

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Discipline : Chimie-Physique

présentée par
Valérie FEIGENBRUGEL

DEVENIR ATMOSPHERIQUE DES PESTICIDES : DISTRIBUTION ENTRE LES DIFFERENTES PHASES DE L'ATMOSPHERE ET OXYDATION PHOTOCHIMIQUE

Soutenue publiquement le 7 novembre 2005 devant la commission d'examen :

MIRABEL P.	<i>Professeur à l'ULP à Strasbourg</i>	<i>Directeur de thèse</i>
LE CALVE S.	<i>Chargé de recherche au CNRS à Strasbourg</i>	<i>Directeur de thèse</i>
POILLERAT G. KARPEL	<i>Professeur à l'ULP à Strasbourg</i>	<i>Rapporteur interne</i>
VEL LEITNER N.	<i>Chargé de recherche au CNRS à Poitiers</i>	<i>Rapporteur externe</i>
MELLOUKI A.	<i>Directeur de recherche au CNRS à Orléans</i>	<i>Rapporteur externe</i>
PERNIN H.	<i>Ingénieur ADEME à Paris</i>	<i>Examineur</i>

à Sébastien,
à mes parents.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr Philippe Mirabel, professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, de m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'avoir été mon directeur de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Stéphane Le Calvé, Chargé de Recherche au CNRS, qui a assuré l'essentiel de mon encadrement et m'a initié à la recherche. Merci pour sa très grande disponibilité et son aide qui m'ont permis de progresser dans les meilleures conditions pendant cette thèse ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je suis très reconnaissante envers les membres du jury, Mr Gérard Poillerat, Mme Nathalie Karpel Vel Leitner, Mr Wahid Mellouki et Mr Hervé Pernin qui m'ont fait le plaisir d'examiner ce travail et de participer à ma soutenance de thèse.

Je tiens également à remercier l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la Région Alsace pour m'avoir permis, par leur soutien financier, de mener à bien ces travaux de recherches.

Je n'oublie pas de remercier ceux qui ont directement participé à ce travail : Florent Louis (le côté obscur de la force !), Annaik (Valencia), Zhyiong (mon ami chinois...), Caroline Loew, et l'équipe du CEAM de Valencia. Je souhaite également adresser mes remerciements aux autres membres du laboratoire : Maurice, qui m'a gentiment prêté sa HPLC, Bernard Cantin, de l'atelier de mécanique de l'EOST pour son aide précieuse sur le montage des cuves d'absorption, et Raymond Wendling, un ancien de l'équipe.

Un grand merci à Caro pour sa bonne humeur et avec qui ce fut un plaisir de partager la « R18 » puis la « R19 » pendant ces trois années. Bien sur, je n'oublie pas les autres membres du laboratoire : Rowan (la belle anglaise), Majdi et George (mes amis libanais), Anne-Laure (Perkin Elmer !!!), Merez (Baggersee), Anne et Stéphane (les deux inséparables), Olivier, Luc et Jeff (le trio de choc), Stéphane Werner, Audrey, Manu, Lyassine, Benoit et Julie, et Jean-Luc Ponche, et les autres que je croisais souvent dans les couloirs : « Shaegele » ; Jean-Luc Cézard, Fabienne et Gilles ; Joëlle ; Didier et Jean-Claude. Et enfin, mes compagnons de repas, amis thésards, Riri, Fifi, Alain, P'tit Seb, David, Nicolas et Julien, sans oublier Ronan et Hervé.

Merci à tous, très sincèrement

Valérie

Table des matières

<i>Introduction</i>	13
<i>Chapitre 1: Les produits phytosanitaires dans l'atmosphère</i>	15
<i>A Les pesticides dans l'atmosphère</i>	16
1 Un constat : présence de pesticides dans les trois phases de l'atmosphère	16
2 Les sources	17
I Dérive lors de l'épandage	
a Méthodes d'application	
b Formulations	
II Volatilisation	
a Volatilisation post-application	
b L'érosion éolienne	
3 Les différentes phases de l'atmosphère	20
I Distribution gaz/particules	
II Distribution gaz/liquide	
III Le transport	
4 L'élimination des pesticides de l'atmosphère	23
I Le dépôt sec	
II Le dépôt humide	
III Les réactions photochimiques	
a La photolyse	
b La photo-oxydation	
c Les produits de dégradation	
<i>B Les produits phytosanitaires étudiés</i>	29
1 L'agriculture en Alsace	29
I Les différents types de cultures en Alsace	
II Caractéristiques agricoles des produits étudiés	
III Les réglementations en vigueur	
2 Propriétés physico-chimiques	36
3 Toxicité	39
I Les herbicides	
II Les fongicides	
III Les insecticides	
IV Les phénols	
<i>C Conclusion</i>	42
<i>Bibliographie – Chapitre 1</i>	43

Chapitre 2: Techniques expérimentales	57
A Mesure des constantes de Henry	58
1 Définition de la constante de Henry	58
2 Les différentes méthodes	58
I Estimation de H	
II Méthodes expérimentales	
3 Dispositif expérimental	61
I Description du montage	
II Cartouches	
III Tube microporeux	
IV Détermination de la constante de Henry	
4 Analyse des composés	65
I Analyse par GC-MS	
II Analyse par GC-PID	
III Procédure analytique du nonylphénol	
IV Réactifs	
5 Validation de la méthode	70
I Conditions expérimentales	
II Résultats	
III Comparaison avec la littérature	
B Mesures de pressions de vapeur	74
1 Dispositif expérimental	74
I Appareillage	
II Procédure expérimentale	
2 Principe des mesures de pression de vapeur	76
I Détermination du taux de fuite	
II Etalonnage des thermomètres	
3 Validation du dispositif	78
C Cellules d'absorption	79
1 Dispositif expérimental	79
2 Mesures de coefficient d'absorption molaire	80
I Définition	
II Procédure expérimentale	
III Validation de la méthode	
3 Photolyse en phase aqueuse	82
I Procédure expérimentale	
II Principe	
III Analyse par HPLC à détection UV Vis	
D Chambre de Simulation Atmosphérique à irradiation naturelle (EUPHORE)	85
1 Dispositif expérimental	85

I	Description de la CSA	
II	Analyse des composés	
III	Sources de radicaux OH	
2	Principe des études en CSA	89
I	Comportement du dichlorvos sous irradiation	
II	Cinétique relative	
III	Etude des produits de réaction	
E	Conclusion	91
	Bibliographie – Chapitre 2	92
	Chapitre 3	
	Résultats expérimentaux: Constante de Henry	95
A	Les pesticides	96
1	Conditions expérimentales	96
2	Résultats	97
3	Comparaison avec la littérature	101
B	Le phénol et les crésols	103
1	Conditions expérimentales	103
2	Résultats	105
I	Influence de la température	
II	Influence de la salinité	
3	Comparaison avec la littérature	108
I	Influence de la température	
II	Influence de la salinité	
C	Le nonylphénol	115
1	Structures chimiques	115
2	Conditions expérimentales	115
3	Résultats	116
4	Comparaison avec la littérature	118
D	Distribution entre les phases liquide et gazeuse de l'atmosphère	120
1	Fraction en phase aqueuse	120
2	Conclusion	123
	Bibliographie – Chapitre 3	124

Chapitre 4

<i>Résultats expérimentaux: Photochimie en phase aqueuse</i>	<i>127</i>
<i>A Mesures de coefficients d'absorption molaire dans le proche UV</i>	<i>128</i>
1 Conditions expérimentales	128
2 Résultats	129
3 Comparaison avec la littérature	137
<i>B Photolyse</i>	<i>138</i>
1 Conditions expérimentales	138
2 Résultats	139
3 Comparaison avec la littérature	143
4 Conclusion	146
<i>Bibliographie – Chapitre 4</i>	<i>147</i>

Chapitre 5

<i>Résultats expérimentaux: Photooxydation en phase gazeuse</i>	<i>149</i>
<i>A Photolyse</i>	<i>150</i>
1 Conditions expérimentales	150
2 Résultats	151
<i>B Cinétique relative</i>	<i>152</i>
1 Conditions expérimentales	152
2 Résultats	153
3 Comparaison avec la littérature	158
<i>C Mécanisme réactionnel</i>	<i>159</i>
1 Conditions expérimentales	159
2 Résultats	160
3 Conclusion	166
<i>Bibliographie – Chapitre 5</i>	<i>167</i>

<i>Chapitre 6: Implications atmosphériques</i>	<i>169</i>
<i>A Durée de vie estimée par rapport au dépôt humide</i>	<i>170</i>
1 Principe	170
2 Calcul des durées de vie	171
3 Compétition entre H et L_{wc}	172
<i>B Par photolyse directe</i>	<i>174</i>
1 Photolyse en phase aqueuse	174
2 Photolyse en phase gazeuse	176
<i>C Par oxydation photochimique</i>	<i>178</i>
1 Par temps clair	179
I Principe	
II Calcul des durées de vie	
2 Par temps nuageux	182
I Définition de la durée de vie multiphasique	
II Calcul des durées de vie multiphasiques pour les composés étudiés	
III Comparaison des durées de vie par temps clair et par temps nuageux	
IV Comparaison des durées de vie par rapport à la photolyse, au dépôt humide et à l'oxydation par les radicaux OH	
<i>D Flux de nonylphénol en région côtière</i>	<i>190</i>
1 Principe de calcul des échanges air/eau	190
2 Calcul des incertitudes	191
3 Résultats	191
<i>Bibliographie – Chapitre 6</i>	<i>194</i>
<i>Conclusion</i>	<i>198</i>
<i>Publications relatives à cette thèse</i>	<i>201</i>
<i>Annexes</i>	<i>205</i>

Liste des figures

Figure I.1 : Orientation technico-économique des communes en Alsace en 2000 [Agrete, 2004].

Figure II.1 : Schéma du dispositif à équilibre simple pour la mesure de H .

Figure II.2 : Schéma du dispositif de mesure de H avec une colonne à bulles.

Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de constantes de Henry.

Figure II.4 : Purification de la résine XAD-2 par extraction au soxhlet.

Figure II.5 : Chromatogrammes présentant les pics du nonylphénol technique après dérivatisation (250 ng.ml^{-1}) et du NP353 (53 ng.ml^{-1}) (B) en utilisant les masses (m/z) : 207, 221 et 235.

Figure II.6 : Constantes de Henry du lindane dans l'eau distillée en fonction du débit à 293 K.

Figure II.7 : Comparaison de nos valeurs de H expérimentales du lindane avec la littérature.

Figure II.8 : Dispositif expérimental de mesure de pressions de vapeur.

Figure II.9 : Évolution de la pression de vapeur du phénol en fonction du temps à 344,9 K.

Figure II.10 : Droite d'étalonnage du thermocouple en fonction de la température de la sonde de référence.

Figure II.11 : Comparaison de nos valeurs de P_v pour le phénol avec la littérature.

Figure II.12 : Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus).

Figure II.13 : Comparaison du spectre de l'acétone obtenu dans ce travail avec la littérature.

Figure II.14 : Spectre d'émission de la lampe Xénon.

Figure II.15 : Le photoréacteur EUPHORE à Valence (Espagne).

Figure III.1 : Constantes de Henry du diazinon, du métolachlore, de la fenpropidine et du priméthanil en fonction du débit à 293 K.

Figure III.2 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour le diazinon et le métolachlore.

Figure III.3 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour la fenpropidine et le pyriméthanil.

Figure III.4 : Constante de Henry du phénol, o-crésol, m-crésol et p-crésol en fonction du débit à 293 K.

Figure III.5 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour le phénol et les crésols dans l'eau distillée entre 278 et 298 K.

Figure III.6 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du phénol avec la littérature.

Figure III.7 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du o-crésol avec la littérature.

Figure III.8 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du m-crésol avec la littérature.

Figure III.9 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du p-crésol avec la littérature.

Figure III.10 : Structures chimiques du 4(3',5'-diméthyl-3'-heptyl)-phénol, de l'octylphénol tertiaire et du γ -HCH.

Figure III.11 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour les isomères NP353 dans de l'eau salée entre 278 et 298 K.

Figure III.12 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour le t-OP dans de l'eau salée entre 278 et 298 K.

Figure IV.1 : Absorbance à 253,7 nm pour l'alachlore.

Figure IV.2 : Absorbance à 253,7 nm pour le diazinon.

Figure IV.3 : Absorbance à 253,7 nm pour le métolachlore.

Figure IV.4 : Absorbance à 253,7 nm du dichlorvos.

Figure IV.5 : Absorbance à 253,7 et 296,7 nm du 2,4-D.

Figure IV.6 : Absorbance à 253,7 nm de la fenpropidine.

Figure IV.7 : Absorbance à 253,7 et 296,7 nm du cymoxanil.

Figure IV.8 : Absorbance à 253,7 nm de l'isoproturon.

Figure IV.9 : Absorbance à 253,7 et 296,7 nm du pyriméthanil.

Figure IV.10 : Formules chimiques semi développées de l'alachlore et du métolachlore.

Figure IV.11 : Spectres UV-visible de l'alachlore et du métolachlore à 298 ± 2 K dans l'eau.

Figure IV.12 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du diazinon.

Figure IV.13 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du dichlorvos.

Figure IV.14 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée de la fenpropidine.

Figure IV.15 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du 2,4-D.

Figure IV.16 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du cymoxanil.

Figure IV.17 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée de l'isoproturon.

Figure IV.18 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du pyriméthanil.

Figure IV.19 : Évolution de concentration de l'isoproturon et du pyriméthanil en fonction du temps sous irradiation de la lampe Xénon.

Figure IV.20 : Tracé de $\ln([composé]_0/[composé]_t)$ en fonction du temps pour le 2,4-D et l'alachlore.

Figure IV.21 : Évolution de la concentration de l'alachlore et de la fenpropidine en fonction du temps sous irradiation de la lampe Xénon.

Figure V.1 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction du temps pour l'expérience de photolyse.

Figure V.2 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction de $\ln([TMB]_0/[TMB]_t)$ pour l'expérience du 2 juin 2004.

Figure V.3 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction de $\ln([cyclohexane]_0/[cyclohexane]_t)$ pour l'expérience du 2 juin 2004.

Figure V.4 : Tracé de $\ln([cyclohexane]_0/[cyclohexane]_t)$ en fonction de $\ln([TMB]_0/[TMB]_t)$ pour l'expérience du 2 juin 2004.

Figure V.5 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction de $\ln([TMB]_0/[TMB]_t)$ pour l'expérience du 4 juin 2004.

Figure V.6 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction de $\ln([cyclohexane]_0/[cyclohexane]_t)$ pour l'expérience du 4 juin 2004.

Figure V.7 : Tracé de $\ln([cyclohexane]_0/[cyclohexane]_t)$ en fonction de $\ln([TMB]_0/[TMB]_t)$ pour l'expérience du 4 juin 2004.

Figure V.8 : Concentrations des réactifs et produits lors de l'expérience du 3 juin 2004.

Figure V.9 : Spectres IR correspondant au mélange dans la chambre à 12h00 le 3 juin 2004.

Figure V.10 : Rendement du phosgène et de CO pour l'expérience du 1^{er} juin 2004.

Figure V.11 : Rendement du phosgène et de CO pour l'expérience du 3 juin 2004.

Figure VI.1 : Durée de vie multiphasique à 298 et 283K des composés étudiés.

Figure VI.2 : Durées de vie des composés étudiés par temps clair à 283 K et par temps nuageux à 283 et 298 K.

Figure VI.3 : Durées de vie estimées par rapport à la photolyse, au dépôt humide et à l'oxydation par les radicaux OH.

Figure VI.4 : Carte de la baie de la rivière Hudson [Van Ry et al., 2000] située près de New York (USA).

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Émissions de matières actives en Alsace pour l'année de référence 2001 [ASPA, 2004].

Tableau I.2 : Principales caractéristiques d'utilisation agricole des composés étudiés [Index phytosanitaire, 2003].

Tableau I.3 : Caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés.

Tableau II.1 : Rampes de température appliquées pour l'analyse des échantillons en GC-MS des composés étudiés.

Tableau II.2 : Rampes de température appliquées pour l'analyse des échantillons en GC-PID du pyriméthanil et de la fenpropidine.

Tableau II.3 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ du lindane en fonction de la température.

Tableau II.4 : Comparaison des mesures de constantes de Henry et des enthalpies de solvation du lindane avec les travaux précédents.

Tableau II.5 : Conditions d'analyse HPLC des composés étudiés.

Tableau III.1 : Concentrations de pesticides en solution aqueuse.

Tableau III.2 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ du diazinon, du métolachlore, de la fenpropidine et du pyriméthanil en fonction de la température.

Tableau III.3 : Comparaison des valeurs de constantes de Henry expérimentales du diazinon, du métolachlore, de la fenpropidine et du pyriméthanil avec des travaux antérieurs.

Tableau III.4 : Concentrations de phénols en phase aqueuse.

Tableau III.5 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ du phénol, du o-crésol, du m-crésol et du p-crésol en fonction de la température.

Tableau III.7 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du phénol avec les précédents travaux.

Tableau III.8 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du o-crésol avec de précédents travaux.

Tableau III.9 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du *m*-crésol avec de précédents travaux.

Tableau III.10 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du *p*-crésol avec de précédents travaux.

Tableau III.11 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ des isomères NP353(+),NP353(-) et du *t*-OP dans de l'eau salée.

Tableau III.12 : Constantes de Henry et fractions dissoutes des différents composés étudiés à 283 K.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales pour les différents composés étudiés.

