite étalon :



Paramètres de la chaîne analytique de l'Alachlore :

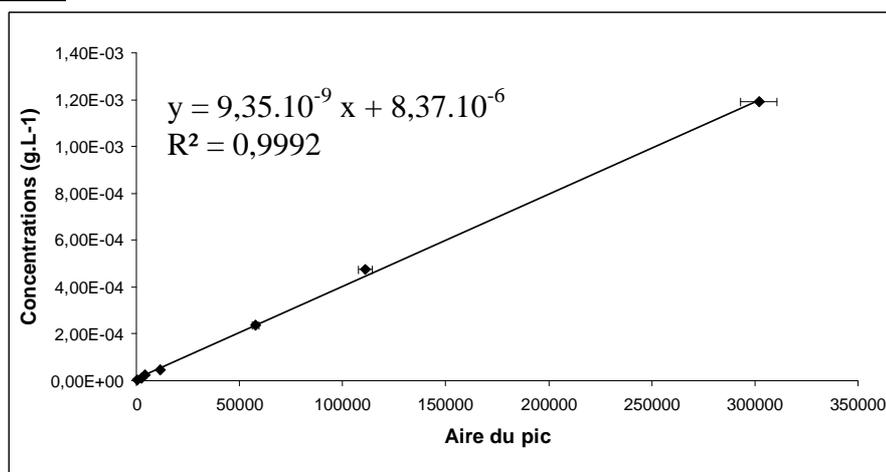
Phase 1: Injection de l'échantillon
Phase 2: Evaporation et élimination du solvant
Phase 3: Transfert des composés ciblés de l'injecteur à la tête de colonne
Phase 4: Nettoyage de l'injecteur, séparation et détection des composés
Phase 5: Fin du cycle du PTV-LVI et réinitialisation

Performances de la procédure analytique avec le PTV-LVI-GC-FID :

Limite de quantification = Limite de détection *	Domaine de linéarité vérifié	Reproductibilité (RSD)**	Temps de rétention
0,40 ng	$[8 \cdot 10^{-2} ; 4 \cdot 10^{-4}] \mu\text{g}$	3 %	9,0 min

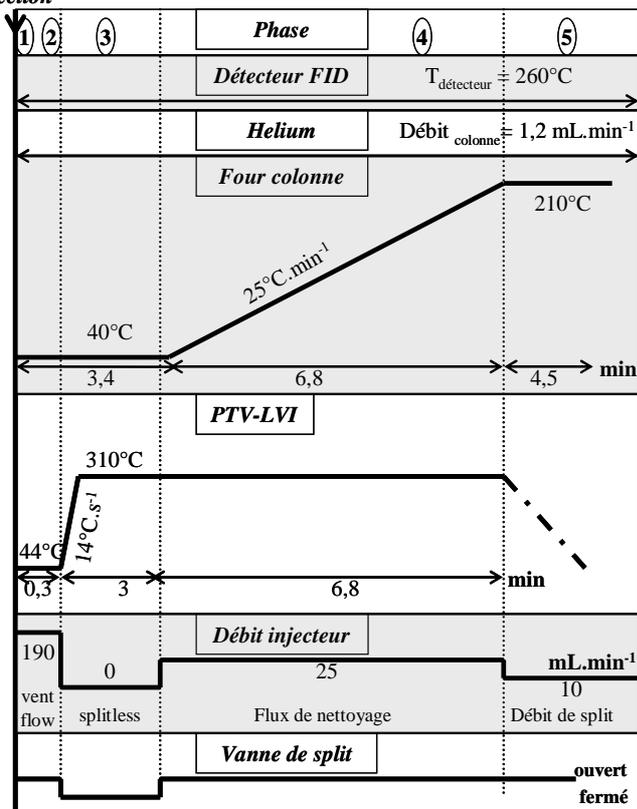
* La limite de détection correspond à la concentration pour laquelle : Signal/Bruit de fond ≥ 3

** pour 10 injections d'une solution de concentration $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Droite étalon :

Paramètres de la chaîne analytique de la Terbutylazine :

Injection



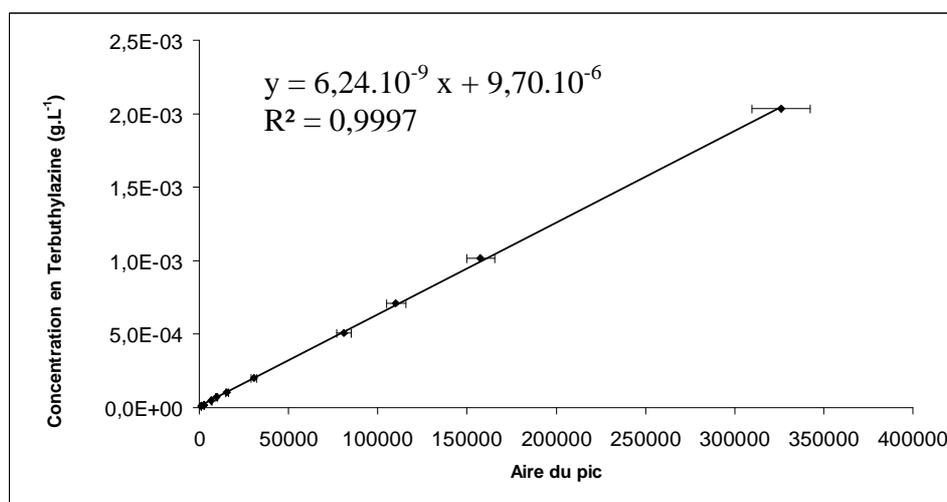
Phase 1: Injection de l'échantillon
Phase 2: Evaporation et élimination du solvant
Phase 3: Transfert des composés ciblés de l'injecteur à la tête de colonne
Phase 4: Nettoyage de l'injecteur, séparation et détection des composés
Phase 5: Fin du cycle du PTV-LVI et réinitialisation