Tableau IV.2 : Constantes de photolyse J obtenues sous irradiation par une lampe Xénon pour les différents composés étudiés.

Tableau V.1 : Cinétique relative du dichlorvos : Conditions expérimentales.

Tableau V.2 : Constantes de vitesse de réaction expérimentales (en $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$) entre les radicaux OH et le cyclohexane ou le TMB de la littérature.

Tableau V.3 : Cinétique relative du dichlorvos : Résultats.

Tableau V.4 : Conditions expérimentales pour l'étude du mécanisme de la réaction OH + dichlorvos les 1^{er} et 3 juin 2004.

Tableau V.5 : Rendements en phosgène et CO pour la réaction du dichlorvos avec les radicaux OH les 1^{er} et 3 juin 2004.

Tableau VI.1 : Valeurs des durées de vie des composés étudiés vis-à-vis du dépôt humide à 283 K.

Tableau VI.2 : Valeurs des durées de vie des composés étudiés vis-à-vis du dépôt humide à 283 K.

Tableau VI.3 : Valeurs des durées de vie des composés étudiés vis-à-vis de la dégradation par les radicaux OH à 283 K.

Tableau VI.4 : Constantes de vitesse de la réaction du radical OH avec les différents composés étudiés en phases gazeuse et aqueuse, et leurs durées de vie respectives.

Tableau VI.5 : Estimation des flux du nonylphénol entre l'air et l'eau pour l'estuaire de la rivière Hudson.

Introduction

Les préoccupations en matière de pollution atmosphérique ne cessent de prendre de l'importance. La pollution de l'air a des effets néfastes sur la santé de l'homme, sur les écosystèmes et les climats. Ces nuisances peuvent toucher le cœur des villes comme l'ensemble de la planète et elles ont entraîné une prise de conscience mondiale de la nécessité de réduire les émissions de polluants dans l'atmosphère.

Les niveaux de certains polluants atmosphériques comme les oxydes d'azote ou le dioxyde de soufre sont surveillés en permanence et font l'objet de réglementations. Par contre pour les pesticides, s'il existe bien des normes sur leurs taux dans l'eau ou la nourriture, il n'en existe aucune en ce qui concerne leur concentration dans l'air. Or, il existe un grand nombre de pesticides sur le marché (plusieurs milliers) et ce sont généralement des composés à structure chimique complexe, souvent difficiles à analyser. La France est particulièrement concernée par ce problème puisque c'est le 3^{ème} plus gros consommateur de pesticides dans le monde, avec une surface agricole utile qui représente 55% de son territoire. L'Alsace, de par ses caractéristiques géographiques et climatiques, est très sensible à la dégradation de la qualité de l'air.

De nombreux pesticides ont été interdits ces dernières années en raison de leur persistance dans l'environnement. Ils ont été remplacés par de nouvelles molécules, moins stables, mais peu de données sont disponibles sur le devenir de ces composés dans l'atmosphère. Certaines études ont mis en évidence que la pollution par les produits phytosanitaires touche à la fois les villes et les campagnes. D'autres ont montré qu'il était important de connaître les produits de dégradation des pesticides, qui sont parfois plus toxiques et plus persistants que le composé d'origine. De plus, il semble essentiel de déterminer la toxicité et le devenir de tous les composés épandus sur les surfaces agricoles, et non uniquement ceux de la substance active, qui ne représente qu'un faible pourcentage de produit épandu.

L'atmosphère joue un rôle primordial dans la dissémination des pesticides à l'échelle locale, régionale et globale. Les pesticides entrent dans l'atmosphère par différents processus et peuvent ensuite être transportés dans les différentes phases de l'atmosphère sur des zones très éloignées de leur site d'application et ainsi contaminer des écosystèmes non ciblés. Les différents mécanismes gouvernant le comportement des pesticides dans l'atmosphère, de la source à l'élimination, ainsi que le choix des pesticides étudiés sont

détaillés dans le chapitre 1. Les techniques expérimentales utilisées lors de cette étude sont décrites dans le second chapitre.

L'étude du devenir atmosphérique des pesticides nécessite une bonne connaissance de leur répartition entre les différentes phases de l'atmosphère. A ce titre, le chapitre 3 présente les résultats obtenus pour les mesures de constantes de Henry de plusieurs pesticides, ce qui nous permet de connaître leur distribution entre les phases aqueuse et gazeuse de l'atmosphère.

Les deux principales voies d'élimination des pesticides dans l'atmosphère, induites par la lumière solaire, sont la photolyse directe et les réactions avec les radicaux OH. La photolyse directe du pesticide dans l'atmosphère dépend en partie de son coefficient d'absorption molaire pour une molécule dans la phase aqueuse. Le chapitre 4 présente les spectres d'absorption dans le proche ultraviolet-visible pour 10 composés dont 9 pesticides, ainsi que les résultats des expériences de photolyse en phase aqueuse de 8 composés sous irradiation solaire simulée. D'autre part, des données cinétiques et mécanistiques précises pour l'oxydation atmosphérique des pesticides initiée par le radical OH sont indispensables pour déterminer leur durée de vie dans l'atmosphère. L'étude de l'oxydation photochimique en phase gazeuse d'un pesticide, le dichlorvos, a été effectuée dans la chambre de simulation atmosphérique à irradiation naturelle (Euphore), à Valence en Espagne. Nous avons plus particulièrement étudié la photolyse du dichlorvos, ses cinétiques relatives d'oxydation par les radicaux OH ainsi que ses mécanismes de dégradation en présence de radicaux OH. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre 5.

Le dernier chapitre est, quant à lui, consacré aux implications atmosphériques des résultats obtenus dans ce travail sur les pesticides étudiés. Leurs devenirs dans l'atmosphère sont notamment discutés en terme de durées de vie.

Chapitre 1

Les produits phytosanitaires dans l'atmosphère

Le comportement des produits phytosanitaires dans l'atmosphère est examiné en détail dans ce premier chapitre. Tout d'abord, il a été constaté qu'ils sont présents dans les trois phases de l'atmosphère (gazeuse, liquide et particulaire) avec des distributions différentes selon les espèces. Ensuite, les sources et puits des pesticides dans l'atmosphère seront présentées : on expliquera comment ils entrent dans l'atmosphère, comment ils sont transportés à plus ou moins grande distance et dans quelle phase ils sont majoritairement présents. Les différents processus qui mènent à leur élimination sont passés en revue et commentés. Dans la seconde partie de ce chapitre sont présentés en détail les composés étudiés lors de ce travail de thèse.

A Les pesticides dans l'atmosphère

Il existe une large gamme de produits phytosanitaires et la plupart des études présentées dans la littérature se focalisent généralement sur une classe chimique de pesticides ou sur quelques composés. Ces dernières années, de nombreux pesticides ont été interdits ou sont en cours de réévaluation pour conserver leur autorisation de mise sur le marché. Face à ce marché en continuelle évolution, les études scientifiques passées ne sont pas toujours représentatives de l'état actuel de la pollution atmosphérique par les produits phytosanitaires, mais elles montrent clairement la présence de pesticides et de leurs produits de dégradation dans toutes les phases de l'atmosphère.

1 Un constat : présence de pesticides dans les trois phases de l'atmosphère

L'agriculture intensive a conduit à l'utilisation d'une large palette de pesticides. De nombreuses études font état de la présence de pesticides dans notre environnement. On les retrouve très fréquemment en phase aqueuse : dans les eaux des rivières [Irace-Guigand et al., 2004; Zhang et al., 2004], dans les eaux usées [Katsoyiannis et Samara, 2004], dans les eaux souterraines [Worrall et Kolpin, 2004] et dans les eaux de pluie [Haraguchi et al., 1995]. Mais ils sont aussi présents dans l'air [Coupe et al., 2000], sur les particules de l'atmosphère [Scheyer et al., 2005a] et dans les aliments [Strandberg et Hites, 2001; Rastrelli et al., 2002]. Ils sont ainsi présents dans toutes les phases de l'atmosphère. Spatialement, on en retrouve dans les villes comme dans les campagnes [Sauret, 2002; Scheyer, 2005b].

Les études sur les pesticides se focalisent sur les substances actives utilisées dans les produits commerciaux. Néanmoins, la majeure partie du produit se compose d'adjuvants, permettant de répandre la substance active sur les surfaces ciblées. L'utilisation d'adjuvants, souvent des composés phénoliques, est préoccupante [Krogh et al., 2003].

Les populations d'agriculteurs sont les plus exposées aux risques liés aux pesticides. Des études statistiques démontrent qu'ils ont une probabilité plus grande de développer un cancer [Stoppelli et Crestana, 2005] ou d'avoir des problèmes de stérilité [Petrelli et Mantovani, 2002]. Il est important, aux vues de ces risques, de mieux comprendre quel est le devenir d'un pesticide lorsqu'il entre dans l'atmosphère.

2 Les sources

Les pesticides entrent dans l'atmosphère par deux mécanismes principaux qui sont la dérive au moment des applications, sous l'effet du vent et de la chaleur, et la volatilisation à partir des sols traités [Sauret, 2002]. La volatilisation peut survenir à la surface des plantes et/ou par érosion éolienne sous forme adsorbée sur les poussières de sols traités. Selon les propriétés de la molécule, l'état du sol et les conditions climatiques, la volatilisation peut se poursuivre pendant plusieurs jours, semaines ou mois [Scheyer, 2005b]. Les pesticides peuvent aussi être entraînés par le ruissellement de l'eau de pluie dans les eaux et rivières [Irace-Guigand et al., 2004], et ensuite se volatiliser dans l'atmosphère.

I Dérive lors de l'épandage

a Méthodes d'application

Tout d'abord, on constate qu'une partie des solutions de pesticides appliquées sur les cultures (jusqu'à 50% selon Cross et al. (2001)) au moment de l'épandage n'atteignent pas les surfaces ciblées. La dérive au moment de l'épandage dépend fortement de la méthode d'application du pesticide sur les cultures à traiter ainsi que des conditions météorologiques.

On distingue deux modes d'applications : la pulvérisation avec un flux dirigé vers le sol et la pulvérisation multidirectionnelle effectuée principalement à partir du sol et parfois par voie aérienne. De manière générale, l'application multidirectionnelle induit une plus forte dérive que la pulvérisation par flux dirigé vers le sol [Ware et al., 1969]. On peut noter que l'application par voie aérienne provoque une volatilisation 5 fois plus importante que la pulvérisation depuis le sol à cause des turbulences produites par les avions [Frost et Ware, 1970]. Pour les traitements vers le sol, divers facteurs sont à prendre en compte pour mesurer la dérive, comme le réglage de la hauteur des rampes de pulvérisation, le choix du type de pulvérisation, le calibrage des buses et la vitesse d'épandage.

Il s'agit de trouver un compromis entre une pulvérisation de gouttes fines (quelques dizaines de micromètres) se répartissant de manière plus homogène sur les surfaces ciblées mais très dépendante des conditions météorologiques, induisant une forte dérive et entre une pulvérisation de gouttes plus grosses avec une répartition moins homogène, demandant de plus grandes quantités de pesticides, mais induisant une dérive moindre.

La dérive est favorisée par un temps chaud et sec du fait de la diminution de taille des gouttelettes émises [Briand et al., 2002], mais le vent reste le principal facteur de dérive, et elle est d'autant plus importante que la vitesse du vent est élevée.

b Formulations

Il existe plusieurs types de formulations mises sur le marché. Les plus courantes sont les suspensions concentrées, les poudres mouillables, les granulés ou les concentrés émulsionnables. Pendant une application classique de pesticides avec un flux dirigé vers le sol, dans les années 60, 40% du volume initial de la bouillie de pulvérisation était perdue par volatilisation directe [Cunningham et al., 1962]. Afin de réduire ce phénomène, des surfactants ont été rajoutés dans les solutions afin d'augmenter la tension superficielle de la goutte et ainsi de limiter l'évaporation du solvant, que celui-ci soit de l'eau ou un produit organique. Il existe plusieurs types de surfactants : anioniques, cationiques ou non-ioniques. On trouve dans cette dernière catégorie les alkylphénols éthoxylés, tels les nonylphénols que nous avons étudiés dans ce travail, mais aussi les alcools éthoxylés, des glycols et des mercaptans polyéthoxylés, des esters à longue chaîne carbonée et des alkanolamides [Rosen, 1978]. Avec certaines solutions diluées de polymères, il est possible d'améliorer simultanément les caractéristiques du jet, la déposition des gouttes et la rétention du produit sur la surface de la plante cible [Mun et al, 1999]. Les surfactants jouent un rôle considérable dans la formulation du pesticide, parfois plus important que la substance active elle-même. On trouve par exemple du 4-nonylphénol, un surfactant, présent à plus de 50% dans le Matacil, un pesticide pulvérisé sur les forêts canadiennes [Ahel et Giger, 1985].

II Volatilisation

Le terme de « volatilisation » comprend tous les processus physico-chimiques de transfert des composés du sol ou des plantes vers l'atmosphère. L'entrée des pesticides dans l'atmosphère semble aussi importante par volatilisation que pendant leur application.

a Volatilisation post-application

Une deuxième source d'entrée des pesticides dans l'atmosphère est la volatilisation après l'épandage [Glotfelty et al., 1989]. Cette volatilisation peut s'effectuer sur de longues périodes, et explique la présence de pesticides hors des périodes d'épandages. Son importance diffère selon les composés, mais elle peut atteindre 80% en quelques jours pour certains composés [Taylor et al., 1976 ; Glotfelty et al., 1984 ; Majewski et al., 1993].

La volatilisation dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques du composé (pression de vapeur, solubilité et constante de Henry), mais elle peut être influencée par les conditions météorologiques (température, humidité, ensoleillement [Glotfelty et al., 1984]) et la nature de la surface d'adsorption du pesticide [Rüdel, 1997]. Ainsi, des études ont montré que la volatilisation était plus importante à partir des feuilles

que du sol [Siebers et al., 1993 ; Stork et al., 1994] et qu'en l'absence d'humidité dans le sol, la volatilisation était faible voire nulle [Spencer et al., 1969 ; Majewski et al., 1991 ; Cherif et Wortham, 1997]. Mais dans un même temps, Cross et al. (2001) ont observé une diminution de la volatilisation avec la croissance des plantes. La volatilisation serait accentuée lors de la formation de rosée à l'aube et le soir, lors des mouvements d'humidité à la surface, permettant d'expliquer les pics de concentrations observés au lever et au coucher de soleil [Briand et al, 2003]. D'après Burkhard et Guth (1981), une élévation de température de 10°C entraîne une volatilisation des pesticides 3,5 fois plus rapide en 24h. La volatilisation serait aussi influencée par la vitesse du vent [Bedos et al., 2001].

En conclusion, la volatilisation est un phénomène complexe dépendant de la nature du composé et des conditions environnementales [Grass et al., 1994 ; Bedos et al., 2002].

b L'érosion éolienne

Les composés de type granulés ou poudres, ou les pesticides qui se sont adsorbés sur le sol, peuvent être entraînés par le vent et ainsi entrer dans l'atmosphère. Les facteurs influençant l'érosion éolienne sont la vitesse du vent, l'humidité du sol, la nature du sol, le couvert végétal, les pratiques agricoles et la taille des particules [Loki et al., 2005 ; Li et al., sous presse,a]. Les plus petites particules sont entraînées préférentiellement dans l'atmosphère. Ainsi, les particules de diamètre inférieur à 20 µm peuvent avoir un temps de résidence de l'ordre de la semaine et parcourir plusieurs centaines de kilomètres [Alfaro et al., 2004]. Les plus grosses roulent au sol et migrent dans la direction du vent. Ces déplacements sont de l'ordre de quelques centaines de mètres. Ces grosses particules sont donc généralement déposées à proximité de l'épandage.

Certains facteurs peuvent limiter l'érosion éolienne. La présence de haies ou de rangées d'arbres agit comme brise-vent et rend le sol moins vulnérable à l'érosion éolienne [Cornelis et Gabriels, 2005]. De meilleures pratiques agricoles, une amélioration des équipements agricoles ainsi que la stabilisation des surfaces cultivées en les arrosant d'eau ou avec des produits commerciaux réduisent l'érosion éolienne [Nordstrom et Hotta, 2004].

Il faut noter que la contribution de l'érosion éolienne à la contamination de l'atmosphère par les pesticides n'est pas la plus importante ni la plus étudiée.

3 Les différentes phases de l'atmosphère

Les pesticides émis dans l'atmosphère sont distribués entre les phases gazeuse, aqueuse et particulaire et leur distribution dépend de leurs propriétés physico-chimiques (pression de vapeur, constante de Henry) ainsi que des conditions climatiques (température, vent, hauteur des nuages) [Tsal et Cohen, 1991; Briand et al., 2002]. Il est essentiel de savoir dans quelle phase se trouve le pesticide pour pouvoir prédire son devenir atmosphérique.

I Distribution gaz/particules

La distribution gaz/particules a été étudiée pour de nombreux composés, tels les biphényles polychlorés (PCB) [Bidleman et Foreman, 1987], les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [Pankow, 1991; Pankow, 1994; Jenkins et al., 1996] et plus récemment pour les produits phytosanitaires [Granier et Chevreuil, 1997; Sanusi et al., 1999; Sofuoglu et al., 2004; Scheyer et al., 2005a].

Le coefficient de partition gaz/particule K_p traduit l'équilibre d'un composé entre la phase gazeuse et la phase particulaire selon la relation suivante :

$$K_p = \frac{[P]}{[G] \times [TSP]}$$

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

Il existe plusieurs manières de déterminer la distribution gaz/particules dans l'atmosphère. On peut citer le modèle théorique de Junge [Junge, 1977], qui est le premier modèle théorique de répartition. Il considère que l'équilibre de sorption entre la phase gazeuse et les particules en suspension est atteint rapidement dans l'atmosphère. Ce modèle est illustré par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{[P]}{[P] + [G]} = \frac{cS_t}{P_L^\circ + cS_t}$$

où Φ représente la fraction de composé adsorbé sur les particules, P_L° (Pa) la pression de vapeur saturante du composé liquide, S_t ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) la surface des particules et c (Pa.m) une constante qui dépend de la chaleur de condensation et de la masse molaire du composé considéré.

Junge (1977) propose une valeur de c fixée à 0,17 Pa.m pour les composés à masse molaire élevée (ce qui est fréquemment le cas pour les pesticides). Les surfaces typiques de particules varient entre $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (bruit de fond atmosphérique) et $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

(atmosphère urbaine) avec une moyenne typique de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ [Whitby, 1978; Van Pul et al., 1998]. On trouve ainsi d'après ce modèle que pour un composé dont P°_L est supérieure à $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, plus de 90% de la substance est en phase gazeuse. A l'inverse, pour $P^\circ_L < 2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, plus de 90% de la molécule est adsorbé sur les particules en suspension. A partir des pressions de vapeurs des différents composés étudiés (voir tableau I.3), l'alachlore (99,2%), le diazinon (99,8%), le dichlorvos (100%), la fenpropidine (99,8%), le lindane (99,5%), le métolachlore (99,4%), le pyriméthanyl (98,9%), le phénol (100%) et les crésols (100%) ainsi que le nonylphénol, sont essentiellement en phase gazeuse d'après ce modèle. Le cymoxanil avec une valeur de $P^\circ_L = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ peut aussi être considéré comme essentiellement en phase gazeuse (85,5%). Le 2,4-D et l'isoproturon sont quant à eux majoritairement présents dans la phase particulaire avec des valeurs respectives de 69,9% et 88,9%.

Cependant, ce modèle présente des lacunes pour décrire la répartition des pesticides entre les phase gazeuse et particulaire, probablement dues aux propriétés physico chimiques qui peuvent affecter les mécanismes de désorption [Sanusi et al., 1999 ; Ma, 2000]. Goos et Schwarzenbach (1998) ont adapté ce modèle en prenant en compte les mécanismes de sorption.

D'autre part, Yamasaki et al. (1982) propose de considérer que la répartition gaz/particules met principalement en jeu des phénomènes d'adsorption physique sur la phase particulaire et que l'on peut alors utiliser le modèle de sorption linéaire de Langmuir :

$$\log K_p = \frac{a}{T} + b$$

où T est la température (K) et a , b sont les constantes spécifiques du composé étudié.

Pour les HAP, les régressions linéaires de la dépendance de K_p vis à vis de la température donnent des coefficients de corrélation variant entre 0,57 [Jenkins et al., 1996] et 0,9 [Yamasaki et al., 1982], qui sont en accord avec les valeurs obtenues grâce à la théorie de Junge. Par contre, pour certains pesticides, il n'y a qu'une faible corrélation entre $\log K_p$ et l'inverse de la température [Sanusi et al., 1999]. Ce modèle ne permet pas, en général, d'expliquer convenablement la répartition gaz/particules des pesticides dans l'atmosphère.

La répartition semble dépendre d'autres facteurs. Parmi ces facteurs, l'humidité relative de l'air pourrait influencer le partage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des isomères de l'hexachlorohexane (HCH) entre les phases gazeuse et particulaire [Lane et al., 1992 ; Pankow et al., 1993], mais de façon mineure. La nature des particules semble jouer un rôle dans la distribution gaz/particules [Fernandez et al., 2002]. On peut effectivement supposer que l'adsorption des pesticides sera très différente sur des particules carbonées ou minérales.

La partition octanol/air (K_{ow}) exprime la tendance qu'a un composé à migrer de l'air vers un produit organique. K_{ow} pourrait aussi influencer sur le coefficient de partition K_p pour les

composés organiques semi-volatils [Finizio et al., 1997]. D'après ces auteurs, l'octanol aurait des propriétés absorbantes proches de celles des particules atmosphériques et l'association des deux termes K_{ow} et K_p donnerait de meilleurs résultats pour l'estimation de la partition air/particules des pesticides organochlorés. De plus, un modèle associant K_p à K_{ow} donne de bons résultats pour certains pesticides [Sofuoglu et al., 2004].

II Distribution gaz/liquide

La distribution gaz/liquide du pesticide dans l'atmosphère dépend essentiellement de sa constante de Henry. D'après Seinfeld et Pandis (1998), la fraction f_x d'un composé non réactif dissout dans des gouttes d'eau des nuages peut être donnée par l'équation suivante :

$$f_x = \frac{H \times R \times T \times L_{WC}}{H \times R \times T \times L_{WC} + 1}$$

où H est la constante de Henry ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($0,08205 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et L_{WC} est la constante sans dimension représentant la quantité moyenne d'eau liquide contenue dans les nuages ($4,2 \times 10^{-7}$) [Kolb et al., 1994]. Lorsque les fractions en phase aqueuse des pesticides sont élevées, cela implique que le dépôt par voie humide tient un rôle important dans leur élimination de l'atmosphère et que les réactions de dégradation photochimiques auront essentiellement lieu dans la phase aqueuse.

Cependant, la présence de particules en suspension pourrait perturber l'équilibre gaz/liquide d'après Ma (2000) : les pesticides sous forme particulaire viendraient se solubiliser dans les gouttes d'eau atmosphériques et ainsi modifier l'équilibre. Par conséquent, les concentrations dans la phase liquide seraient supérieures à celles prévues par la loi de Henry.

III Le transport

L'atmosphère est le principal vecteur de dissémination de produits organiques semi-volatils comme les pesticides, d'après Bidlemann (1988). De manière globale, les pesticides entrent dans l'atmosphère dans les régions chaudes ou tempérées, puis ils sont transportés dans l'atmosphère et se condensent dans les régions froides du globe : typiquement les régions polaires [Wania et Mackay, 1993; Simonich et Hites, 1995] ou les régions de hautes montagnes [Blais et al., 1998 ; Li et al., sous presse,b]. On retrouve ainsi des concentrations élevées de pesticides dans l'air et dans les eaux de surface dans des régions reculées [Donald et al., 1998] à cause du transport à longue distance. On peut dès lors, à cause des phénomènes de transport, s'interroger sur la notion d' « agriculture biologique ».

La durée de vie des pesticides dans l'atmosphère conditionne leur transport à plus ou moins grande distance. Elle est directement liée aux processus d'élimination de l'atmosphère qui sont les dépôts secs et humides ainsi que les dégradations (photo)chimiques. Par exemple, un composé ayant un temps de résidence dans l'atmosphère de 24h, avec une vitesse du vent moyenne de 5 m.s^{-1} , sera transporté sur environ 400 km [Van Pul et al., 1998]. La durée de vie d'un pesticide dans l'atmosphère est directement liée à sa distribution entre les différentes phases de l'atmosphère, celle-ci dépendant en grande partie des propriétés physicochimiques des molécules.

En effet, les molécules possédant une constante de Henry élevée seront essentiellement présentes dans les nuages et seront transportées par ce biais tandis que celles possédant une valeur de H faible seront transportées par la phase gazeuse atmosphérique. Les pesticides avec des pressions de vapeur faible seront associés à des particules dans l'atmosphère, et seront éliminés soit par dépôt, soit par lessivage par les pluies. Ces composés ont en général des temps de résidence plus faibles que les composés peu solubles qui sont essentiellement sous forme gazeuse dans l'atmosphère [Bidleman, 1988]. Mais il reste difficile de prédire le comportement général des pesticides car chaque composé a ses propres caractéristiques et réagit différemment dans l'atmosphère [Bossan et al., 1995].

Le transport des pesticides est grandement influencé par les conditions météorologiques. En effet, une température ambiante élevée couplée à une faible humidité favorisera le transport [Larsson et al., 1990], l'équilibre gaz/particules étant déplacé vers la phase gazeuse. Bien évidemment, des vents forts favoriseront le transport.

4 L'élimination des pesticides de l'atmosphère

Après leur entrée dans l'atmosphère, les principales voies d'élimination des pesticides, qui vont être détaillées ci-dessous, sont les dépôts secs et humides ainsi que les réactions photochimiques.

I Le dépôt sec

Le dépôt sec est défini comme le dépôt de composés au sol sous forme gazeuse, sous forme d'aérosol ou associés à des particules. Ils peuvent se déposer, s'adsorber ou être adsorbés sur des surfaces variées comme le sol, l'eau ou les plantes [Muir et al., 1995 ; Dickhut et Gustafson, 1995] et entrer dans les écosystèmes aquatiques et terrestres. Il a été

observé que pour les pesticides chlorés les flux de dépôts secs sont 1,5 à 5 fois plus importants que les dépôts humides [Eisenreich et al., 1981].

Il est possible d'estimer le dépôt sec en calculant une vitesse de déposition au sol:

$$V_d = 100 \times \left(\frac{X}{86400} \right)$$

où V_d est la vitesse de déposition en cm.s^{-1} , X (m.jour^{-1}) est la déposition sèche représentée par une quantité de matière par unité de surface par jour ($\text{ng.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) rapportée à la concentration du composé dans l'air ambiant (ng.m^{-3}), 86 400 correspond à la conversion des jours en secondes et 100 à la conversion des mètres en cm.

On a ainsi : $F = -C \times V_d$, où F ($\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) représente le flux vertical de dépôt c'est à dire une quantité de matière par unité de surface et de temps, C (g.m^{-3}) est la concentration locale de l'espèce se déposant.

La vitesse de déposition est difficile à déterminer car elle dépend de nombreux paramètres comme la taille des particules, les propriétés chimiques des composés, les propriétés de la surface ou les conditions météorologiques. La vitesse de dépôt est différente suivant que le composé est en phase gazeuse ou associé à des particules [Van Pul et al., 1998] et il y a peu de données sur la distribution en taille des particules étudiées. Une vitesse standard de dépôt de $0,15 \text{ cm.s}^{-1}$ a été définie pour les particules de moins de $10 \mu\text{m}$ [Van Jaarsveld et al., 1997]. Une valeur moyenne de $0,34 \text{ cm.s}^{-1}$ a été choisie par Park et al. (2001) afin d'estimer le dépôt sec de pesticides organochlorés et des flux compris entre $0,03$ et $4,86 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ont ainsi été calculés par ces auteurs. Sur un même site, les vitesses de dépositions mesurées varient grandement selon la période de prélèvement. Par exemple pour le 2,4-D, elles étaient comprises entre $0,29$ et $4,89 \text{ cm.s}^{-1}$ dans les prairies canadiennes (Regina et Waskesiu) en 1993 et 1994 [Waite et al., 2002]

II Le dépôt humide

Les pesticides peuvent aussi être éliminés de l'atmosphère par les pluies. D'après Ligocki et al. (1985), une pluie nettoie complètement l'atmosphère pour 2-3 jours. Les pluies provenant de nuages contaminés peuvent être chargées de substances phytosanitaires (« rain-out »), mais elles peuvent aussi lessiver les basses couches de l'atmosphère et se charger de substances actives avant d'atteindre le sol (« wash-out »). Les quantités de pesticides déposés au sol par les précipitations sont mesurées en recueillant la pluie ou la neige. Le « rain-out » et le « wash-out » peuvent être observés indépendamment en effectuant des prélèvements séquentiels d'échantillons de pluie : lors des 10 premières minutes de l'évènement pluvieux, l'échantillon d'eau de pluie est recueilli dans un récipient. La pluie a lessivé l'atmosphère. Ce premier échantillon est composé du « rain out » ainsi que

du « wash-out ». Puis après 10 minutes, l'eau de pluie est recueillie dans un deuxième flacon, qui représentera alors uniquement le « rain-out ».

D'autre part, la pluie recueillie sous le couvert des arbres et à découvert ne présente pas les mêmes concentrations. La cime des arbres et leur feuillage semblent agir comme des filtres pour les polluants atmosphériques [Bernhardt et Ruck, 2004].

Le dépôt humide est plus efficace pour l'élimination des particules que pour l'élimination des composés gazeux. En effet, seuls les composés possédant de fortes constantes de Henry (exprimées en $M^{-1}.atm^{-1}$) seront bien éliminés de l'atmosphère.

On peut noter la présence des produits de dégradation de pesticides dans les eaux de pluie, notamment les produits de dégradation de l'atrazine, de la terbutylazine, du 2,4-D, du flamprop-p-isopropyl, du fluazyfop-p-propyl et de la simazine [Asman et al., 2005]. D'après Ma (2000), les flux annuels entre 1993 et 1996 mesurés pour les pluies dans le Minnesota varient entre 50 et 200 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$ pour les triazines et entre 50 et 100 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$ pour les acétanilides.

III Les réactions photochimiques

La photochimie atmosphérique est une voie efficace d'élimination des produits phytosanitaires car elle transforme les composés chimiques en des molécules à plus petits poids moléculaires. Les polluants peuvent être ainsi partiellement ou complètement dégradés.

a La photolyse

La photolyse directe est une voie d'élimination des pesticides de l'atmosphère. Le taux de photodissociation est fonction de la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ pour les molécules dans la phase gazeuse, ou du coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ pour les molécules dans la phase aqueuse, du rendement quantique primaire de photolyse $\Phi(\lambda)$ et du flux actinique solaire $I(\lambda)$. La photolyse directe atmosphérique n'est possible que pour des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. Or, les pesticides absorbent souvent à des longueurs d'ondes plus faibles [Floesser-Muller et Schwack, 2001]. Néanmoins, pour certains pesticides, la photolyse est clairement mise en évidence [Kochany et Maguire, 1994 ; Moza et al., 1998 ; Schick et al., 1999]. Pour que la photolyse soit possible, il faut que le spectre d'absorption du pesticide présente des recouvrements avec celui de la lumière solaire. A cause des faibles pressions de vapeur des pesticides, la mesure directe de leur section efficace d'absorption avec des cellules d'absorbance classiques n'est pas possible [Yujing et Mellouki, 2000 ; Horowitz et al., 2001] et seuls quelques travaux sur la photolyse concernent les phases gazeuse et particulaire [Bossan et al., 1995]. De ce fait, les études sur la photolyse en phase aqueuse des pesticides sont plus nombreuses, et Burrows et al.

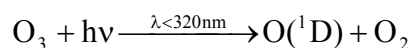
(2002) les dénombre en fonction du type d'étude (identification de produits, étude cinétique, étude mécanistique ou étude toxicologique).

b La photo-oxydation

Les principaux oxydants de la troposphère

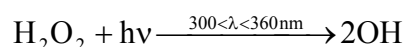
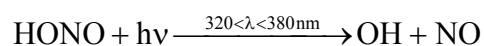
Les pesticides peuvent être éliminés de l'atmosphère par des réactions d'oxydation photochimiques. Les principaux oxydants dans la troposphère en phase gazeuse sont le radical OH et O₃, avec une contribution nocturne du radical NO₃. Les atomes Cl peuvent également jouer un rôle dans les zones côtières et marines.

Les réactions vis à vis des radicaux NO₃ ainsi que de l'ozone sont des processus considérés comme lents pour les pesticides, tandis que la réaction avec le radical OH semble être le processus principal d'oxydation atmosphérique [Atkinson et al., 1989, 1994, 1999]. La concentration troposphérique du radical OH est le plus souvent estimée à 1×10⁶ radicaux.cm⁻³ sur 24 heures [Hein et al., 1997]. La principale source de radicaux OH dans l'atmosphère est la photolyse de l'ozone, qui peut s'écrire :



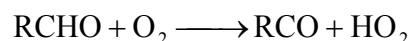
Seule une faible partie d'atome O(¹D) formé réagit avec la vapeur d'eau pour former des radicaux OH. Le reste est désactivé par collision avec O₂ ou N₂.

Il existe des sources additionnelles de radicaux OH importantes dans les zones polluées. Ils peuvent être produits par la photolyse de l'acide nitreux (HONO) qui est un produit des réactions hétérogènes des NO_x ou par la photolyse de H₂O₂, selon :

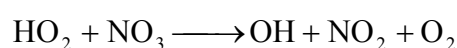
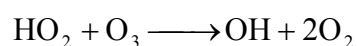
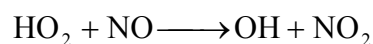


L'acide nitreux s'accumule pendant la nuit par réaction hétérogène de NO₂ avec H₂O adsorbée, et est rapidement photodissocié dès le lever du jour.

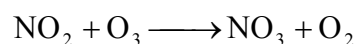
Les radicaux HO₂ sont produits par oxydation ou par photolyse des composés organiques volatils (COV), et conduisent à la formation d'un radical acyle RCO, où R représente une chaîne carbonée.



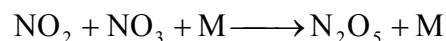
Les radicaux HO₂ peuvent former des radicaux OH selon les réactions suivantes :



La réaction de HO₂ avec NO₃ est une source nocturne de radicaux OH [Mellouki et al., 1988]. Le radical NO₃ est produit par la réaction :



et sa concentration est régie par l'équilibre :



Les radicaux NO₃ sont rapidement photolysés le jour. La teneur troposphérique en NO₃, en milieu modérément pollué, peut atteindre quelques centaines de pptv [Wayne et al., 1991].

La concentration en ozone peut atteindre jusque 100 à 200 ppbv en zone urbaine. Elle est plus faible au dessus des océans et des forêts, c'est à dire en troposphère naturelle, où elle varie entre 20 et 40 ppbv [Megie et al., 1993].