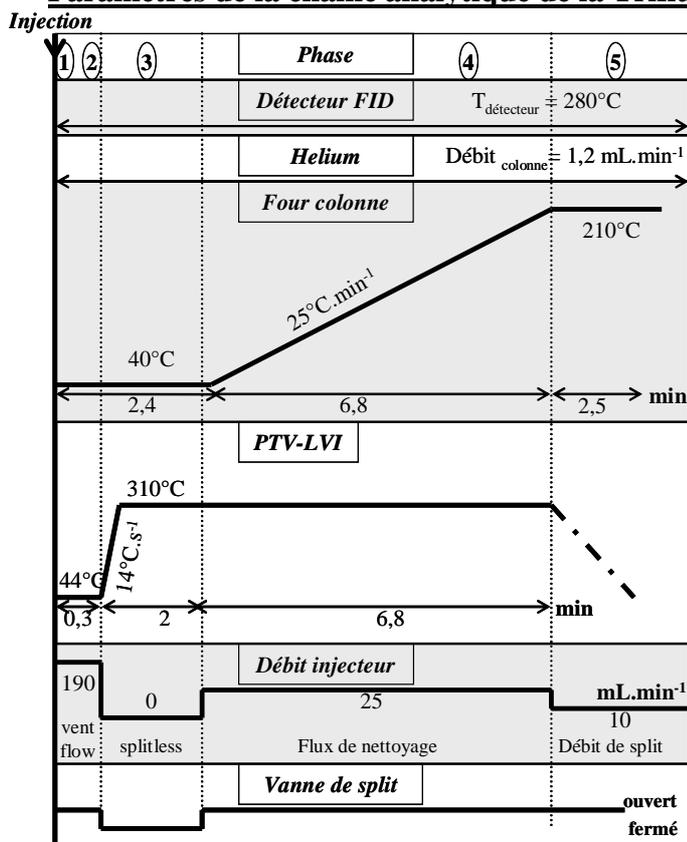
Performances de la procédure analytique avec le PTV-LVI-GC-FID :

Limite de quantification = Limite de détection *	Domaine de linéarité vérifié	Reproductibilité (RSD) **	Temps de rétention
1,20 ng	$[8 \cdot 10^{-2} ; 2 \cdot 10^{-4}] \mu\text{g}$	5 %	12,5 min

* La limite de détection correspond à la concentration pour laquelle : $\text{Signal}/\text{Bruit de fond} \geq 3$

** pour 10 injections d'une solution de concentration $5 \cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Droite étalon :

Paramètres de la chaîne analytique de la Trifluraline :

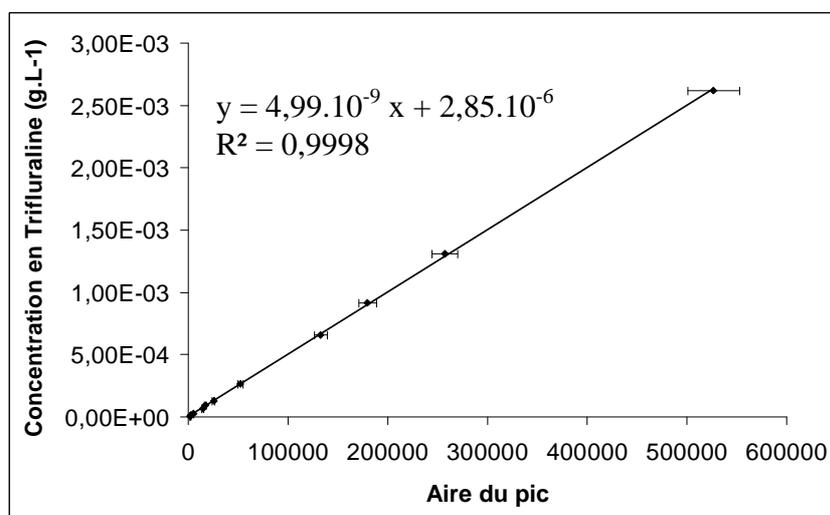
Phase 1: Injection de l'échantillon
Phase 2: Evaporation et élimination du solvant
Phase 3: Transfert des composés ciblés de l'injecteur à la tête de colonne
Phase 4: Nettoyage de l'injecteur, séparation et détection des composés
Phase 5: Fin du cycle du PTV-LVI et réinitialisation

Performances de la procédure analytique avec le PTV-LVI-GC-FID :

Limite de quantification = Limite de détection *	Domaine de linéarité vérifié	Reproductibilité (RSD) **	Temps de rétention
0,80 ng	$[8.10^{-2} ; 8.10^{-4}] \mu\text{g}$	5 %	10,7 min

* La limite de détection correspond à la concentration pour laquelle : Signal/Bruit de fond ≥ 3

** pour 10 injections d'une solution de concentration $6,5.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$

Droite étalon :

ANNEXE V

Calculs d'incertitude et erreur systématique

1. Erreur systématique

Avant d'entreprendre les expériences cinétiques, nous avons déterminé les différences de dépôt systématiques entre les réacteurs A et B sur 29 expériences. Pour ce faire, les pesticides ont été extraits immédiatement après dépôt sur les particules de silice. Les résultats de blancs d'expérience sont donnés dans le tableau 1 :

Pesticides	$[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0 \text{ (réacteur A)} / [\text{Pest}_{\text{ads}}]_0 \text{ (réacteur B)}$
Alachlore	0,96
	1,32
	1,39
	1
	1,15
	1,15
	1,02
	1,32
	1,58
	1,44
	1,23
Terbuthylazine	1,02
	1,28
	1,03
	1,05
	1,09
	1,12
	1,18
	1,16
1,09	
Trifluraline	1,09
	1,01
	0,88
	1,2
	0,92
	1,13
Naphtalène	1,04
	1,09
	0,99
Moyenne :	1,14
RSD (%)	16 %

* Déviation standard relative représentant la dispersion des mesures de blancs d'expérience

Tab. 1 : Rapport entre les concentrations initiales en pesticides adsorbés dans le réacteur A ($[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0 \text{ (réacteur A)}$) sur le réacteur B ($[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0 \text{ (réacteur B)}$).

Etant donné qu'aucun comportement particulier lié au type de composé n'a été observé, l'ensemble de ces expériences a été considéré. Le facteur 1,14 a été pris en compte pour réajuster les quantités de pesticides du réacteur B par rapport au réacteur A, soit :

$$\frac{[Pest_{ads}]_A}{[Pest_{ads}]_B} \times \frac{1}{1,14}$$

Par ailleurs, notons que l'influence du passage d'un flux gazeux a été étudiée sur l'alachlore et le naphthalène pour différents temps d'exposition (de 15 à 180 min), mais aucun impact significatif n'a été observé. Etant donné que le naphthalène, composé le plus volatil étudié, n'a pas montré de volatilisation, il a été supposé qu'il en été de même pour la trifluraline et la terbuthylazine.

2. Calculs d'incertitude

☞ Pour l'alachlore et la terbuthylazine

L'incertitude de l'axe des ordonnées du graphe traçant $\ln\left(\frac{[Pest_{ads}]_0}{[Pest_{ads}]_t}\right) = f(t)$

est calculée comme suit :

Soit $y = \ln(X)$ avec $X = \left(\frac{[Pest_{ads}]_0}{[Pest_{ads}]_t}\right)$ où $[Pest_{ads}]_0$ et $[Pest_{ads}]_t$ sont respectivement les concentrations en pesticides (alachlore ou terbuthylazine) au temps initial et après dégradation.

On obtient : $dy = d(\ln X) = \frac{dX}{X}$

D'où : $\Delta y = \frac{\Delta X}{X} = 0,16$ correspondant à la dispersion des mesures obtenues sur les blancs d'expérience.

☞ Pour la trifluraline et le naphthalène

L'incertitude de l'axe des ordonnées du graphe traçant $k'_{exp} = f([O_3])$ est calculée comme suit :

Soit $dk'_{\text{exp}} = d\left(\frac{1}{t} \times \ln X\right)$ avec $X = \left(\frac{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0}{[\text{Pest}_{\text{ads}}]_t}\right)$ où $[\text{Pest}_{\text{ads}}]_0$ et $[\text{Pest}_{\text{ads}}]_t$ sont

respectivement les concentrations en pesticide au temps initial (réacteur A) et après dégradation (réacteur B).

On obtient : $dk'_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \times d(\ln X) + \ln X \times d\frac{1}{t}$

D'où : $\Delta k'_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \times \frac{\Delta X}{X} + \ln X \times \left(\frac{\Delta t}{t^2}\right)$ avec $\Delta X/X = 0,16$, la dispersion provenant des blancs

d'expérience réalisés et : $\Delta t = 30$ sec.

Etant donné que la quantité de XAD-4 disponible pour l'étude était faible, aucun blanc d'expérience n'a été effectué sur ce support. Néanmoins, des expériences similaires réalisées par Goriaux (2006)¹ révèlent un écart-type du même ordre de grandeur que celui obtenu sur la silice.

¹ Goriaux M., Jourdain B., Temime B., Besombes J.-L., Marchand N., albinet A., Leoz-garziandia E., Wortham H., 2006. Measurements Using a Low-Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems. Environ. Sci. Technol., 40, 6398-6404.

ANNEXE VI

Caractérisation du flux gazeux

Afin de caractériser le flux gazeux traversant les réacteurs (turbulent, laminaire), son nombre de Reynolds est déterminé. Possanzini et al (1983)¹ proposent une expression appliquée à deux cylindres imbriqués, suivant la configuration de nos réacteurs. L'équation résultante est la suivante :

$$Re = \frac{4F}{\gamma\pi(d_1 + d_2)}$$

Cette équation fait intervenir les paramètres suivants :

- ☞ F : le débit du gaz ($m^3.s^{-1}$),
- ☞ γ : la viscosité cinématique du gaz ($m^2.s^{-1}$),
- ☞ d_1 : diamètre interne du cylindre extérieur (m),
- ☞ d_2 : diamètre externe du cylindre intérieur (m).

La viscosité dynamique de N_2 est $1,66.10^{-4}$ Poise [<http://encyclopedia.airliquide.com/>], soit sa viscosité cinématique $0,145 \text{ cm}^2.s^{-1}$ (pour une masse volumique de $1,145 \text{ kg.m}^{-3}$). Les diamètres d_1 et d_2 sont équivalents respectivement à 54 et 44 mm.

- ☞ *Application aux expériences d'ozonolyse hétérogène :*

Nous disposons d'un débit de 3 L.min^{-1} . Nous obtenons alors un nombre de Reynolds égal à 45.

- ☞ *Application aux expériences d'oxydation hétérogène par les radicaux hydroxyles :*

Le débit gazeux était alors de 700 mL.min^{-1} , le nombre de Reynolds est alors 10.

Dans les deux cas de figure, $Re < 2000$, le régime du flux gazeux était donc nettement laminaire.

¹Possanzini, M., Febo, A., Liberti, A., 1983. New design of high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. Atmos. Environ., 17, 2605-2610.

ANNEXE VII

Diffusion des oxydants dans un flux d'azote

1. Calcul du coefficient de diffusion

☞ Généralités

Le coefficient de diffusion d'un composé gazeux entraîné par un flux gazeux (air, azote, hélium...) est déterminé par l'équation suivante Fuller et al. (1966)¹ :

$$D_{AB} = \frac{1.10^{-3} \cdot T^{1,75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[(\sum_A v_i)^{1/3} + (\sum_B v_i)^{1/3} \right]^2}$$

avec : D_{AB} = coefficient de diffusion de A dans B ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

T = température (K)

P = pression (atm)

M_A et M_B = masses molaires des molécules A et B respectivement ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

v_i = paramètre de diffusion prenant en compte les atomes, les groupes d'atomes et la structure des espèces A et B considérées (Fuller et al., 1966).

☞ Application aux oxydants dans un flux de N_2

Les conditions de travail sont : T = 298 K

P = 1 atm

Molécules	O_3 (A)	OH (A)	N_2 (B)
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	48	17	28
v_i	34	12,7	17,9
Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{O}_3/\text{N}_2} = 0,148$	$D_{\text{OH}/\text{N}_2} = 0,268$	-

Remarque pour les radicaux hydroxyles :

Le coefficient de diffusion des radicaux OH dans un flux d'azote est déterminé selon l'équation de Fuller et al. (1996). Cependant, ces auteurs n'ont pas estimé le paramètre de

¹ Fuller E. N., Schettler P. D., Giddings J. C., 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. Ind. Eng. Chem., 58, 18–27.

diffusion \mathbf{v}_i pour les radicaux hydroxyles. Bertram et al. (2001)² ont montré, dans leurs travaux, que la valeur du coefficient de diffusion des radicaux OH dans l'hélium est proche de celle obtenue pour H₂O. Ainsi, ces auteurs suggèrent qu'il est possible de calculer avec précision le coefficient de diffusion des radicaux OH en utilisant les propriétés de transport de la molécule d'eau. Par conséquent, nous avons pris en compte le paramètre de diffusion \mathbf{v}_i de l'eau (fournie par Fuller et al. (1966)) pour déterminer le coefficient de diffusion des radicaux OH.