L'atome de chlore, formé à partir des aérosols marins, aurait une concentration environ dix fois plus faible que celle du radical OH [Platt et Janssen, 1996] mais l'oxydation des hydrocarbures par Cl n'est pas toujours négligeable du fait de leur forte réactivité avec Cl.

La photo-oxydation des pesticides

La (photo)oxydation des pesticides dans l'eau est un domaine très étudié ces dernières années car c'est un procédé très intéressant susceptible de les éliminer lors du traitement des eaux polluées [Burrows et al., 2002 ; Niang-Gaye et Karpel Vel Leitner, 2005], mais elle reste très peu étudiée dans l'air. Legrini et al. (1993) ont compilé les données existantes sur les processus photochimiques entrant dans le traitement des eaux usées. Les nouvelles méthodes de (photo)dégradations catalytiques cherchent à minéraliser les pesticides présents dans l'eau en des composés non toxiques pour l'environnement [Legube et Karpel Vel Leitner, 1999 ; Devipriya et Yesodharan, 2005].

La photo-oxydation des pesticides par le radical OH est très étudiée dans la phase aqueuse [Evgenidou et Fytianos, 2002 ; Palm et al., 2003 ; Derbalah et al., 2004] et les réactions de photo oxydation sont souvent effectuées en présence de catalyseur, toujours dans le but d'éliminer le plus rapidement possible le pesticide du milieu aqueux [Evgenidou et al., 2005]. On trouve aussi quelques études sur la photo-oxydation des pesticides en phase gazeuse [Hebert et al., 2000] ainsi que dans la phase particulaire [Palm et al., 1998] afin de mieux appréhender leur devenir dans l'atmosphère.

c Les produits de dégradation

Il est très important de connaître les produits de dégradation formés par les pesticides une fois entrés dans l'environnement pour évaluer leur toxicité pour la santé de l'homme et l'environnement [Zamy et al., 2004]. En général les produits de dégradation sont moins toxiques que leurs composés parents [Day et al., 1990 et 1996] sauf pour certaines exceptions [Guillard et al., 2001 ; Lanyi et Dinya, 2005]. Cela s'explique de plusieurs façons : le produit dégradé peut représenter la partie active du composé parent et être ainsi plus toxique pour l'environnement ou alors le produit de dégradation s'accumule en quantité plus importantes dans l'environnement ce qui le rend plus toxique que son composé parent.

L'évaluation de la toxicité des produits de dégradation de pesticides est récente. Il n'existe que peu d'études et de données sur les produits de dégradation des pesticides, il est donc difficile de tirer des généralités sur leur toxicité [Sinclair et Boxall, 2003].

L'analyse des produits de dégradation est rendue difficile par leurs faibles concentrations dans le milieu et l'analyse de composés inconnus n'est pas aisée. Les produits de dégradation de l'atrazine et du terbutylazine ont été détectés dans l'air et dans les échantillons d'eau de pluie après quelques semaines [Sauret, 2002]. Andreu et Pico (2004) ont quant à eux rassemblé les données de la littérature pour lister les produits de dégradation de nombreux pesticides dans le sol.

B Les produits phytosanitaires étudiés

Ce paragraphe est consacré à la présentation des produits phytosanitaires étudiés dans le cadre de cette thèse. Ceux utilisés pour les grandes cultures (maïs, blé) et la vigne ont été ciblés en priorité car ces cultures sont majoritairement présentes en Alsace. Ensuite, les substances actives correspondant à des tonnages importants dans les trois catégories : fongicides, herbicides et insecticides, ont été privilégiées tout en prenant soin de varier les familles chimiques. De plus les substances actives dont l'incorporation est autorisée dans les produits (inscrites à l'annexe I de la directive 91/414/CE) ont été choisies préférentiellement. Les propriétés physico-chimiques des molécules telles la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur et la constante de Henry ont aussi été primordiales dans le choix du composé. Ces propriétés restreignent le nombre de composés susceptibles d'être étudiés au laboratoire, notamment pour la mesure de constantes de Henry. Enfin, la toxicité de la substance active entre en compte dans le choix du composé à étudier.

1 L'agriculture en Alsace

I Les différents types de cultures en Alsace

L'agriculture alsacienne est très diversifiée : on y cultive par exemple la vigne, les céréales, le tabac, le houblon, les fruits et légumes, les betteraves, les choux à choucroute. Cependant, la vigne et les grandes cultures sont les deux orientations principales en Alsace. La viticulture est devenue majoritaire et concerne 30% des exploitations en 2000. La deuxième orientation la plus répandue en Alsace, les grandes cultures (céréales et oléagineux), rassemble 27% des unités agricoles. Les exploitants, surtout présents dans la plaine d'Alsace, produisent du maïs-grain et du blé tendre. Le maïs-grain représente à lui seul près des trois quarts des superficies alsaciennes de céréales en 2000. Les orientations mixtes, relativement moins présentes, concernent 18% des exploitations et pratiquent l'élevage [Agriste, 2001]. On peut voir ci-dessous la répartition géographique des cultures en Alsace.



Figure I.1 : Orientation technico-économique des communes en Alsace en 2000 [Agreste, 2004].

En France, l'utilisation de fongicides est prédominante (environ 50% des tonnages utilisés). Les herbicides représentent environ 30% des tonnages utilisés tandis que les insecticides correspondent à un faible pourcentage. Cependant les quantités de pesticides utilisées peuvent différer selon que l'on se place à l'échelle nationale ou régionale. Ainsi, en Alsace, les herbicides sont très utilisés à cause des grandes surfaces céréalières de la plaine.

Tableau I.1 : Émissions de matières actives en Alsace pour l'année de référence 2001 [ASPA, 2004].

Type de produit	Emissions (kg.an ⁻¹)	Cultures principalement concernées
Fongicides	8400	Viticulture, arboriculture
Herbicides	40700	Maïs, blé
Insecticides	5400	Viticulture, maïs
Produits divers	130	Blé

D'après l'ASPA (2004), on peut voir dans le tableau I.1 que les herbicides sont largement représentés en Alsace (75% des émissions). Ainsi, les transferts de fongicides et d'insecticides vers l'atmosphère seraient environ cinq et huit fois plus faibles respectivement que ceux des herbicides. Ces larges émissions d'herbicides sont essentiellement dues aux types de cultures pratiquées en Alsace (maïs, blé, etc). Celles-ci ont été calculées en utilisant la méthode EPA « Food and Agricultural Industries » : elle permet d'estimer d'une part les émissions dues aux matières actives des produits (en fonction des pressions de

vapeur des molécules et du type d'application) et d'autres part celles dues aux formulants (en fonction du type de formulation du produit).

II Caractéristiques agricoles des produits étudiés

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier les pesticides associés aux cultures prédominantes en Alsace. Le tableau ci-dessous présente les composés étudiés dans cette thèse et plus précisément nous renseigne sur la classe du pesticide, sa famille chimique, les cultures ciblées et le rang d'utilisation en France en 2000, les rangs d'utilisation en Alsace n'étant pas disponibles.

Tableau 1.2 : Principales caractéristiques d'utilisation agricole des composés étudiés [Index phytosanitaire, 2003].

Composé	Classe	Famille chimique	Cultures ciblées	Rang d'utilisation en France ^a
Alachlore	Herbicide	Acétamides	Maïs	2
2,4-D	Herbicide	Aryloxyacides	Maïs, blé, orge, fruitiers, asperge, gazon	4
Isoproturon	Herbicide	Urées substituées	Blé, orge, seigle	1
Métolachlore	Herbicide	Acétamides	Maïs	2
<i>o</i> -crésol <i>m</i> -crésol <i>p</i> -crésol Phénol	Fongicide	Phénols	Locaux et matériel d'élevage	*
Cymoxanil	Fongicide	Acétamides	Vigne, pomme de terre	7
Fenpropidine	Fongicide	Pipéridines	Blé, orge	*
Pyriméthanil	Fongicide	Anilino-pyrimidines	Vigne, fruits et légumes	*
Diazinon	Insecticide	Organo-phosphorés	Vigne, betterave, asperge,	1
Dichlorvos	Insecticide	Organo-phosphorés	Vigne, toutes cultures, légumes, rosier	1
Lindane	Insecticide	Organochlorés	Toutes cultures	*
nonylphénol	Adjuvant pour herbicide, fongicide et insecticide	Phénols	Toutes cultures	*

^a par classe et par famille chimique de pesticides

* Non classé

❖ Les herbicides

Les acétamides comme l'alachlore et le métolachlore sont des pesticides largement utilisés, appliqués avant les plantations, en traitement pré-émergent et post-émergent pour contrôler de manière annuelle la poussée des mauvaises herbes, principalement pour le maïs, mais aussi pour le blé, le coton, le tournesol, le soja et les haricots. D'après Chesters et al. (1989), la quantité annuelle de métolachlore utilisée pour l'agriculture aux États-Unis est estimée à 22×10^6 kg. En 1997, les quantités annuelles d'alachlore et de métolachlore utilisées pour l'agriculture aux États-Unis étaient respectivement de $6,8 \times 10^6$ et $30,3 \times 10^6$ kg [U.S.G.S., 1997]. En 2001, entre $2,7 \times 10^6$ kg et $4,1 \times 10^6$ kg d'alachlore et entre $6,8 \times 10^6$ kg et $10,0 \times 10^6$ kg de métolachlore ont été vendus sur le marché agricole américain [EPA, 2004]

Le 2,4-D est un herbicide de la famille des aryloxyacides principalement utilisé sur les céréales [BCPC, 1997 ; Index phytosanitaire, 2003]. Les herbicides de la famille des aryloxyacides comme le 2,4-D étaient les plus utilisés dans le monde dans les années 70 [Bovey et Young, 1980] et en 2001, le 2,4-D était le pesticide le plus utilisé aux U.S.A. dans le secteur commercial et le secteur du jardinage avec respectivement 3,6 – 5,0 et 7,3 – 8,2 $\times 10^6$ kg vendus [EPA, 2004].

L'isoproturon fait parti de la famille chimique des urées substituées, qui est la plus utilisée en France dans la catégorie des herbicides. Il s'emploie principalement sur le blé, l'orge et le seigle [Index Phytosanitaire, 2003]. Il inhibe le transport électronique lors de la photosynthèse [Berger et Heitefuss, 1991]. C'est un herbicide très efficace, et de ce fait, très employé : en 1996, plus de 3 millions d'hectares étaient traités avec de l'isoproturon au Royaume Uni [Thomas et Wardman, 1999]. Entre l'automne 1997 et les récoltes de 1998, $3,48 \times 10^6$ kg d'isoproturon ont été épandus sur les cultures ; après l'acide sulfurique ($12,7 \times 10^6$ kg), c'est la plus grosse utilisation de composé agrochimique au Royaume Uni [MAFF, 1998].

❖ Les fongicides

Le cymoxanil est un acétamide efficace contre les maladies des plantes causées par les champignons appartenant à la famille des Perenosporales. En pratique, il est principalement utilisé contre la moisissure de la vigne (*Plasmopara viticola*) et contre la brunissure des pommes de terre (*Phytophthora infestans*) [Klopping et Delp, 1980]. Environ 20 tonnes de cymoxanil ont été utilisées sur des champs de pommes de terre aux États-Unis en 1997 [U.S.G.S., 1997].

La fenpropidine est un fongicide de la famille des pipéridines. Cette substance active peut être utilisée seule, ou en association avec d'autres substances actives qui sont le plus

souvent des fongicides de la catégorie des IBS (Inhibiteurs de la Biosynthèse de Stéroïds). Utilisée seule, son activité fongicide s'exerce principalement vis-à-vis de l'Oïdium du blé et de l'orge. Associée à d'autres fongicides, elle s'utilise sur le blé, l'orge, le seigle, la triticales et les betteraves [Index phytosanitaire, 2003].

Le pyriméthanol est une anilinopyrimidine très active contre la pourriture grise (*Botrytis cinerea*) et contre les croûtes des pommes et des poires (*Venturia inaequalis* et *Venturia pirina*) [Gullino et al., 2000]. Il est apparu depuis peu sur le marché des produits phytosanitaires. Son mode d'action consiste à inhiber la biosynthèse de la méthionine [Masner et al., 1994].

❖ Les insecticides

Parmi les insecticides étudiés dans ce travail, on trouve deux familles chimiques : les organophosphorés et les organochlorés. Les composés organophosphorés comme le diazinon ou le dichlorvos ont remplacé les composés organochlorés comme le lindane connus pour leur persistance et leur accumulation dans l'environnement. Les composés organophosphorés représentent près de 70% du marché américain des insecticides en 2001 [EPA, 2004].

Jusqu'en 1978, le lindane était composé d'un mélange d'isomères d'hexachlorocyclohexane (α -HCH, β -HCH, γ -HCH) aussi appelé HCH technique et qui était utilisé comme insecticide. Il contenait une proportion de 50% à 80% de α -HCH, de 8 à 15% de γ -HCH et quelques traces de β -HCH. Ce mélange a ensuite été remplacé par le lindane composé à plus de 90% de l'isomère γ -HCH, le seul ayant des propriétés insecticides. Son autorisation de mise sur le marché (AAM) a été retirée définitivement en juin 2001. En effet, le lindane, avec ses liaisons carbone-chlore, est très stable. Il est résistant à la dégradation biologique et photolytique et il en résulte une grande persistance dans l'eau et dans l'atmosphère, et une capacité à être transporté à très longue distance. En Europe, le lindane est le composé qui a été retrouvé le plus souvent dans les eaux de pluie, dans 90 à 100% des échantillons [Dubus et al, 2000]. De plus, il a été retrouvé dans le sang des ours polaires [Lie et al., 2003]. C'est un composé néfaste pour la faune des milieux aquatiques : des concentrations importantes en lindane ont été retrouvées dans des tissus d'anguilles pêchées dans la réserve naturelle de la Camargue impliquant la mortalité des poissons [Roche et al, 2000]. On retrouve encore aujourd'hui des traces de lindane dans l'air [Scheyer, 2005b].

Le diazinon est utilisé sur les gazons, autour des maisons et dans les jardins pour tuer des insectes comme les mouches à fruit, les perce-oreilles, les mites, les fourmis, les araignées, les puces. Selon l'EPA (2003), plus de 13 millions de livres de diazinon sont

utilisés chaque année. Près de 80% de ce pesticide est utilisé sur les gazons ou autour des habitations.

Le dichlorvos est utilisé pour des traitements généraux pour toutes les cultures mais plus particulièrement pour la vigne, les cultures légumières et ornementales. Il est aussi communément utilisé dans les maisons, les jardins ou les fermes ou en tant que poudre contre les puces ou les tics, en spray, brumisateuse, shampoing, collier anti-puce.

❖ Le phénol et les crésols

Les principales sources d'émission de phénol et de crésols dans la troposphère sont les rejets automobiles, la combustion de bois et les rejets industriels. Mais ils sont aussi relargués dans l'atmosphère de manière plus discrète par la fabrication et l'utilisation de produits chimiques comme les résines, les désinfectants, les insecticides ou fongicides. Les phénols et crésols sont aussi formés dans l'atmosphère par des réactions photochimiques d'alkyl benzène en phase gazeuse [Atkinson et al., 1989 ; Bjergbakke et al., 1996 ; Klotz et al., 1998 ; Smith et al., 1998 ; Berndt et al., 1999 ; Berndt et Böge, 2001 ; Volkammer et al., 2002]. Ainsi, l'agriculture n'est responsable que pour une faible part de la présence de phénol et de crésols dans l'atmosphère mais ces composés sont très intéressants car ce sont des polluants majeurs de l'atmosphère.

❖ Le nonylphénol

Les alkyl phénol éthoxylates sont un groupe de surfactants très controversés ces dernières années. Ils ont été substitués par d'autres surfactants dans de nombreux produits, mais aucune baisse de production n'est constatée jusqu'à présent. Il existe même de nouveaux champs d'application qui s'ouvrent à ces composés [Maruyama et al., 2000]. Ces composés sont utilisés dans un large domaine de produits chimiques employés dans l'industrie, le textile, l'agriculture, ou encore des applications domestiques et commerciales. En 1995, la consommation d'alkylphénols en Allemagne atteignait environ 2×10^7 kg desquels $1,4 \times 10^7$ kg étaient du nonylphénol. Le reste consistait en un mélange d'octyl-, butyl-, et autres alkylphénols [Maguire, 1999].

Les alkyl phénols sont employés en tant qu'émulsifiant dans certaines formulations de pesticides. Le nonylphénol éthoxylé en association au fomesafen est utilisé en tant qu'herbicide sur les cultures de soja et de haricots. Le nonylphénol poly éthoxylé est utilisé comme adjuvant mouillant pour les bouillies fongicides (0,05 l/hl), pour les bouillies herbicides (0,1 l/hl) et pour les bouillies insecticides (0,05 l/hl) [Index phytosanitaire, 2003].

Les préparations commerciales de nonylphénols sont réalisées à l'aide d'une réaction d'alkylation de Friedel-Craft du phénol avec un nonène technique. Un mélange complexe

composé de 90-93% de nonylphénol para-substitué (comportant à la fois des isomères linéaires et ramifiés) et des quantités mineures d'isomères ortho-substitués résultent de la réaction d'alkylation de Friedel-Craft [Lalah et al., 2001]. Wheeler et al. (1997) donne la composition suivante pour le p-nonylphénol commercial : 3-6% de o-nonylphénol, 90-93% de p-nonylphénol et 2-5% de decylphénol. Ils ont de plus réussi à séparer 22 para-isomères du nonylphénol. Le nonylphénol n'est donc en fait qu'un nom générique pour un mélange complexe d'isomères.