2. Calcul du temps maximum de diffusion des oxydants dans le réacteur à écoulement

Pour calculer le temps de diffusion des oxydants vers les parois du réacteur, nous avons utilisé la loi de Fick pour le cas de la diffusion unidirectionnelle [Bertin et al., 1984]³. Soit $n_{(x,t)}$ la concentration en molécules (ou radicaux) et \mathbf{j}_n ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) la densité de courant d'oxydants (par définition, \mathbf{j}_n est égale au nombre de molécules traversant par unité de temps une surface unité perpendiculaire Ox). Si la concentration est non uniforme, $\frac{\partial n}{\partial x} \neq 0$, un courant de diffusion prend place dans le sens des concentrations décroissantes. Ce dernier est traduit par la loi de Fick où \mathbf{j}_n est proportionnelle à la variation de concentration par unité de longueur :

$$(E1) \quad \mathbf{j}_n = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad \text{avec } D, \text{ le coefficient de diffusion } (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

Une seconde relation exprimant la conservation du nombre de molécules relie \mathbf{j}_n et n :

$$(E2) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{j}_n}{\partial x}$$

En combinant E1 et E2, nous obtenons :

$$(E3) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

Si les écarts de pression et de température sont faibles dans le milieu, on peut supposer que D est constant, alors :

² Bertram A.K., Ivanov A.V., Hunter M., Molina L.T., Molina M.J., 2001. The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest. J. Phys. Chem. A., 105, 9415-9421.

³ Bertin M., Faroux J.P., Renault J., 1984. Thermodynamique. Dunod Université, Bordas, Paris, troisième édition.

$$(E4) \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Pour résoudre cette équation (E4), prenons en compte un état non stationnaire de diffusion. Considérons donc nos conditions expérimentales dans lesquelles des molécules (les oxydants) sont, à $t=0$, introduites brusquement en $x=0$ (à l'entrée du réacteur) dans la substance (flux de N_2) où elles vont diffuser, à la fois vers les x positifs (paroi interne du tube externe) et les x négatifs (paroi externe du cœur du réacteur). Soit N_0 le nombre de molécules ainsi introduites par unité de surface du plan yOz , à $t=0$. La solution de l'équation de diffusion est alors :

$$(E5) \quad n_{(x,t)} = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

A t fixé, l'équation E5 est représentée par une gaussienne qui est maximale en $x = 0$. Les différentes courbes gaussiennes obtenues à chaque valeur de t correspondent à la fonction suivante :

$$(E6) \quad f(X, p) = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{X^2}{p}\right)$$

avec $X = \frac{x}{a}$ où a est l'unité de longueur adoptée, et $p = \frac{4Dt}{a^2}$ (Cf. Figure 1)

qu'une véritable gaussienne (Cf. Figure 2b).

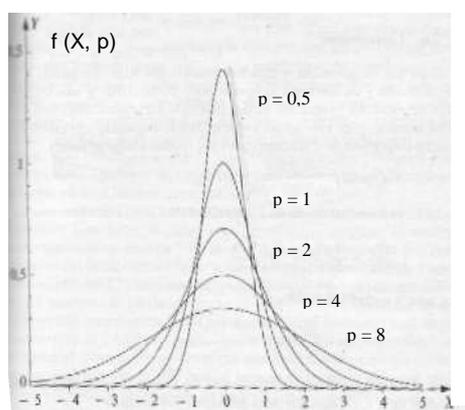


Figure 1 : Diffusion unidimensionnelle [Bertin et al., 1984]

Le résultat essentiel est l'aplanissement au cours du temps du profil de concentration avec corrélativement un élargissement. Pour caractériser ce dernier, on utilise la distance quadratique moyenne parcourue de 0 à t par les molécules, soit :

$$(E7) \quad \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt}$$

Ainsi, le temps maximal de diffusion des molécules dans l'espace interannulaire du réacteur est donné par l'équation E8 :

$$(E8) \quad t = \frac{\bar{x}^2}{2D}$$

Considérant notre réacteur à écoulement, l'équation E8 se traduit de la manière suivante :

t est le temps maximal nécessaire aux oxydants (O_3 ou OH) pour parcourir 0,25 cm (\bar{x}), soit la moitié de l'espace interannulaire, selon leur coefficient de diffusion dans un flux d'azote (D_{O_3/N_2} ou D_{OH/N_2}) (Cf. Figure 2a).

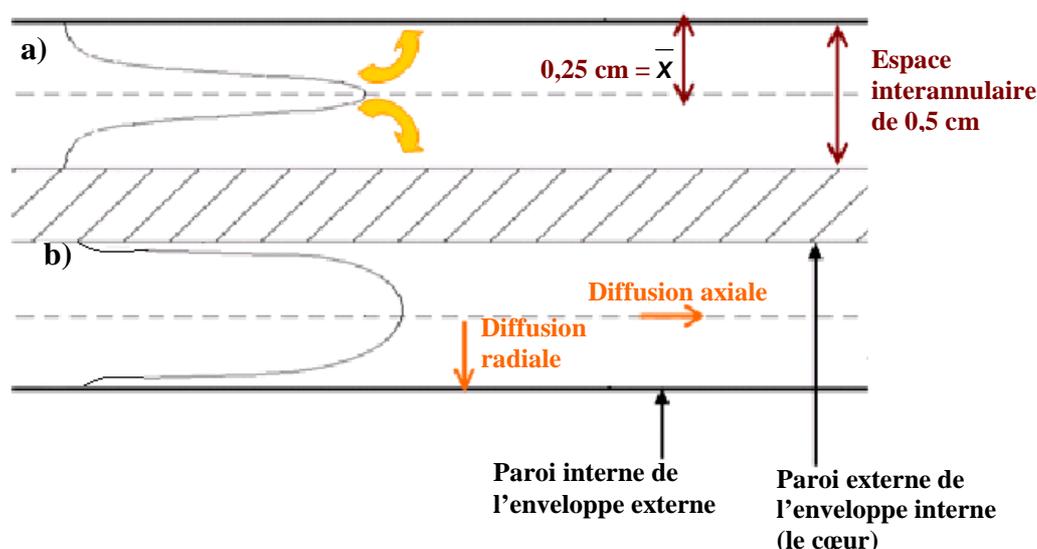


Figure 2 : Coupe longitudinale du réacteur à écoulement : a) Diffusion « gaussienne », b) diffusion sous forme d'un front large (échelle non respectée).

Application à l'ozone :

Le temps de diffusion radial de l'ozone est : $t_{O_3} \leq 0,21$ s. Ainsi, une molécule d'ozone mettra au plus 0,21 s pour diffuser vers les parois. Or, le temps de résidence d'une molécule de gaz dans le réacteur est de 7,5 s ($= V/Q$) pour un débit Q de 3 L.min⁻¹ et un volume V dans le réacteur de 0,375 L. Donc, l'ozone a amplement le temps de diffuser vers les parois du réacteur à écoulement pendant sa traversée. La réactivité hétérogène n'est donc pas limitée par la diffusion de l'ozone.

Application aux radicaux hydroxyles :

Le temps de diffusion radiale des radicaux OH est : $t_{OH} \leq 0,12$ s. Ce temps de diffusion est très inférieur au temps de passage dans le réacteur : 32 s pour un débit de 0,700 L.min⁻¹. Par contre, il est à peu près équivalent au temps de vie des radicaux OH . Toutefois, précision que

0,12 s correspond au temps maximal estimé selon une vision pessimiste de la réalité. Il est probable que le flux gazeux se déplaçant le long du réacteur soit plutôt représenté par un front qu'une véritable gaussienne (Cf. Figure 2b) et que la diffusion ne soit à considérer que dans l'épaisseur de la couche limite, qui est bien inférieure à 0,25 cm.

ANNEXE VIII

Calcul du taux de recouvrement des particules par les pesticides et les oxydants

☞ Généralités

Pour estimer le taux de recouvrement des particules par un composé, on suppose que les molécules impliquées sont des sphères. On peut alors employer le rayon moléculaire

donné par Biltz¹ : $r = \sqrt[3]{\frac{3V_m}{4\pi N}}$

Les paramètres intervenants sont V_m , le volume molaire du composé considéré ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et N , le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Ainsi, la surface (S_1 en cm^2) occupée par x moles du composé étudié est : $S_1 = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N \cdot x$

Le taux de recouvrement (T_x) est calculé de la façon suivante : $T_x = \frac{S_1}{S_2} \times 100$ (%)

avec S_2 , la surface disponible à l'adsorption sur les particules.

☞ Application aux pesticides

Expérience :	Ozonolyse						Oxydation par OH
	Nap ^{**} Silice	Nap ^{**} XAD-4	Nap ^{**} XAD-4 ²	Ala ^{**} Silice	Terb ^{**} Silice	Trif ^{**} Silice	Terb ^{**} Silice
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	128,16	128,16	128,16	269,77	229,71	335,5	229,71
Masse maximale de pesticide déposée (μg)	50	53	13	1,7	3,6	5,6	20,7
Nombre de moles de pesticide déposé (mol)	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$
Volume molaire du pesticide ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) [*]	126,6	126,6	126,6	233,7	202,4	259,8	202,4
S_1 : Surface totale occupée par le pesticide (m^2)	0,404	0,425	0,106	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$2,78 \cdot 10^{-2}$	0,127
Surface spécifique des particules ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	260	$7,25 \cdot 10^4$	$7,25 \cdot 10^4$	260	260	260	260
S_2 : Surface disponible sur les particules (m^2)	65	18125	3625	65	65	65	65
T_x : Taux de recouvrement (%)	0,6	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,03	0,04	0,2

^{*} Volumes molaires obtenus sur le site Sparc-online (<http://ibmlc2.chem.uga.edu/sparc/>) dans les conditions suivantes : 25°C et 1 atm

^{**} Nap = Naphtalène ; Ala = Alachlore ; Terb = Terbutylazine ; Trif = Trifluraline

Tableau 1 : Taux de recouvrement (T_x) des particules par les pesticides

¹ H. Näser, D. Lempe and O. Regen, 1990. Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 19th edn.

² Goriaux M., Jourdain B., Temime B., Besombes J.-L., Marchand N., albinet A., Leoz-garziandia E., Wortham H., 2006. Measurements Using a Low-Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems. Environ. Sci. Technol., 40, 6398-6404.

On a choisi d'effectuer ces calculs avec la quantité maximale de composé déposée dans le réacteur A. D'autre part, la quantité de particules restante dans les réacteurs est estimée à environ 0,25 g pour la silice (Cf. Chap. IV). On suppose qu'il en est de même pour la XAD-4.

On constate que la quantité de pesticides adsorbée est bien inférieure au nombre de sites d'adsorption disponibles à la surface des particules (silice ou XAD-4). Cette observation pourrait être interprétée comme un recouvrement multicouche le long des premiers millimètres des parois du réacteur. Cependant, nous avons vérifié expérimentalement que durant le processus de dépôt, une quantité significative de composés organiques traverse entièrement le réacteur. Ainsi, nous ne pouvons pas assurer une distribution uniforme des composés sur les particules, mais nous pouvons raisonnablement supposer que le dépôt a lieu tout au long du réacteur. Considérant cette hypothèse, les calculs précédents indiquent que nous sommes en présence d'un recouvrement bien inférieur à une monocouche puisque le taux de recouvrement des particules par les pesticides, silice comme XAD-4, est inférieur à 1%.

Par ailleurs, notons qu'il n'est pas possible de déterminer avec exactitude la surface disponible pour l'adsorption des composés organiques car les particules forment des agrégats. Toutefois, même si l'on suppose que seul $1/10^{\text{ème}}$ de la surface spécifique totale est disponible pour l'adsorption, nous sommes encore loin d'atteindre la monocouche.

☞ Application aux oxydants : ozone et radicaux hydroxyles

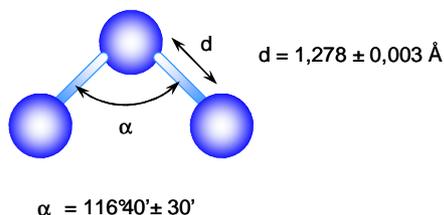
Expérience :	Ozonolyse					Oxydation par OH
	Nap Silice	Nap XAD-4	Nap XAD-4 ²	Ala*, Terb* Silice	Trif*	Terb* silice
Nombre de moles d'oxydant (mol)	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-11}$
S ₁ : Surface occupée par l'oxydant (m ²)	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	8,85	2,26	$6,66 \cdot 10^{-7}$
S ₂ : Surface disponible sur les particules (m ²)	18125	65	3625	65	65	65
T _x : Taux de recouvrement (%)	$2 \cdot 10^{-4}$	0,06	$1 \cdot 10^{-3}$	14	3	$2 \cdot 10^{-7}$

* Nap = Naphtalène ; Ala = Alachlore ; Terb = Terbutylazine ; Trif = Trifluraline

Tableau 2 : Taux de recouvrement des particules par l'ozone

Ozone :

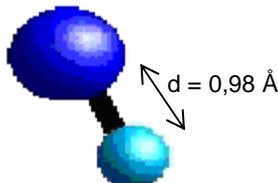
La quantité d'ozone utilisée est celle atteinte au maximum pour chaque ensemble d'expériences cinétiques. Etant donné que le volume molaire d'ozone est indisponible, la surface occupée par une molécule d'O₃ a été estimée à partir des distances entre atome :



La surface estimée a été obtenue par le calcul suivant : $S_{O_3} = d^2/2 = 0,817 \text{ \AA}^2$.