III Les réglementations en vigueur

Les substances actives inscrites dans l'annexe I de la directive 91/414/CE du 15 juillet 1991 sont celles dont l'incorporation dans les produits est autorisée. On trouve dans cette liste le 2,4-D et l'isoproturon. Néanmoins, du fait de son utilisation intensive, l'isoproturon fait parti des 14 composés qui ont été identifiés en tant que substance prioritaire à réviser par l'union européenne dans le cadre de la directive sur l'eau [EC, 2000].

La liste publiée par le règlement n° 451/2000/CE contient 148 substances devant être réévaluées. On trouve dans cette liste le diazinon, le dichlorvos et le pyriméthanil qui sont tous les trois soutenus par les sociétés. Le règlement n°703/2001/CE a publié la liste des molécules qui seront soutenues par les sociétés. Les autres seront retirées en 2003.

L'alachlore, la fenpropidine et le cymoxanil sont en cours de réhomologation. Le métolachlore figure sur la liste des substances actives qui seront retirées en juillet 2003 d'après le règlement n° 2076/2002/CE de la Communauté Européenne. Il possède un isomère, le S-métolachlore, qui est en cours d'homologation. Par décision de la Communauté Européenne le 20 décembre 2000, l'autorisation de mise sur le marché du lindane a été définitivement retirée à partir du 20 juin 2001.

Les nonylphénol-éthoxylates, qui lors de leur dégradation forment entre autres produits du nonylphénol, ont été retirés du marché des produits d'entretiens ménagers en Europe de l'Ouest depuis 1992 à cause de leurs effets néfastes possible sur l'environnement, mais ils sont toujours utilisés comme détergents industriels dans les industries métallurgiques et du textile [Field et Reed, 1996].

2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés sont importantes pour les mesures expérimentales de laboratoire en général et en particulier celles de constantes de Henry, où le pesticide doit être relativement soluble ($>1 \text{ mg.L}^{-1}$) et avoir une pression de vapeur de quelques mPa au minimum pour ne pas s'adsorber sur les parois lors des mesures. Ces critères réduisent considérablement le nombre de pesticides susceptibles d'être étudiés.

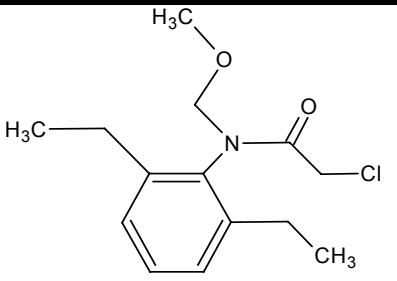
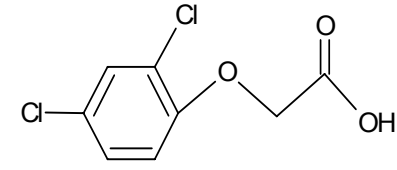
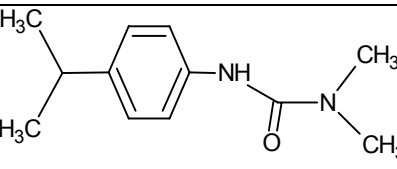
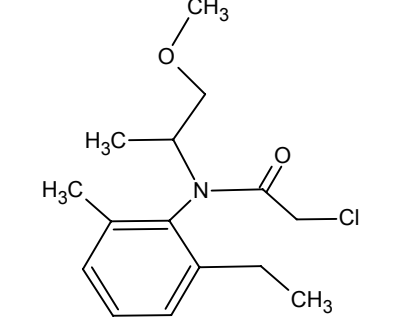
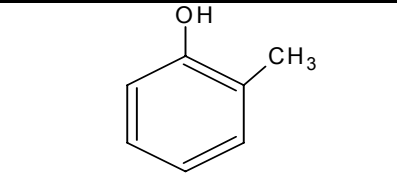
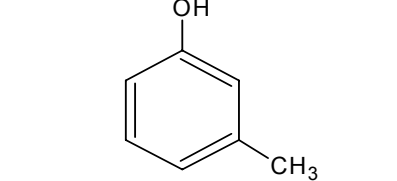
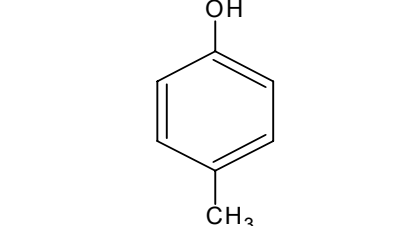
Ensuite, il est primordial d'avoir des données physico chimiques fiables (pression de vapeur, solubilité, constante de Henry) afin de déterminer dans quelles phases de l'atmosphère sera présent le pesticide. Les valeurs de pressions de vapeur, de constantes de Henry ou de solubilité dans l'eau ou les solvants organiques sont souvent peu concordantes selon les bases de données utilisées.

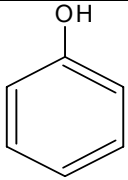
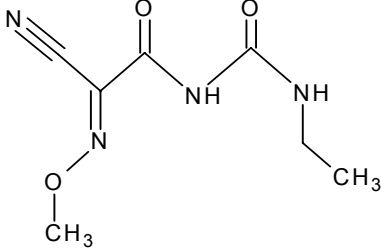
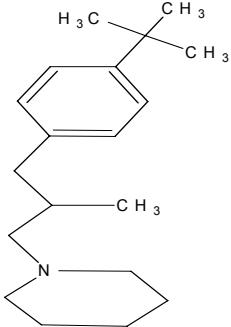
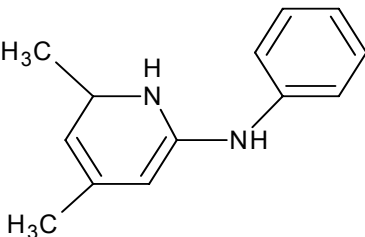
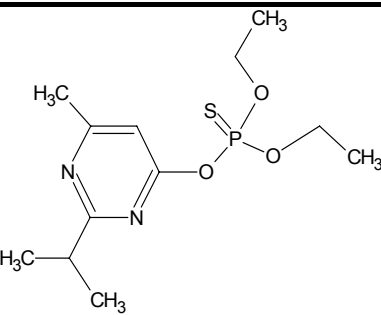
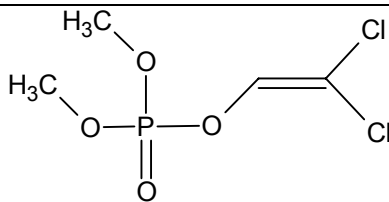
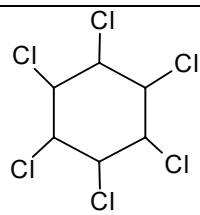
La base de données que j'ai principalement utilisée dans ce travail est Agritox (2005), la base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques, mise en place par l'INRA. Cette base de données regroupe les informations fournies par les fabricants lors de l'homologation pour la mise sur le marché de leur produit. On y trouve la quasi-totalité des produits phytosanitaires mis sur le marché : elle est très complète et détaillée. Les résultats obtenus pour déterminer la toxicité des produits phytosanitaires vis à vis de la faune et de la flore y sont détaillés.

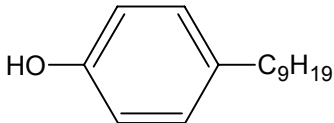
Le Manuel des Pesticides [BCPC, 1997] rassemble aussi de nombreuses données physico-chimiques, notamment des données sur les solubilités dans l'eau et dans les produits organiques des composés étudiés. Ce manuel a été particulièrement utile pour déterminer les solvants d'extraction les plus adaptés aux composés étudiés.

Les caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés

Composé	Structure chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pression de vapeur (mPa)	Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	Constante de Henry (mol.L ⁻¹ .atm ⁻¹)
Alachlore		269,77	3,0 ^a (20°C)	0,242 ^a (20°C)	(14 ± 2) × 10 ³ ^b (25°C)
2,4-D		221,0	1,1 × 10 ⁻² ^c (20°C)	0,6 ^c (20°C)	7,8 × 10 ⁶ ^d (25°C)
Isoproturon		206,3	3,2 × 10 ⁻³ ^c (20°C)	0,065 ^c (22°C)	1,0 × 10 ⁷ ^d
Métolachlore		283,79	4,2 ^c	0,488 ^a	(42,6 ± 2,8) × 10 ³ (20°C) Ce travail ^e
<i>o</i> -crésol		108,1	3,5 × 10 ⁴ ^f (20°C)	25,9 ^g	(690 ± 95) (20°C) Ce travail ^h
<i>m</i> -crésol		108,1	6,5 × 10 ³ ^f (20°C)	22,7 ^g	(1742 ± 360) (20°C) Ce travail ^h
<i>p</i> -crésol		108,1	1,5 × 10 ⁴ ^f (20°C)	21,52 ^g	(1324 ± 172) (20°C) Ce travail ^h

Phénol		94,1	$2,0 \times 10^{4f}$ (20°C)	77,5 ⁱ	1005 ± 270 (20°C) Ce travail ^h
Cymoxanil		198,2	0,15 ^c (20°C)	0,89 ^c (20°C)	$6,3 \times 10^{6d}$
Fenpropidine		273,5	17 ^c (25°C)	0,53 ^c (25°C)	$(1,05 \pm 0,32) \times 10^5$ Ce travail ^j
Pyriméthanil		199,3	2,2 ^c (25°C)	0,121 ^c (25°C)	$(8,30 \pm 2,49) \times 10^4$ Ce travail ^j
Diazinon		304,35	12 ^a	0,06 ^a	$(3,0 \pm 0,3) \times 10^{3e}$ (20°C) Ce travail
Dichlorvos		221,0	$7,0 \times 10^3$ ^a (20°C)	8 ^a (20°C)	$(4,0 \pm 0,6) \times 10^{3b}$ (25°C)
Lindane		290,8	5,6 ^c (20°C)	0,0073 ^c (25°C)	598 ± 57 Ce travail ^j

Nonylphénol NP353(+) NP353(-) t-OP		220,35	-	0,00635 ^k	483 ± 169 551 ± 193 400 ± 140 (20°C) Ce travail ^l
---	---	--------	---	----------------------	--

^a Mackay et al., 1997

^b Gautier et al., 2003

^c BCPC, 1997

^d INRA, 2001

^e Feigenbrugel et al., 2004a

^f VWR, 1999

^g Yalkowsky et Dannenfelser, 1992

^h Feigenbrugel et al., 2004b

ⁱ Frier, 1976

^j Ce travail

^k Ahel et Giger, 1993

^l Xie et al., 2004

3 Toxicité

La quantité de pesticides appliquée sur les cultures reste sensiblement la même ces dernières années. Néanmoins, l'inquiétude grandit en raison des risques possibles que présente la présence de pesticides dans l'eau et les aliments [Cabras et Angioni, 2000; Senseman et al, 1997; Bucheli et al., 1998] pour la santé publique et les écosystèmes [Gupta, 2004; Hapeman et al., 2002; Konradsen et al., 2003; Mourato et al., 2000; Schulz et al., 2003]. La toxicité aiguë d'un composé peut être décrite par la dose létale 50 (DL50), c'est à dire la quantité d'une substance, qui lorsqu'administrée par une voie de pénétration définie (ex. voie orale ou cutanée) durant une période de temps spécifique, est susceptible de causer la mort chez 50% d'une population animale.

I Les herbicides

Pour l'alachlore, des expositions sur de courtes périodes conduisent à de légères irritations de la peau et des yeux, tandis que de plus longues expositions provoquent des dommages au foie, aux reins, à la rate, aux muqueuses nasales, aux paupières, et provoquent des cancers. La DL50 chez le rat pour l'alachlore s'élève à 2598 mg.kg⁻¹ et pour le métolachlore entre 2577 et 3267 mg.kg⁻¹. Le métolachlore n'a pas une toxicité très aiguë pour l'homme. Il est néanmoins plus dangereux lorsqu'il est inhalé que lorsqu'il est ingéré. Des signes d'intoxication humaine sont des crampes abdominales, de l'anémie, des difficultés respiratoires, de l'urine foncée, des convulsions, des diarrhées, la jaunisse.

L'acide monochloroacétique est un important produit de dégradation photochimique du métolachlore [Pignatello et Sun, 1995]. Une photolyse directe du métolachlore dans un réacteur simulant les radiations solaires conduit à la formation d'acide monochloroacétique avec des rendements allant de 5 à 30% selon les échantillons d'eau [Wilson et Mabury, 2000]. L'acide monochloroacétique est stable et toxique pour de nombreuses plantes, en particulier pour les algues, ce qui rend l'utilisation du métolachlore particulièrement néfaste pour l'environnement.

Le 2,4-D est quant à lui un herbicide de la famille des aryloxyacides qui présente une toxicité modérée pour l'homme. On a toutefois relevé des cas d'irritations oculaires et cutanées sévères chez des agriculteurs [The Agrochemicals Handbook, 1991 ; The Farm Chemicals Handbook, 1992]. Chez l'homme, une exposition prolongée des voies aériennes au 2,4-D peut néanmoins provoquer des toux, des brûlures, des vertiges et une perte momentanée de la coordination musculaire [PMEP, 1993]. L'exposition au 2,4-D par voie dermale est moins toxique que l'exposition par voie orale, comme on peut le constater par les tests de toxicité effectués chez le rat : DL50 chez le rat par voie orale : 425-764 mg.kg⁻¹ et par voie dermale : >2000 mg.kg⁻¹.

L'isoproturon présente une faible toxicité pour l'homme. La DL50 chez le rat par voie dermale et orale est supérieure à 2000 mg.kg⁻¹. Néanmoins, à cause de son utilisation intensive, c'est le pesticide que l'on retrouve le plus souvent dans les eaux de surface en 2000 en Grande-Bretagne et près de 14% des échantillons révèlent des concentrations d'isoproturon supérieures aux normes en vigueur [EA, 2001]. On estime qu'environ 2×10^3 kg d'isoproturon atteignent les eaux de surface depuis les stations d'épuration chaque année en Allemagne [FEPA, 2000].

II Les fongicides

Le cymoxanil est classé comme substance très toxique pour les organismes aquatiques et dangereux pour l'environnement. Sa toxicité par voie orale pour le rat varie entre 960 et 1140 mg.kg⁻¹ (DL50).

La fenpropidine n'est pas classée comme dangereuse pour l'environnement. La toxicité par voie orale pour le rat est de 1447-2166 mg.kg⁻¹ (DL50).

Le pyriméthanol appartient à une nouvelle famille chimique de fongicides récemment introduits sur le marché. Il n'y a par conséquent que peu d'études toxicologiques le concernant. On peut toutefois remarquer qu'il possède une faible toxicité par voie orale pour le rat (DL50 : 4150-5971 mg.kg⁻¹). Il est classé comme substance toxique pour les organismes aquatiques et dangereux pour l'environnement.

III Les insecticides

Les composés organochlorés tels le lindane posent un problème majeur du fait de leur persistance et de leur accumulation dans l'environnement. Le lindane, utilisé depuis les années 1950, est fréquemment analysé dans les milieux aquatiques et affecte le zooplancton, les invertébrés et les poissons [WHO, 1991]. La DL50 chez le rat par voie orale est comprise entre 88 et 270 mg.kg⁻¹. Il s'accumule dans les tissus adipeux des animaux et on le suspecte d'avoir une action cancérigène, tératogène, neurotoxique [Narahashi, 1996], hépatique [Videla et al., 1990] et d'avoir des effets néfastes sur la reproduction [Silvestroni et al., 1999].

Les composés organophosphorés comme le diazinon et le dichlorvos, qui ont progressivement remplacé les composés organochlorés, ne s'accumulent pas dans les organismes et se dégradent facilement. Néanmoins, ils suscitent notre intérêt car ils sont plus toxiques pour les mammifères et les oiseaux que ne l'étaient les pesticides organochlorés [Ku et al., 1998]. Ils présentent une toxicité aiguë par voie orale, surtout le dichlorvos : DL50_{Dichlorvos} = 56-80 mg.kg⁻¹ et DL50_{Diazinon} = 100-466 mg.kg⁻¹. Le diazinon, découvert dans les années 1950 [Bruce et al., 1955], inhibe l'activité de l'acétylcholinestérase chez les insectes et forme des neurotoxines qui ciblent et empoisonnent le système nerveux, même pour l'homme [Chambers, 1992 ; Racke, 1992]. Le dichlorvos possède une toxicité très aiguë, avec une DL50 oral pour le rat allant de 56 à 108 mg.kg⁻¹. Il a été classé par l'OMS comme produit très dangereux [IPCS, 1992]. Le dichlorvos se vaporise rapidement. L'exposition par inhalation au dichlorvos après son utilisation dans des lieux peu ou pas ventilés est l'une des principales causes d'empoisonnement [FAO/UNEP, 1992].