Radicaux hydroxyles :

La quantité de radicaux OH a été calculée à partir de la concentration de 9.10^7 radicaux.cm⁻³ pour l'expérience la plus longue, soit 14 h. Pour les mêmes raisons que l'ozone, la surface occupée par un radical OH a été estimée à partir de la distance entre l'atome d'hydrogène et celui d'oxygène dans une molécule d'eau :



Nous avons estimé cette surface comme étant celle recouverte par un cercle de rayon = $d/2$ (ce qui est très sur-estimé), soit : $S_{OH} = \pi.(d/2)^2 = 0,754 \text{ \AA}^2$.

On remarque que, quelque soit l'étude considérée, le taux de saturation de la surface par l'oxydant est loin d'être atteint, en particulier pour les radicaux hydroxyles.

ANNEXE IX

Cinétique du pseudo-premier ordre

L'hypothèse du pseudo-premier ordre par rapport aux pesticides lors des cinétiques d'oxydation hétérogène des pesticides peut être vérifiée en traçant le graphique suivant : $\ln([A]_0/[B]_t) = f(t)$ avec $[A]_0/[B]_t$: la quantité initiale de pesticide (réacteur A) sur la quantité finale (réacteur B). Si la courbe obtenue est linéaire, alors la cinétique du pseudo-ordre est vérifiée. Bien que nous ayons effectué des expériences à différentes concentrations d'ozone, quelques données peuvent être exploitées afin de valider cette hypothèse.

Les graphes suivants présentent les résultats de la trifluraline et le naphtalène adsorbés sur des particules de silice.

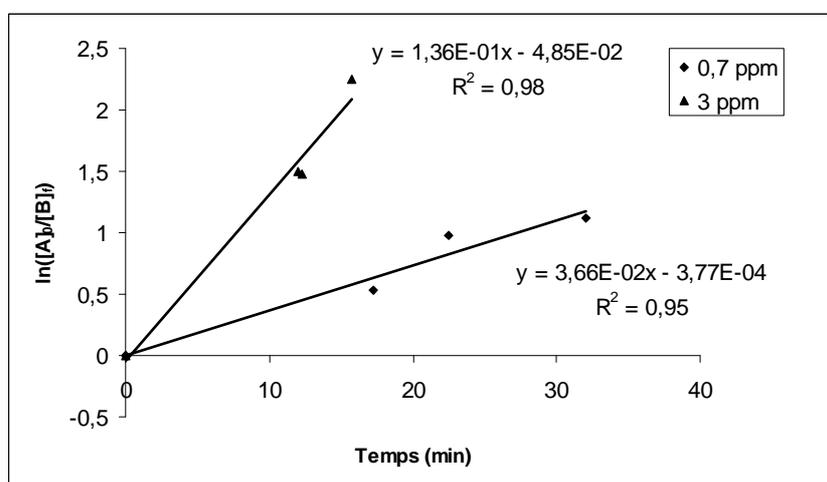


Fig. 1 : Variation logarithmique du rapport des concentrations initiale et finale du naphtalène en fonction du temps pour une concentration d'ozone de 3,0 ($\pm 0,2$) et 0,70 ($\pm 0,03$) ppm.

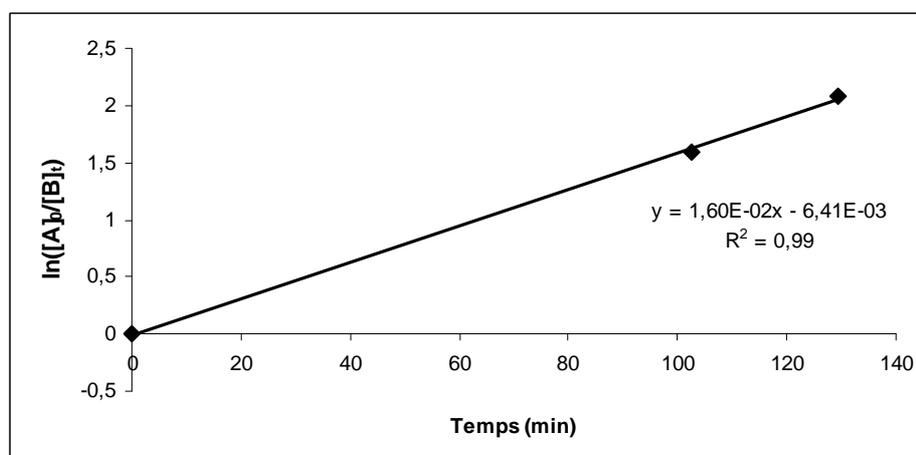


Fig. 2 : Variation logarithmique du rapport des concentrations initiale et finale de la trifluraline en fonction du temps pour une concentration d'ozone de 31 (± 1) ppm.

ANNEXE X

Constantes de vitesse moyennes calculées

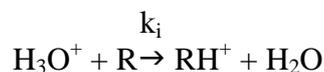
Pour établir nos conditions expérimentales et calculer les concentrations en radicaux hydroxyles, nous avons eu besoin d'utiliser des constantes cinétiques établies par différents travaux. Nous avons choisi de prendre en compte la moyenne de l'ensemble des données cohérentes trouvées pour chacune des constantes de vitesse requises, et ce dans des conditions de température de 298 ± 2 K (pour le détails des références se reporter à la section Références bibliographiques de la partie 2).