IV Les phénols

Le phénol et ses dérivés méthylés (crésols) se trouvent sur de nombreuses listes prioritaires de polluants à étudier [Mackay, 1991] et se classent parmi les composés organiques toxiques les plus importants de l'atmosphère [Leuenberger et al., 1988]. Une brève exposition aux crésols par exemple conduit à une irritation de la gorge et du nez, à des constrictions nasales et à leur dessèchement [Uzhdavini et al., 1972]. Les doses létales par voie orale chez le rat sont de l'ordre de : DL50_{Phénol} = 414 mg.kg⁻¹, DL50_{o-crésol} = 121 mg.kg⁻¹, DL50_{m-crésol} = 242 mg.kg⁻¹, DL50_{p-crésol} = 207 mg.kg⁻¹. Les niveaux ambiants de phénol et de crésols ont été mesurés en atmosphère urbaine [Leuenberger et al., 1985]. Le phénol atteint dans les eaux de pluie des concentrations allant de 0,2 à 9 µg.L⁻¹ et les crésols sont estimés entre 0,38 et 2 µg.L⁻¹ [Kawamura et Kaplan, 1983 ; Leuenberger et al., 1985 ; Levsen et al., 1990 ; Richartz et al., 1990 ; Grosjean, 1991 ; Tremp et al., 1993 ; Allen et Allen, 1997 ;

Lüttke et Levsen, 1997 ; Lüttke et al., 1997 et 1999 ; Belloli et al., 1999 ; Morville et al., 2001]. Ces niveaux de concentrations font des phénols et crésols des polluants majeurs des eaux de pluie.

Les nonylphénol-éthoxylates se décomposent durant une biodégradation aérobie ou anaérobie en des produits à chaînes polyéthoxylées plus courtes comme le nonylphénol [Ahel et al., 1994 ; Ying et al., 2002]. Le nonylphénol est plus résistant envers la dégradation microbienne que les composés ayant de plus longues chaînes polyéthoxylées [Heemken et al., 2001]. Il est toxique et s'accumule à faibles concentrations dans les organismes aquatiques [Ahel et al., 1993]. La DL50 chez le rat par voie orale s'élève, pour le nonylphénol, à 1310 mg.kg^{-1} , le nonylphénol n'est pas très toxique pour les mammifères. On a aussi observé une bio-accumulation du nonylphénol dans les microorganismes [Karley et al., 1997] ainsi que dans les plantes [Bokern et al., 1998]. Par contre, le nonylphénol est particulièrement toxique pour les espèces marines et d'eau douce [Servos, 1999 ; Ahel et al., 2000]. De nombreuses études évaluent la toxicité des surfactants utilisés dans les formulations des pesticides sur des poissons ou crustacés [Abel, 1974 ; Lewis, 1991 ; Tamalge, 1994] ou sur les amphibiens [Plotner et Gunther, 1987 ; Presutti et al., 1994 ; Mann et Bidwell, 2000], plus vulnérables, vivant dans des eaux stagnantes où les contaminations peuvent s'accumuler sans dilution substantielle [Tyler, 1994].

C Conclusion

Les composés étudiés lors de cette thèse présentent des toxicités plus ou moins aiguës et deviennent néfastes pour l'environnement ou pour l'homme lorsqu'ils sont transportés vers des surfaces non-ciblées.

Il est important de comprendre dans quelle phase de l'atmosphère ces composés seront essentiellement présents pour déterminer leur devenir atmosphérique. Pour cela, il est primordial d'avoir des données physico-chimiques fiables sur les pesticides. Les mesures expérimentales de constantes de Henry et de pressions de vapeur nous permettent de déterminer dans quelle phase de l'atmosphère les pesticides étudiés sont essentiellement présents. Ensuite, pour déterminer quels processus de dégradation sont prépondérants pour ces divers composés, il est important de connaître leurs spectres d'absorption dans le proche UV-visible pour savoir s'ils seront dégradés par photolyse, et de connaître leurs cinétiques de dégradation par rapport aux principaux oxydants atmosphériques.

Bibliographie – Chapitre 1

Abel P.D. **1974**. Toxicity of synthetic detergents to fish and aquatic invertebrates, *Journal of Fish Biology*, 6, 279-298.

Agreste. Juin **2001**. Recensement agricole 2000, Premiers résultats, n°31 supplément.

Agreste. **2004**. Région Alsace, les chiffres clés, <http://www.agreste.agriculture.gouv.fr>.

Agritox. **2005**. Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques. <http://www.inra.fr/agritox/php/fiches.php>.

Ahel M. et Giger W. **1985**. Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, 57, 1577-1583.

Ahel, M. et Giger, W. **1993**. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere*, 26, 1461-1470.

Ahel M., McEnvoj J., Giger W. **1993**. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms, *Environmental Pollution*, 79, 243-248.

Ahel M., Giger W, Schaffner C. **1994**. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in rivers, *Water Research*, 28, 1143-1152.

Ahel, M., Molnar, E., Ibric, S., Giger, W. **2000**. Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers. *Water Science and Technology*, 42, 15-22.

Alfaro, S.C., Rajot, J.L., Nickling, W. **2004**. Estimation of PM20 emissions by wind erosion : main sources of uncertainties. *Geomorphology*, 59, 63-74.

Allen, S.K. et Allen, C.W. **1997**. Phenol concentrations in air and rain water samples collected near a wood preserving facility. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, 702-707.

Andreu, V. et Pico, Y. **2004**. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 772-789.

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.

ASPA. Juin **2004**. Bilan annuel des émissions atmosphériques en Alsace, Année de référence 2001, Version 2003. <http://www.atmo-alsace.net/>.

Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J. and Carter, W.P.L. **1989**. Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 21, 801-827.

Atkinson, R. **1994**. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. Washington, D.C., American Chemical Society, American Institute of Physics.

Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R. A., Palm, W.-U., Seiber, J. N., de Voogt, P. **1999**. Transformation of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water, Air and Soil Pollution*, 11, 219-243.

BCPC (British Crop Protection Council). **1997**. "The pesticide manual", 11th edition.

Bedos, C., Flura, D., Rousseau, M.F., Masson, S., Cellier, P., Barriuso, E. **2001**. Pesticide volatilization flux : a semi-field system. The eight Symposium on the Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Danemark, août 2001.

Bedos, C., Cellier, P., Clavet, R., Barriuso, E., Gabrielle, B. **2002**. Mass transfert of pesticides into atmosphere by volatilization from soil and plants: overview. *Agronomie*, 22, 21-33.

Belloli, R., Barletta, B., Bolzacchini, E., Meinardi, S., Orlandi, M., Rindone, B. **1999**. Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 846, 277-281.

Berger, B. et Heitefuss, R. **1991**. Use of isoproturon, alone and in combination with other compounds, on winter wheat and winter barley. *Weed Research*, 31, 9-18.

Berndt, T., Böge, O., Herrmann, H. **1999**. On the formation of benzene oxide/oxepin in the gas-phase reaction of OH radicals with benzene. *Chemical Physics Letters*, 314, 435-442.

Berndt, T. et Böge, O. **2001**. Gas-phase reaction of OH radicals with benzene: products and mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 4946-4959.

Bernhardt, A. et Ruck, W. **2004**. Determination of herbicides in stemflow and throughfall of beeches (*Fagus sylvatica* L.) and in rainfall. *Chemosphere*, 57, 1563-1570.

Bidleman, T. F. et Foreman, W. T. **1987**. Vapor-particle partitioning of semi volatile organic compounds. *Sources and Fates of Aquatic Pollutants*. R. A. a. E. S. J. Hites. Washington, DC, American Chemical Society: 27.

Bidleman, T. F. **1988**. Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particule partitioning. *Environmental Science and Technology*, 22, 361-367.

Bjergbakke, E., Sillesen, A., Pagsberg, P. **1996**. UV spectrum and kinetics of hydroxycyclohexadienyl radicals. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 5729-5736.

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.

Bokern M., Raid P., Harms H. **1998**. Toxicity, uptake and metabolism of 4-*n*-nonylphenol in root cultures and intact plants under septic and aseptic conditions. *Environmental Science Pollution Research*, 5, 1, 21-27.

Bossan, D., Wortham, H., Masclat, P. **1995**. Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols. I. Photodegradation in simulated atmosphere. *Chemosphere*, 30, 21-29.

Bovey, R.W. et Young, A.L. **1980**. The science of 2,4,5-T and Associated Phenoxy Herbicides. Wiley, New York, 425-433.

Briand, O., Millet, M., Bertrand, F., Cellier, P., Bedos, C., Seux, R. **2003**. Atmospheric concentrations and volatilisation fluxes of two herbicides applied on maize. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12, 675-677.

Briand, O., Bertrand, F., Seux, R., Millet, M. **2002**. Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *The Science of The Total Environment*, 288, 3, 99-213.

Bruce, R.B., Howard, J.W., Elsea, J.R. **1955**. Toxicity of O,O-Diethyl-(2-Isopropyl-6-methyl-4-pyrimidyl) Phosphorothioate (Diazinon). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 3.

Bucheli, T.D., Müller, S.R., Heberle, S., Schwarzenbach R.P. **1998**. Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff, and Artificial Stormwater Infiltration. *Environmental Science and Technology*, 32, 3457-3464.

Burkhard, N. et Guth, J.A. **1981**. Rate of Volatilization of Pesticides from Soil Surfaces; Comparison of Calculated Results with those Determined in a Laboratory Model System. *Pesticide Science*, 12, 37-44.

Burrows, H.D., Canle L, M., Santaballa, J.A., Steenken, S. **2002**. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67, 71-108.

Cabras, P. et Angioni, A. **2000**. Pesticide Residues in Grapes, Wine, and Their Processing Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48. n°4. 967-973.

Chambers, W.H. **1992**. Organophosphorus Compounds: An Overview. In: J.E. Chambers, Levi, P.E. (Eds.) (Editor), *Organophosphates, Chemistry, Fate, and Effects*. Academic Press, San Diego, 3-17.

Chérif, S. et Wortham, H. **1997**. A new laboratory protocol to monitor the volatilization of pesticides from soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 68, 199-212.

Chesters, G., Simsiman, V., Leby, J., Alhajor, B.J., Fathulla, R.N., Harkin, J.M. **1989**. Environmental Fate of Alachlor and Metolachlor. *Review of Environmental Contamination Toxicology*, 110, 1-74.

Cornelis, W.M. et Gabriels, D. **2005**. Optimal windbreak design for wind-erosion control. *Journal of Arid Environment*, 61, 315-332.

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. *The Science of the Total Environment*, 248, 227-240.

Cross, J.V., Walklate, P.J., Murray, R.A., Richardson, G.M. **2001**. Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 1. Effects of spray liquid flow rate. *Crop Protection*, 20, 13-30.

Cunningham, R.T., Brann, J.L.J., Fleming, G.A. **1962**. Factors affecting the evaporation of water from droplets in airblast spraying. *Journal of Economics and Entomology*, 55, 2, 192-199.

Day, K. E.; Maguire, R. J. **1990**. Acute toxicity of isomers of the pyrethroid insecticide deltamethrin and its major degradation products to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1297-1300.

Day, K.E. et V. Hodge. **1996**. The toxicity of the herbicide metolachlor, some transformation products and a commercial safener to an alga (*Selenastrum capricornutum*), a cyanophyte (*Anabaena cylindrica*) and a macrophyte (*Lemnagibba*). *Water Quality Research Journal Canada*, 31, 197-214.

Derbalah, A.S., Nakatani, N., Sakugawa, H. **2004**. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, 57, 635-644.

Devipriya, S. et Yesodharan, S. **2005**. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 86, 309–348.

Dickhut, R.M. et Gustafson, K.E. **1995**. Atmospheric Inputs of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Southern Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 30, 385-396.

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. *Environmental Science and Technology*, 32, 1391-1397.

Dubus, I.G., Hollis, J.M., Brown C.D. **2000**. Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental Pollution*, 110, 331-344.

EA. **2001**. Pesticides 2001. The Environment Agency's Pesticide Monitoring Programme. EA, Bristol, pp. 1–70.

EC. **2000**. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities No. L 327 (22/12/2000)*, 1–73.

Eisenreich, S.J., Looney, B.B., Thornton, J.D. **1981**. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *American Chemical Society*, 15, 30-38.

EPA. **2003**. U.S. Environmental Protection Agency, Pesticides: Organophosphates, Diazinon IRED Facts. http://www.epa.gov/REDs/factsheets/diazinon_ired_fs.htm.

EPA, mai **2004**. Pesticides Industry Sales and Usage, Market estimates 2000-2001.

Evgenidou, E. et Fytianos, K. **2002**. Photodegradation of Triazine Herbicides in Aqueous Solutions and Natural Waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6423-6427.

Evgenidou, E., Fytianos, K., Poulios, I. **2005**. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 81–89.

FAO/UNEP. **1992**. Dichlorvos, draft Decision Guidance Document,, Prepared for FAO/UNEP Joint Group of Experts in PIC, FAO, Rome.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2004a**. Henry's law constants measurements of metolachlor and diazinon between 283 and 298 K. *Chemosphere*, 57, 319-327.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P., Louis, F. **2004b**. Henry's law constants measurements for phenol, *o*-, *m*-, and *p*-cresol as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 38, 5577-5588.

FEPA : Federal Environmental Protection Agency. **2000**. Schätzung der Einträge von Pflanzenschutzmitteln aus der Landwirtschaft in die Oberflächengewässer Deutschlands. UBA- Bericht 3/2000. Final report. Umweltbundesamt, Berlin, Germany.

Fernandez, P., Grimalt, J.O., Vilanova., R.M. **2002**. Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High Mountain Regions of Europe. *Environmental Science and Technology*, 36, 1162-1168.

Field, J.A. et Reed, R.L. **1996**. Nonylphenol polyetoxycarboxylate metabolites of non-ionic surfactants in US paper mill effluents, municipal sewage treatment plant effluents, and river water. *Environmental Science and Technology*, 30, 3544–3550.

Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T. **1997**. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment*, 31, 2289-2296.

Floesser-Muller, H. et Schwack, W. **2001**. Photochemistry of organophosphorus insecticides. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 172, 129-228.

Frier, R.K. **1976**. *Aqueous Solutions: Data for Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 1. Walter de Gruyter, Berlin, pp. 440.

Frost, K.R. et Ware, G.W. **1970**. Pesticide drift from aerial and ground applications. *Agricultural Engineering*, 51, 8, 460-467.

Gautier, C., Le Calvé, S. Mirabel, P. **2003**. Henry's law constants measurements of alachlor and dichlorvos between 283 and 298 K. *Atmospheric Environment*, 37, 2347-2353.

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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, 546-551.

Glotfelty, D. E., Taylor, A. W., Turner, B.C., Zoller, W.H. **1984**. Volatilization of surface applied pesticides from fallow soil. *Journal of Agricultural and Food soil*, 32, 638-643.

Goss, K-U. et Schwarzenbach, R.P. **1998**. Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants. *Environmental Science and Technology*, 32, 2025-2032.

Granier, L. K. et Chevreuil, M. **1997**. Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. *Atmospheric Environment*, 31, 3787-3802.

Grass, B., Wenclawiak, B.W., Rüdell, H. **1994**. Influence of air velocity, air, temperature, and air humidity on the volatilisation of trifluralin from soil. *Chemosphere*, 28, 491-499.

Grosjean, D. **1991**. Atmospheric fate of toxic aromatic compounds. *Science of the Total Environment*, 100, 367-414.

Guillard, C., Fischer, M., Herrmann, J-M., Agüera, A., Tejedor, A., Piedra, L., Fernandez-Alba A. **2001**. Analyse des métabolites de dégradation photo catalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne). Actes du 30^{ème} congrès du groupe français des pesticides, pp : 29-37.

Gullino, M.L., Leroux, P., Smith, C.M. **2000**. Uses and challenges of novel compounds for plant disease control. *Crop Protection*, 19, 1, 1-11.

Gupta, P.K. **2004**. Pesticide exposure—Indian scene. *Toxicology*, 198, 83-90.

Hapeman, C.J., Dionigi, C.P., Zimba, P.V., Mc Connel L.L. **2002**. Agrochemical and Nutrient Impacts on Estuaries and Other Aquatic Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50. 4382-4384.

Haraguchi, K., Kitamura, E., Yamashita, T., Kido, A. **1995**. Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation. *Atmospheric Environment*, 29, 247-253.

Hebert, V.R., Hoonhout, C., Miller, G.C. **2000**. Reactivity of Certain Organophosphorus Insecticides toward Hydroxyl Radicals at Elevated Air Temperatures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1922-1928.

Heemken, O.P., Reincke, H., Stachel, B., Theobald, N. **2001**. The occurrence of xenoestrogens in the Elbe River and the North Sea. *Chemosphere*, 45, 245–259.

Hein, R., Crutzen, P.J., Heimann, M. **1997**. An inverse modelling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global biogeochemical cycles*, 11, 143.

Horowitz, A., Meller, R., Moortgat, G.K. **2001**. The UV–VIS absorption cross sections of the α -dicarbonyl compounds: pyruvic acid, biacetyl and glyoxal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 19-27.

Index Phytosanitaire ACTA. **2003**. Association de coordination technique agricole, 39^e édition, Paris.

INRA. **2001**. AGRITOX-Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques. <http://www.inra.fr/Internet/Produits/agritox/>.

IPCS: International Program on Chemical Safety. **1992**. Recommended Classification of Pesticide by Hazard and Guidelines to Classification 1994–1995, WHO, UNEP/ILO/WHO.

Irace-Guigand, S., Aaron, J.J., Scribe, P., Barcelo, D. **2004**. A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. *Chemosphere*, 55, 973-981.

Jenkins, B. M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B. **1996**. Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment*, 30, 22, 3825-3835.

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.

Karley, A.J., Powell, S.I., Davies, J.M. **1997**. *Applied Environmental Microbiology*, 63, 1312.

Katsoyiannis, A. et Samara, C. **2004**. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. *Water Research*, 38, 2685-2698.

Kawamura, K. et Kaplan, I.R. **1983**. Organic compounds in the rain water of Los Angeles. *Environmental Science and Technology*, 17, 497-501.

Klopping, H.L. et Delp, C.J. **1980**. 2-Cyano-N-[(ethylamino)carbonyl]-2-(methoxyimino)acetamide, a new fungicide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28, 467.

Klotz, B., Sørensen, S., Barnes, I., Becker, K.H., Etkorn, T., Volkammer, R., Platt, U., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M. **1998**. Atmospheric oxidation of toluene in a large-volume outdoor photoreactor: In situ Determination of ring-retaining products yields. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 10289-10299.

Kochany, J. et Maguire, R.J. **1994**. Sunlight photodegradation of metolachlor in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 406-412.

Kolb, C.E., et al. **1994**. Laboratory studies of atmospheric heterogeneous chemistry. In: Barker, J.R. (Ed.), *Advances in Physical Chemistry Series*. World Scientific, Singapore, pp. 771-875.

Konradsen, F., Van der Hoek, W., Cole, D.C., Hutchinson, G., Daisley, H., Singh, S., Eddleston, M. **2003**. *Toxicology*, 192, 249-261.

Krogh, K.A., Halling-Sorensen, B., Mogensen, B.B., Vejrup, K.V. **2003**. Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. *Chemosphere*, 50, 871-901.

Ku, Y., Chang, J.L, Cheng, S.C. **1998**. Effect of solution PH on the hydrolysis and photolysis of diazinon in aqueous solution. *Water, Air and Soil Pollution*, 108, 445-456.

Lalah, J.O., Schramm, K.W., Lenoir, D., Henkelmann, B., Hertkorn, N., Matuschek, G., Kettrup, A., Guenther, K. **2001**. Regioselective synthesis of a branched isomer of nonylphenol, 4-(3',6'-dimethyl-3'-heptyl)phenol, and determination of its important environmental properties. *Chemical European Journal*, 7, 22, 4790-4795.

Lane, D. A., Johnson, N. D., Hanley, M.-J. J., Schroeder, W. H., Ort, D.T. **1992**. Gas and Particle-phase concentration of α -Hexachlorocyclohexane, γ -Hexachlorocyclohexane, and Hexachlorobenzene in Ontario Air. *Environmental Science and Technology*, 26, 126-133.

Lanyi, K. et Dinya, Z. **2005**. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal*, 80, 79-87.

Larsson, P., Okla, L., Woin, P. **1990**. Atmospheric transport of persistent pollutants governs uptake by holarctic terrestrial biota. *Environmental Science and Technology*, 24: 1599-1601.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. **1993**. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Review*, 93, 671-698.

Legube, B. et Karpel Vel Leitner, N. **1999**. Catalytic ozonation: A promising Advanced Oxidation Technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53, 61-72.

Leuenberger, C., Ligocki, M.P., Pankow, J.F. **1985**. Trace organic compounds in rain: 4. Identities, concentrations, scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain. *Environmental Science and Technology*, 19, 1053-1058.

Leuenberger, C., Czuczwa, J., Tremp, J., Giger, W. **1988**. Nitrated phenols in rain: atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants. *Chemosphere*, 17, 511-515.

Levsen, K., Behnert, S., Priess, B., Svoboda, M., Winkeler, H.D., Zietlow, J. **1990**. Organic compounds in precipitation. *Chemosphere*, 21, 1037-1061.

Lewis M.A. **1991**. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. *Water Research*, 25, 101-113.

Li, F.R., Kang, L.F., Zhang, H., Zhao, L.Y., Shirato, Y., Taniyama, I. **sous press,a**. Changes in intensity of wind erosion at different stages of degradation development in grasslands of Inner Mongolia, China. *Journal of Arid Environment*.

Li, J., Zhu, T., Wang, F., Qiu, X.H., Lin, W.L. **sous press,b**. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.

Lie, E., Bernhoff, A., Riget, F., Belikov, S.E., Boltunov, A.N., Derocher, A.E., Garner, G.W., Wiig, Ø., Skaare, J.U. **2003**. Geographical distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in polar bears (*Ursus maritimus*) in the Norwegian and Russian Arctic. *The Science of The Total Environment*, 306, 159-170.

Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F. **1985**. Trace organic compounds in rain. III : Particle scavenging of neutral organic compounds. *Atmospheric Environment*, 19, 1619-1629.

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.

Lüttke, J. et Levsen, K. **1997**. Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds. *Atmospheric Environment*, 31, 2649–2655.

Lüttke, J., Scheer, V., Levsen, K., Wunsch, G., Cape, J.N., Hargreaves, K.J., Storenton-West, R.L., Acker, K., Wieprecht, W., Jones, B. **1997**. Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of clouds. *Atmospheric Environment*, 31, 2637–2648.

Lüttke, J., Levsen, K., Acker, K., Wieprecht, W., Möller, D. **1999**. Phenols and nitrated phenols in clouds at Mount Brocken. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 74, 69–89.

Ma, L. **2000**. Pesticides in the atmosphere in Minnesota: Partitioning, deposition, and significance: Minneapolis, Minn., University of Minnesota, Ph.D. dissertation, 161 p.

Mackay, D. **1991**. *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.

Mackay, D., Shiu, W.-Y., Ma, K.-C. **1997**. *Illustrated Handbook of Physical–Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals*. vol. 5. Lewis Publisher, New York. pp. 409–411.

MAFF. **1998**. Pesticide Usage Survey Report 159: Arable Farm Crops in Great Britain 1998.

Maguire, R.J. **1999**. Review of the persistence of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in aquatic environments. *Water Quality Research Journal of Canada*, 34, 37–38.

Majewski, M. S., Desjardins, R. L., Rochette, P., Pattey, E., Seiber, J.N., Glotfelty, D.E. **1993**. Field comparison of an eddy accumulation and an aerodynamic-gradient system for measuring pesticide volatilization fluxes. *Environmental Science and Technology*, 27, 121-128.

Majewski, M. S., Mc Chesney, M. M., Seiber, J.N. **1991**. A field comparison of two methods for measuring DCPA soil evaporation rates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 301-311.

Mann, R.M. et Bidwell, J.R. **2000**. Application of the FETAX protocol to assess the developmental toxicity of nonylphenol ethoxylate to *Xenopus laevis* and two Australian frogs. *Aquatic Toxicology*, 51, 19-29.

Maruyama, K., Yuan, M., Otsuki, A. **2000**. Seasonal Changes in Ethylene Oxide Chain Length of Poly(oxyethylene)alkylphenyl Ether Nonionic Surfactants in Three Main Rivers in Tokyo. *Environmental Science and Technology*, 34, 343-348.

Masner, P., Muster, P., Schmid, J. **1994**. Possible methionine biosynthesis inhibition by pyrimidinamine fungicides. *Pesticide Science*, 42, 163-166.

Mégie, G., Bonte, J., Carlier, P., Chavaudra, J., Dizengremel, P., Feugier, A., Granier, C., Hauglustaine, D., Kanakidou, M., Le Bras, G., Marengo, A., Mouvier, G., Tissot, B., Toupance, G., Truhaut, R. **1993**. Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. Académie des Sciences, rapport n°30, Lavoisier.

Mellouki, A., Le Bras, G., Poulet, G. **1988**. Kinetics of the reactions of nitrate radical with hydroxyl and hydroperoxy. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 2229-2234.

Morville, S., Scheyer, A., Mirabel, P., Millet, M. **2001**. Analysis of phenols and nitrophenols in rain and fog collected in an urban area (Strasbourg, France), A Changing Atmosphere. 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Torino, Italy.

Mourato, S., Ozdemiroglu, E., Foster V. **2000**. Evaluating Health and Environmental Impacts of Pesticide Use: Implications for the Design of Ecolabels and Pesticide Taxes. *Environmental Science and Technology*, 34, 1456-1461.

Moza, P.N., Hustert, K., Feicht, E., Kettrup, A. **1998**. Photolysis of imidacloprid in aqueous solution. *Chemosphere*, 36, 497-502.

Mun, R.P., Young, B.W., Boger, D.V. **1999** Atomisation of dilute polymer solutions in agricultural spray nozzles. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 83, 163-178.

Muir, D.C.G., Grift, N.P., Lockhart, W.L., Wilkinson, P., Billeck, B.N., Brunskill, G.J. **1995**. Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments. *The Science of the Total Environment*, 160/161, 447-457.

Narahashi, T. **1996**. Neuronal ion channels as the target sites of insecticides. *Pharmacology and Toxicology*, 79, 1-14.

Niang-Gaye, P. et Karpel Vel Leitner, N. **2005**. Participation des radicaux carbonates à l'oxydation de l'atrazine lors de l'ozonation de solutions aqueuses contenant des ions hydrogencarbonates. *Revue des Sciences de l'eau*, 18, 65-86.

Nordstrom, K.F. et Hotta, S. **2004**. Wind erosion from the cropland in the USA : a review of problems, solutions and prospects. *Geoderma*, 121, 157-167.

Palm, W.-U., Millet, M., Zetzsch, C. **1998**. OH Radical Reactivity of Pesticides Adsorbed on Aerosol Materials: First Results of Experiments with Filter Samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 41, 36-43.

Palm, W.-U., Kopetzky, R., Ruck, W. **2003**. OH-radical reactivity and direct photolysis of triphenyltin hydroxide in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 105-114.

Pankow, J. F. **1991**. Common Y-intercept and single compound regression of gas-particle partitioning data vs 1/T. *Atmospheric Environment*, 25A, 2229-2239.

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. *Environmental Science and Technology*, 27, 2220-2226.

Pankow, J. F. **1994**. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28, 185-188.

Park, J.-S., Wade, T.L., Sweet, S. **2001**. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, 35, 3315-3324.

Petrelli, G. et Mantovani, A. **2002**. Environmental risk factors and male fertility and reproduction. *Contraception*, 65, 297-300.

Pignatello, J.J. et Sun, Y. **1995**. Complete Oxidation of Metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction. *Water Research*, 29, 1837-1844.

Platt, U. et Janssen, C. **1996**. Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere. *Faraday Discussion*, 100, 175-198.

Plotner, J. et Gunther, R. **1987**. Toxicity of an anionic detergent to the spawn and larvae of anurans (Amphibia). *Internationale Revue Gesamten Hydrobiologie*, 72, 759-771.

PMEP. **1993**. Pesticide Management Education Program : Homepage : <http://pmep.cce.cornell.edu/>.

Presutti, C., Vismara, C., Camatini, M., Bemardini, G. **1994**. Ecotoxicological effects of a nonionic detergent (Triton DF-16) assayed by MOfFETAX. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 53, 405-411.

Racke, K.D. **1992**. Degradation of organophosphorus insecticides in environmental matrices. In : J.E. chambers, Levi, P.E. (Eds.) (Editor), *Organophosphates, Chemistry, Fate, and Effects*. Academic Press, San Diego, 47-73.

Rastrelli, L., Totaro, K., De Simone, F. **2002**. Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography. *Food Chemistry*, 79, 303-305.

Richartz, H., Reischl, A., Trautner, F., Hutzinger, O. **1990**. Nitrated phenols in fog. *Atmospheric Environment*, 24, 3067-3071.

Roche, H., Buet, A., Jonot, A., Ramade, F. **2000**. Organochlorine residues in European eel (*anguilla anguilla*), crusian carp (*Carassius carssius*), and catfish (*Ictalurus nebulosus*) from Vaccares lagoon (Frensh National Reserve of Camargue)- Effects on some physiological parameters. *Aquatic Toxicology*, 48, 443-449.

Rosen, M.J. **1978**. *Surfactants and interfacial phenomena*. Wiley-intersciences, New-York, pp 304.

Rüdel, H. **1997**. Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces. *Chemosphere*, 35, 143-152.

Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H. **1999**. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmospheric Environment*, 33, 4941-4951.

Sauret N. **2002**. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques : incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de 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. **2005b**. 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 doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Schick, B., Moza, P.N., Hustert, K., Kettrup, A. **1999**. Photochemistry of vinclozolin in water and methanol-water solution. *Pesticide Science*, 55, 1116-1122.

Schultz, R., Hahn, C., Bennet, E.R., Dabrowski, J.M., Thiere, G., Peall S.K.C. **2003**. Fate and Effects of Azinphos-Methyl in a Flow-Through Wetland in South Africa. *Environmental Science and Technology*, 37, 2139-2144.

Seinfeld, J.H. et Pandis, S.N. **1998**. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley-Interscience, New York.

Senseman, S.A., Lavy, T.L., Mattice, J.D., Gbur, E.E., Skulman B.W. **1997**. Trace Level Pesticide Detections in Arkansas Surface Waters. *Environmental Science and Technology*, 31, 395-401.

Servos, M.R. **1999**. Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Water Quality Research Journal of Canada* 34, 123–177.

Siebers, J., Haenel, H.-D., Gottschild, D. **1993**. Untersuchungen zur verflüchtigung von lindan unter freilandbedingungen-bestimmung aus konzentrationsmessungen in luft und aus rückstandsmessungen. *Nach. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes (Braunschweig)*, 45, 240-246.

Silvestroni, L., Rossi, F., Magnanti, M., Lubrano, C., Santiemma, V., Palleschi, S. **1999**. A novel aspect of lindane testicular toxicity: in vitro effects on peritubular myoid cells. *Reproductive Toxicology*, 13, 431-441.

Simonich, S.L. et Hites, R.A. **1995**. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*, 269, 1851–1854.

Sinclair, S.J. et Boxall, A.B.A. **2003**. Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products. *Environmental Science and Technology*, 37, 4617-4625.

Smith, D.F., Mever, C.D., Kleindienst, T.E. **1998**. Primary product distribution from the reaction of hydroxyl radicals with toluene at ppb NO_x mixing ratios. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 30, 209-228.

Sofuoglu, A., Cetin, E., Bozacioglu, S.S., Sener, G.D., Odabasi, M. **2004**. Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 38, 4483-4493.

Spencer, W.F. et Cliath, M.M. **1969**, Vapor density of dieldrin. *Environmental Science and Technology*, 3, 670-674.

Stoppelli, I.M. de Brito sa et Crestana, S. **2005**. Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bari, Sao Paulo State, Brazil. *Environment International*, 31, 731-738.

Stork, A., Witte, R., Führ, F. **1994**. A wind tunnel for measuring the gaseous losses of environmental chemicals from the soil/plant system under field-like conditions. *Environmental Science & Pollution Research*, 1, 234-245.

Strandberg, B. et Hites, R.A. **2001**. Concentration of organochlorine pesticides in wine corks. *Chemosphere*, 44, 729-735.

Tamalge S.S. **1994**. *Environmental and human safety of major surfactants: alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates*. Lewis publishers, Boca Raton, FL.

Taylor, A. W., Glotfelty, D.E., Glass, B.L., Freeman, H.P., Edwards, W.M. **1976**. Volatilization of dieldrin and heptachlor residues from a maize field. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24, 625-631.

The Agrochemicals Handbook. **1991**. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

The Farm Chemicals Handbook. **1992**. Meister Publishing Company, Willoughby, Ont., Canada.

Thomas, M.R. et Wardman, O.L. **1999**. Pesticide Usage Survey Report 150: Review of Usage of Pesticides in Agriculture and Horticulture throughout Great Britain 1986–1996. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food: MAFF Publications, London, UK.

Tremp, J., Mattrel, P., Fingler, S., Giger, W. **1993**. Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants - emissions from automobile exhausts and phase-transfer in the atmosphere. *Water, Air and Soil Pollution*, 68, 113-123.

Tsal, W. et Cohen, Y. **1991**. Dynamic partitioning of semivolatile organics in gas/particle/rain phases during rain scavenging. *Environmental Science and Technology*, 25, 2012-2023.

Tyler M.J. **1994**. *Australian Frogs: A Natural History*, Reed books, Chatswood.

U.S.G.S. **1997**. Pesticide use map. http://ca.water.usgs.gov/pnsp/pesticide_use_maps_1997.

Uzhdavini, E.R., Astaf'yeva, K., Mamayeva, A.A., Bakhtizina, G.Z. **1972**. [Inhalation toxicity of o-crésol]. *Trudy Ufimskogo Nauchno-Issledovatel'skogo Instituta Gigiyeny Profzabolevaniya*, 7, 115-119 (in Russian).

Van Jaarsveld, J. A., van Pul, W. A. J., de Leeuw, F. A. A. M. **1997**. Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmospheric Environment*, 31, 1011-1024.

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.

Videla, L.A., Barros, S.B., Junqueira, V.V. **1990**. Lindane-induced liver oxydative stress. *Free Radical Biology and Medicine*, 9, 169-179.

Volkammer, R., Klotz, B., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Washida, N., Becker, K.H., Platt, U. **2002**. OH-initiated oxidation of benzene: I. Phenol formation under atmospheric conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 1598-1610.

V.W.R. **1999**. Fiche de données de sécurité VWR. http://fr.vwr.com/app/Header?tmpl=/reactifs/prolabo/prolabo_index.htm.

Waite, D.T., Sproull, J.F., Quiring, D.V., Cessna, A.J. **2002**. Dry atmospheric deposition and deposition velocities of dicamba, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and gamma-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane. *Analytica Chimica Acta*, 467, 245–252.

Wania, F. et Mackay, D. **1993**. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22, 10–18.

Ware, G.W., Apple, E.J., Cahill, W.P., Gerhardt, P.D., Frost, K.R. **1969**. Pesticide drift. II. Mist blower vs. aerial application of sprays. *Journal of Economic Entomology*, 62, 4, 844-846.

Wayne, R., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J.P., Canosa-Mas, C.E., Hjorth, J., Le Bras, G., Moortgat, G.K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., Sidebottom, H.J. **1991**. The nitrate radical : Physics, chemistry and the atmosphere. *Journal of Atmospheric Environment*, 25A, 1.