m-xylène + OH		
k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Référence
$2,36 (\pm 0,24) \times 10^{-11}$	297,3	Hansen et al. 1975
$2,32 (\pm 0,17) \times 10^{-11}$	298	Doyle et al., 1975
$2,15 (\pm 0,43) \times 10^{-11}$	298	Lloyd et al., 1976
$2,40 (\pm 0,25) \times 10^{-11}$	298,3	Perry et al., 1977
$2,03 (\pm 0,16) \times 10^{-11}$	298	Davis, 1977
$2,06 (\pm 0,13) \times 10^{-11}$	298	Ravinshankara et al., 1978
$1,96 (\pm 0,04) \times 10^{-11}$	300	Cox and Derwent, 1980
$2,54 (\pm 0,35) \times 10^{-11}$	298	Nicovitch et al., 1981
$2,14 (\pm 0,14) \times 10^{-11}$	299 ± 2	Atkinson 1983
$2,34 (\pm 0,07) \times 10^{-11}$	Température ambiante	Ohta and Ohyama, 1985
$2,31 \times 10^{-11}$	297	Edney et al., 1986
$2,30 (\pm 0,06) \times 10^{-11}$	296 ± 2	Atkinson 1989
$2,20 (\pm 0,27) \times 10^{-11}$	296 ± 2	Kramp and Paulson, 1998
$2,24 (\pm 0,19) \times 10^{-11}$: moyenne	
m-xylène + O₃		
k_{O_3} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Référence
$2,91 \times 10^{-21}$	296	Kramp and Paulson, 1998
$5,00 \times 10^{-21}$	296	Atkinson et al., 1982a
$4,0 \times 10^{-21}$: moyenne	
2,3-dimethyl-2-butène + O₃		
k_{O_3} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Référence
$1,00 (\pm 0,20) \times 10^{-15}$	296	Witter et al. 2002
$1,24 (\pm 0,12) \times 10^{-15}$	296	Greene and Atkinson, 1992
$1,15 (\pm 0,08) \times 10^{-15}$	298	Japar et al., 1974
$1,3 (\pm 0,1) \times 10^{-15}$: moyenne	
2,3-dimethyl-2-butène + OH		
k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	T (K)	Référence
$1,08 (\pm 0,28) \times 10^{-10}$	296	Atkinson et al. 1995
$1,11 (\pm 0,28) \times 10^{-10}$	296	Atkinson and Aschmann, 1990
$1,03 (\pm 0,04) \times 10^{-10}$	298	Ohta, 1984
$1,10 (\pm 0,05) \times 10^{-10}$	295	Atkinson and Aschmann, 1984b
$1,09 (\pm 0,04) \times 10^{-10}$	298	Atkinson et al., 1983
$1,08 (\pm 0,06) \times 10^{-10}$	298	Atkinson et al., 1982b
$0,57 (\pm 0,01) \times 10^{-10}$	299	Ravishankara et al., 1978
$1,0 (\pm 0,1) \times 10^{-10}$: moyenne	

ANNEXE XI

Calcul des concentrations pour les mesures par PTR-MS

La réaction de transfert de proton qui a lieu au sein du PTR-MS est la suivante :



Des conditions bien définies dans la chambre de réaction autorisent le calcul du ratio de mélange absolu des gaz (équation E1) sans passer par une étape de calibration spécifique à chaque composé :

$$(E1) \quad [R]_{ppb} = \frac{[R]}{[air]} \times 10^9 \quad (\text{ppb})$$

L'expression de la densité de l'air, [air] en molec.cm⁻³, dans la chambre de réaction est donnée par l'équation E2 :

$$(E2) \quad [air] = \frac{P_d \cdot N \cdot T_{atm}}{P_{atm} \cdot V_{air} \cdot T_d} \quad (\text{molec.cm}^{-3})$$

avec : P_{atm} : pression atmosphérique (1013 mbar)

P_d : pression dans le « drift tube » (mbar)

V_{air} : volume molaire de l'air à T_{atm} (cm³)

T_d : température dans le « drift tube » (K)

T_{atm} : température ambiante (K)

N : nombre d'Avogadro (6,022.10²³ molec)

L'équation E3 permet de calculer la densité du composé R suivi, [R] :

$$(E3) \quad [R] = \frac{1}{k_i \cdot t_R} \times \frac{[RH^+]}{[H_3O^+]} \quad (\text{molec.cm}^{-3})$$

avec : $[RH^+]$: densité de l'ion RH^+ suivi

$[H_3O^+]$: densité de l'ion primaire H_3O^+

k_i : constante cinétique de réaction (cm³.s⁻¹.molec⁻¹)

t_R : temps de réaction (s)

Le facteur de transmission des ions doit également être pris en compte puisqu'il varie selon la masse de l'ion analysé :

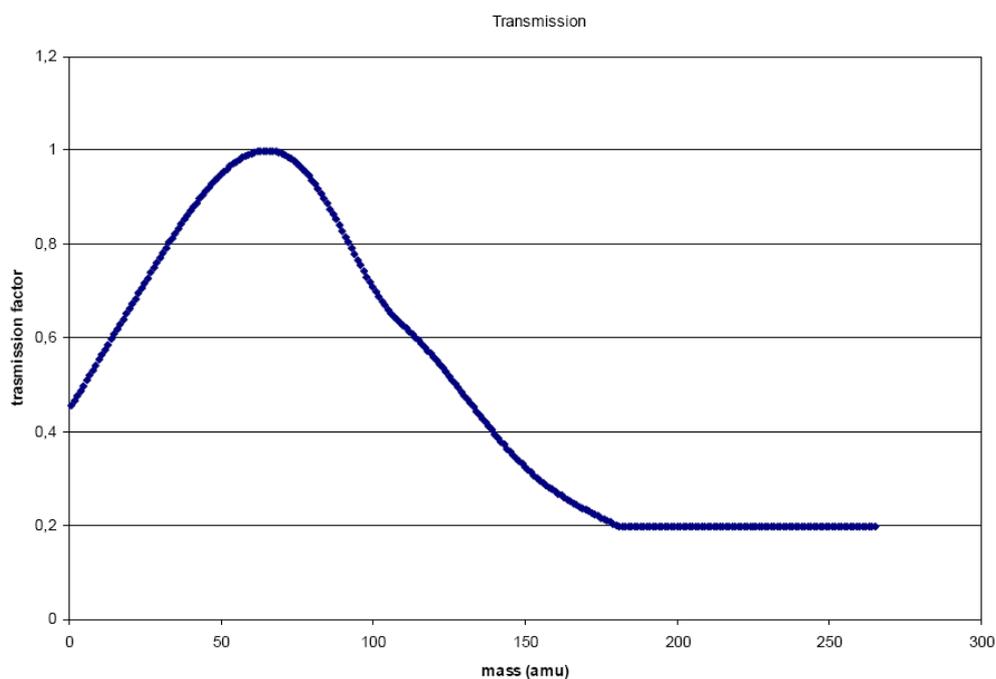


Figure 1 : Facteur de transmission en fonction de la masse [PTR-MS Ionicon Analytic manual]

En intégrant ces informations dans l'équation E3, on obtient l'expression suivante :

$$(E4) \quad [R] = \frac{1}{k_i \cdot t_R} \times \frac{[RH^+]_{cps} \cdot Tr_{H_3O^+}}{[H_3O^+]_{cps} \cdot Tr_{RH^+}} \quad (\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3})$$

Avec : $[RH^+]_{cps}$: intensité du signal de l'ion RH^+ analysé (cps = coups par seconde)

$[H_3O^+]_{cps}$: intensité du signal de l'ion primaire H_3O^+ analysé (cps)

$Tr_{H_3O^+}$: facteur de transmission de l'ion H_3O^+

Tr_{RH^+} : facteur de transmission de l'ion RH^+

Ainsi, l'expression du ratio du volume de mélange de R (en ppb) suit l'équation E5 :

$$(E5) \quad [R]_{ppb} = \frac{1}{k_i \cdot t_R} \times \frac{[RH^+]_{cps} \cdot Tr_{H_3O^+}}{[H_3O^+]_{cps} \cdot Tr_{RH^+}} \times \frac{P_{atm} \cdot V_{air} \cdot T_d}{P_d \cdot N \cdot T_{atm}} \times 10^9 \quad (\text{ppb})$$

Les paramètres nécessaires aux calculs sont donnés pour les conditions de l'étude :

P_{atm}	1013 mbar	T_d	333 K
P_d	2 mbar	T_{atm}	273 K
V_{air}	22 400 cm ³ (0°C)	N	6,022.10 ²³ molec
t_R	95.10 ⁻⁶ s		

Tableau 1 : Données non spécifiques aux composés

Paramètres	DMB	m-Xylène	H ₃ O ⁺
k_i ($\cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1}$)	1,89 ^{a,b}	2,26 ^a	-
Tr _{RH⁺} ou Tr _{H₃O⁺}	0,974	0,763	0,329
[RH ⁺] _{cps} ou [H ₃ O ⁺] _{cps} (cps)	1,9.10 ⁴	9,85.10 ⁵	2,4.10 ⁶
Concentration calculée (ppb)	340	19 000	-
Concentration calculée par le logiciel ^c (ppb)	370	24 500	-

^aZhao and Zhang, 2004¹

^b Etant donné que le k_i du DMB n'est pas disponible, nous utiliserons celui du 2-méthyl-2-butene.

^c Logiciel PTR-MS control v2.5

Tablea 2 : Données spécifiques aux composés étudiés

Le logiciel d'acquisition utilise une constante de réaction par défaut de $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1}$ pour tous les composés. Etant donné que les constantes trouvées dans la littérature sont proches de celle intégrée par le logiciel, les concentrations déterminées par nos soins sont similaires à celles directement calculées (Cf. Tab. 2). Précisons, par ailleurs, que ces concentrations nous sont uniquement nécessaires pour la vérification des conditions 3 et 4. Pour les calculs des concentrations en radicaux OH, nous avons directement pris en compte les résultats en coups-par-seconde (cps) puisqu'ils mettent en jeu les rapports $[\text{DMB}]_0/[\text{DMB}]_t$ et $[\text{Xyl}]_0/[\text{Xyl}]_t$.

¹Zhao J. and Zhang R., 2004. Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H₃O⁺) and volatile organic compounds. Atmos. Environ., 38, 2177–2185.

ETUDE DE LA DEGRADATION PHOTOCHIMIQUE DES PESTICIDES ADSORBES À LA SURFACE DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES

RÉSUMÉ

Une fraction significative de pesticides intègre le compartiment atmosphérique notamment durant les épandages agricoles. L'atmosphère est ainsi considérée comme un important vecteur de dissémination de ces composés dans l'environnement. Par conséquent, une bonne connaissance de leur comportement atmosphérique est indispensable à la compréhension de leur devenir environnemental. Actuellement, il existe une incohérence entre les brèves durées de vie atmosphérique estimées (à partir de la réactivité théorique en phase gazeuse) et les observations de terrain (prenant en compte les phases gazeuse et particulaire) qui révèlent souvent des transports sur de longues distances. L'objectif de ce travail a été d'aborder cette problématique par l'étude de la réactivité de trois pesticides (alachlore, trifluraline et terbuthylazine) adsorbés à la surface de particules de silice au sein d'un réacteur à écoulement et sous conditions simulées. Des protocoles expérimentaux ont été spécialement développés pour observer les cinétiques supposées lentes de ces herbicides vis-à-vis de l'ozone et des radicaux hydroxyles. Les résultats obtenus tendent à corroborer l'hypothèse suggérant que les temps de vie atmosphérique des pesticides actuellement utilisés sont sous-estimés, du moins pour les composés les moins volatils. Il paraît donc nécessaire de poursuivre les investigations sur la réactivité hétérogène des pesticides pour pouvoir obtenir une image plus complète de leur comportement vis-à-vis de la dégradation atmosphérique, ce qui permettrait à terme de déterminer des durées de vie atmosphériques plus réalistes.

Mots-clé : pesticides, réactivité hétérogène, composés organiques semi-volatils, ozone, radicaux OH, réacteur à écoulement, silice, naphthalène.

ABSTRACT

The atmosphere is an important vector for pesticides dissemination in local to global environment since 30 to 50% of these compounds enter the atmosphere especially during agricultural treatments. A comprehensive knowledge of the behaviour of these compounds in the atmosphere is necessary in order to understand their environmental fate. Although pesticides can be associated to particles, their atmospheric life times are calculated from their homogeneous reactivity in the gaseous phase (structure-activity relation). Moreover, it is sometime suggested that pesticides may react slower in the particulate phase than in the homogeneous gaseous phase. This assumption could explain the obvious discrepancy between the long range transport revealed by field measurement and the short atmospheric lifetimes currently estimated. The aim of this work was precisely to aboard this problematic by investigating the reactivity of three herbicides (alachlor, terbuthylazine and trifluralin) adsorbed on silica particles under simulated atmospheric conditions in a flow reactor. Experimental protocols have been specially developed to observe the presumed low kinetics of these herbicides with ozone and hydroxyl radicals. The obtained results suggest that the pesticides' atmospheric lifetimes currently used are under-estimated, at least for the less volatile compounds. It seems therefore essential to pursue the investigation of pesticides' heterogeneous reactivity to draw a more complete picture of their atmospheric degradation. This information is necessary to calculate more realistic atmospheric lifetime.

Keywords: pesticides, heterogeneous reactivity, semi-volatile organic compound, ozone, OH radicals, flow reactor, silica, naphthalene.