Wheeler, T.F., Heim, J.R., LaTorre, M.R., Blair Janes, A. **1997**. Mass spectral characterization of *p*-nonylphenol isomers using high-resolution capillary GC-MS. *Journal of Chromatographic Science*, 35, 19-30.

WHO. **1991**. Lindane—Environmental Health Criteria 124. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Whitby, K. T. **1978**. The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159.

Wilson, R.I. et Mabury, S.A. **2000**. Photodegradation of Metolachlor: Isolation, Identification, and Quantification of Monochloroacetic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 944-950.

Worrall, F. et Kolpin, D.W. **2004**. Aquifer vulnerability to pesticide pollution – combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *Journal of Hydrology*, 293, 191-204.

Xie, Z., Le Calvé, S., Feigenbrugel, V., Preuß, T.G., Vinken, R., Ebinghaus, R., Ruck, W. **2004**. Henry's law constants measurements of the nonylphenol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and γ -hexachlorocyclohexane between 278 and 298 K. *Atmospheric Environment*, 38, 4859 – 4868.

Yalkowsky, S.H. et Dannenfelser, R.M. **1992**. The AQUASOL DATABASE of Aqueous Solubility. College of Pharmacy, University of Arizona, Tucson, AZ.

Yamasaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H. **1982**. Effects of ambient temperature on aspects of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 16, 189-194.

Ying, G.G., Williams, B., Kookana, R. **2002**. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review. *Environment International*, 28, 215–222.

Yujing, M. et Mellouki, A. **2000**. The near-UV absorption cross sections for several ketones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 134, 31-36.

Zamy, C.C., Mazellier, P., Legube, B. **2004**. Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions. *Water Research*, 38, 20305-2314.

Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., Hong, H. **2004**. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution*, 130, 249-261.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées lors de ce travail et vont être présentées dans ce deuxième chapitre :

Tout d'abord, un réacteur utilisant un système d'équilibre dynamique a permis de mesurer des constantes de Henry en fonction de la température. L'analyse des composés a été réalisée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à photo ionisation (GC-PID).

Ensuite, un dispositif de mesure de pressions de vapeur adapté aux produits semi volatils a été validé.

Puis un nouveau montage composé de deux cellules d'absorption couplées à un spectromètre UV Vis a été réalisé pour mesurer d'une part les coefficients d'absorption molaires de pesticides dans l'eau. D'autre part, par irradiation avec une lampe Xénon et analyse par HPLC/UV Vis, ce montage permet la mesure des constantes de photolyse de pesticides en phase aqueuse, étape préliminaire à l'étude de l'oxydation des pesticides par les radicaux OH en phase aqueuse.

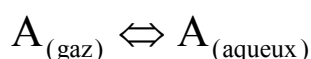
Enfin, une chambre de simulation atmosphérique (CSA) à irradiation naturelle (EUPHORE) a permis de mesurer, par une méthode relative, la constante de vitesse de réaction OH + dichlorvos à température ambiante et a aussi permis l'identification et la quantification des produits d'oxydations atmosphériques du dichlorvos.

A Mesure des constantes de Henry

Pour estimer la distribution des pesticides entre les phases gazeuse et aqueuse de l'atmosphère, il est nécessaire d'avoir des mesures fiables de constantes de Henry (H) pour déterminer si le composé sera préférentiellement dans la phase aqueuse ou la phase gazeuse atmosphérique.

1 Définition de la constante de Henry

La constante de Henry traduit l'équilibre d'un composé A entre les phases liquide et gazeuse :



C'est une propriété physico-chimique clé pour comprendre et prédire le devenir d'un composé dans l'environnement [Suntio et al., 1988 ; Staudinger et Roberts, 1996 ; Rice et al., 1997]. Ainsi, de manière générale, des composés avec des valeurs élevées de H (en $\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$) vont être plus facilement éliminés par les pluies tandis que des composés avec de faibles valeurs de H seront plus persistants et transportés sur de plus longues distances.

Cette constante, indépendante de la concentration, dépend de la température. Bien qu'elle puisse être définie avec plusieurs unités, nous l'exprimerons, dans la suite de l'étude, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ (ou $\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$). C'est l'unité communément utilisée. L'unité SI s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$ et on a la conversion suivante : $H (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}) = 101,325 \times H (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1})$ [Sander, 1999].

2 Les différentes méthodes

De manière générale, la constante de Henry d'un composé peut être obtenue de deux façons : soit par le calcul, soit par l'expérience. Les méthodes pour calculer H se basent sur les données expérimentales existantes, qui sont peu nombreuses dans le cas des pesticides, et restent souvent imprécises. Cependant, selon les caractéristiques physico-chimiques du pesticide étudié, il n'est pas toujours possible de mesurer expérimentalement sa constante de Henry.

I Estimation de H

Plusieurs méthodes utilisent des modèles qui se basent sur les propriétés/structures/activités (ou SAR) des composés et ainsi permettent d'estimer la valeur de la constante de Henry. Ces modèles semi empiriques ont été construits à partir de

plusieurs centaines de mesures de H expérimentales sur les hydrocarbures, les éthers et les alcools entre autres. Ils ne permettent cependant d'avoir des estimations de H qu'à 25°C sauf pour le modèle UNIFAC, basé sur un modèle semi empirique et thermodynamique, qui permet d'avoir des estimations de H à d'autres températures. Ces méthodes sont rapides et permettent d'avoir une idée sur l'ordre de grandeur de H.

Cependant, peu de constantes de Henry de pesticides ont été mesurées, notamment en fonction de la température. En raison de la complexité des structures chimiques des pesticides, les méthodes d'estimation de type « SAR » se révèlent le plus souvent inadaptées. L'estimation à partir de la tension de vapeur et de la solubilité (Pv/Sol) devient alors préférable [Meylan et Howard, 1991]. La méthode Pv/Sol d'estimation de H pose deux hypothèses : premièrement, la solubilité (sol) dans l'eau du composé à étudier doit être suffisamment faible pour qu'elle n'affecte pas sa pression de vapeur (Pv). Ainsi, la pression de vapeur de la solution aqueuse saturée avec le composé est considérée comme approximativement égale à la pression de vapeur du composé pur. Deuxièmement, le coefficient d'activité du composé ne doit pas beaucoup varier avec la concentration. Ces hypothèses ne sont valables que lorsque le composé est peu ou très peu soluble dans l'eau (< 0,05 fraction molaire) [Suntio et al., 1988 ; Fendinger et Glotfelty, 1988]. Cette méthode pose plusieurs problèmes résumés par Nirmalakhandan et Speece (1988) : l'erreur sur les pressions de vapeur est au mieux de 6%, mais peut atteindre un facteur 2 à 3 dans le cas de molécules à masses molaires élevées et à faibles pressions de vapeur, ce qui est très souvent le cas pour les pesticides. Ensuite, les pressions de vapeur estimées à partir d'équations de corrélation de température ont près de 80% d'erreur pour des pressions de vapeur < 1,3 kPa. De plus, les mesures de solubilité dans l'eau de composés organiques hydrophobes, ce qui est le cas pour une majorité de pesticides, sont souvent inexactes, et en général la dépendance de la solubilité en fonction de la température n'est pas connue.

II Méthodes expérimentales

Ainsi, il n'est pas rare de voir dans la littérature des valeurs de solubilités et de pressions de vapeur qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur [Fendinger et Glotfelty, 1988; Suntio et al., 1988], ce qui conduit à de larges incertitudes sur les valeurs de H estimées et confère aux mesures directes de H une meilleure fiabilité. Les techniques expérimentales se basent sur l'équilibre d'une solution aqueuse en contact avec une interface air/eau dans un système statique ou dynamique [Fendinger et al., 1989].

Equilibre statique

Les techniques dites statiques consistent à exposer une solution aqueuse diluée du composé à étudier à l'air pur et à attendre que l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse soit atteint [Nielsen et Olsen, 1994]. Il existe des techniques à équilibre simple ou à volumes variables [Allen et al., 1998; Dewulf et al., 1999]. Un dispositif expérimental d'équilibre simple est détaillé en figure II.1 [Kames et al., 1991]. Le liquide contenant le composé à étudier est introduit par une aiguille à travers le septum, et l'équilibre va s'établir dans le ballon. Le ballon est thermostaté et animé d'un mouvement de rotation. Les concentrations en phases gazeuse et liquide sont déterminées pour ensuite calculer H .

Ces mesures directes dans les deux phases nécessitent uniquement une situation d'équilibre dans le système réactionnel et semblent idéales si l'on ne rencontrait ni problèmes d'échantillonnages ni d'analyses face aux faibles concentrations en phase gazeuse utilisées [Munz, 1985], surtout pour des composés ayant des valeurs de H élevées (en $M.atm^{-1}$).

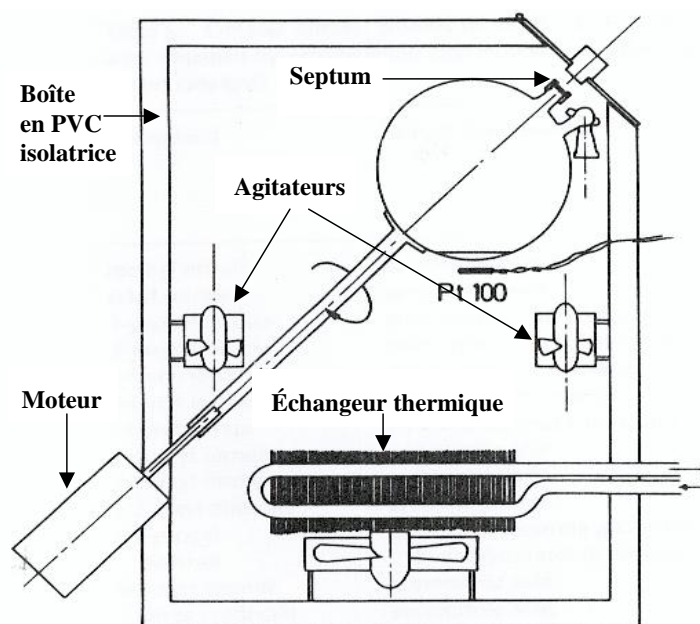


Figure II.1 : Schéma d'un dispositif à équilibre simple pour la mesure de H .

Equilibre dynamique

Dans le cas de systèmes dynamiques, un flux d'air en écoulement est mis en interaction avec une solution diluée du composé à étudier sur une distance suffisante pour permettre à l'équilibre de s'établir. Il existe la technique du flux d'air passant à travers une colonne à bulles [Müller et Heal, 2001] ou dans un tube microporeux [Shepson et al., 1996; Treves et al., 2000; Gautier et al., 2003], ou la technique des flux d'air concourants [Staudinger et Roberts, 1996]. Le dispositif expérimental de la colonne à bulles est détaillé

en figure II.2. Un flux d'hélium est régulé par un débitmètre et humidifié. Il traverse ensuite une colonne d'eau thermostatée contenant le produit à étudier. Les concentrations des composés sont déterminées par analyses d'absorption UV. Cette technique se base sur la variation de concentration du composé en phase liquide. Il est délicat avec cette méthode de savoir si l'équilibre liquide/vapeur est bien atteint en tête de colonne. Il faut renouveler les expériences en faisant varier les hauteurs de liquide pour déterminer la hauteur de liquide optimale qui permettra d'atteindre l'équilibre. Cette hauteur est variable selon les composés étudiés et il faut la redéfinir pour chaque nouveau composé.

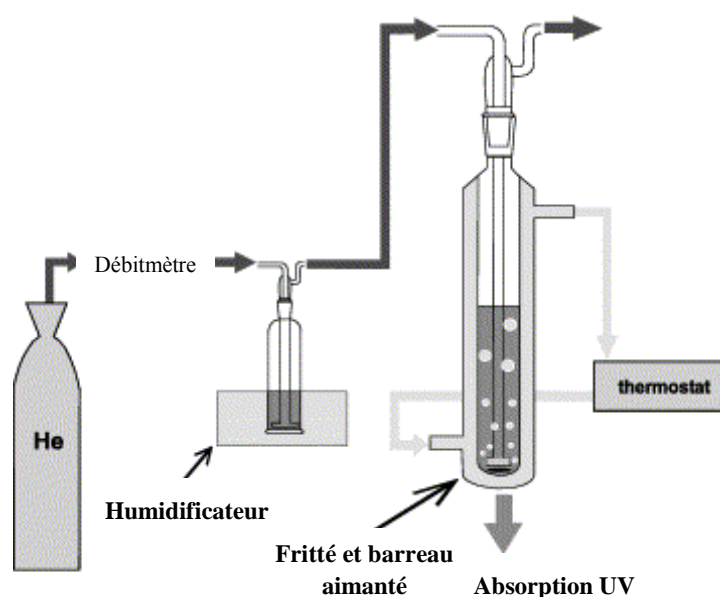


Figure II.2 : Schéma du dispositif de mesure de H avec une colonne à bulles.

3 Dispositif expérimental

Notre système à équilibre dynamique offre l'avantage significatif de piéger le composé en phase gazeuse et il permet de le concentrer dans les cartouches de résine jusqu'à ce qu'il atteigne une concentration facilement analysable. Il est ainsi possible d'étudier des pesticides à H élevés en augmentant les temps de l'expérience.

I Description du montage

Les constantes de Henry (H) ont ainsi été mesurées grâce à un système d'équilibre dynamique qui s'inspire des travaux de Shepson et al. (1996). Le dispositif utilisé, schématisé ci-dessous, a été validé avec l'acétone pour les composés volatils [Isikli, 2001] et le lindane pour les composés semi volatils [Ce travail] et a fait l'objet de plusieurs publications [Gautier et al., 2003; Feigenbrugel et al, 2004a,b; Xie et al., 2004].

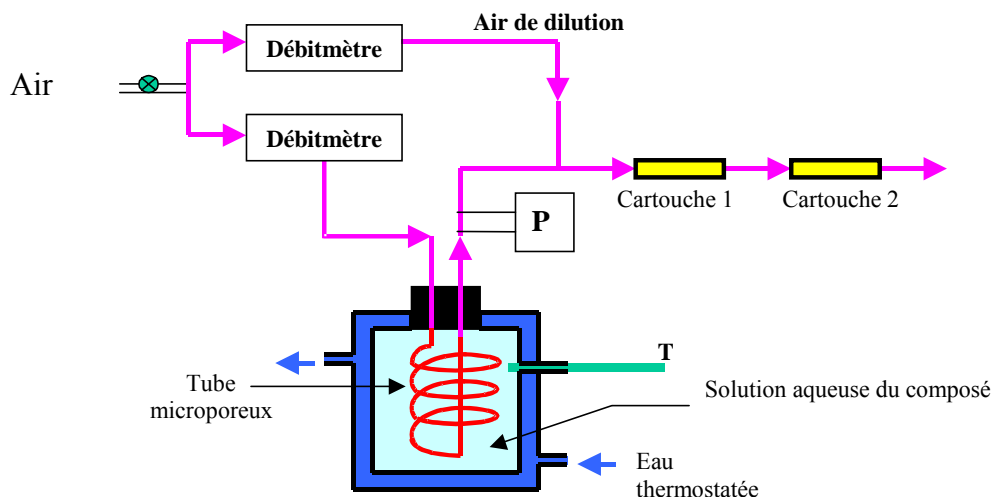


Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de constantes de Henry.

De l'air comprimé est introduit, à un débit variant entre 0,1 et 0,5 L.min⁻¹, dans un tube en PTFE microporeux immergé dans environ 0,6 L d'une solution aqueuse diluée du composé à étudier. La solution aqueuse est placée dans un réacteur à double paroi réglé en température par une circulation d'eau entre 5 et 28°C. Si les conditions expérimentales sont bien choisies (voir ci-après), l'équilibre de distribution entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est atteint dans l'air en sortie du tube. Celui-ci est alors dilué par un flux d'air sec à un débit de 0,5 L.min⁻¹ avant de traverser deux cartouches placées en série. Ces cartouches en Pyrex (longueur : 100 mm, diamètre interne : 12 mm) contiennent de la résine XAD-2 et piègent l'intégralité des composés en phase gazeuse pendant la durée de l'expérience.

Le composé piégé est ensuite extrait des cartouches avec un solvant approprié par 2 ou 3 extractions successives. Le flacon dans lequel on récupère la solution à analyser est pesé avant et après l'extraction afin de déterminer le volume de solvant exact utilisé et ainsi connaître la concentration du composé extrait. Les solutions extraites ont alors été analysées par GC-MS ou par GC-PID.

II Cartouches

Le piégeage des produits phytosanitaires en phase gazeuse peut être réalisé à l'aide de différents adsorbants solides ou liquides adsorbés sur des supports solides. L'utilisation d'adsorbants liquides n'est pas retenue car l'extraction des composés est fastidieuse. Les adsorbants solides les plus répandus sont le TENAX GC, la mousse de polyuréthane et les résines synthétiques XAD.

Les résines XAD sont des adsorbants universels qui permettent de piéger une large gamme de produits phytosanitaires [Sauret, 2002]. En raison de son caractère universel et de sa grande efficacité de piégeage, notre choix s'est donc porté sur la résine XAD-2

(Supelco). Des tubes de Pyrex (longueur : 100 mm, diamètre interne : 12 mm) ont donc été remplis de résine XAD-2 et deux petits morceaux de laine de verre ont été placés à leurs extrémités afin de maintenir la résine en place. La résine a été purifiée par extraction au soxhlet grâce à un mélange hexane/dichlorométhane 50/50 pendant 24h, ce qui est schématisé sur la figure ci-dessous.

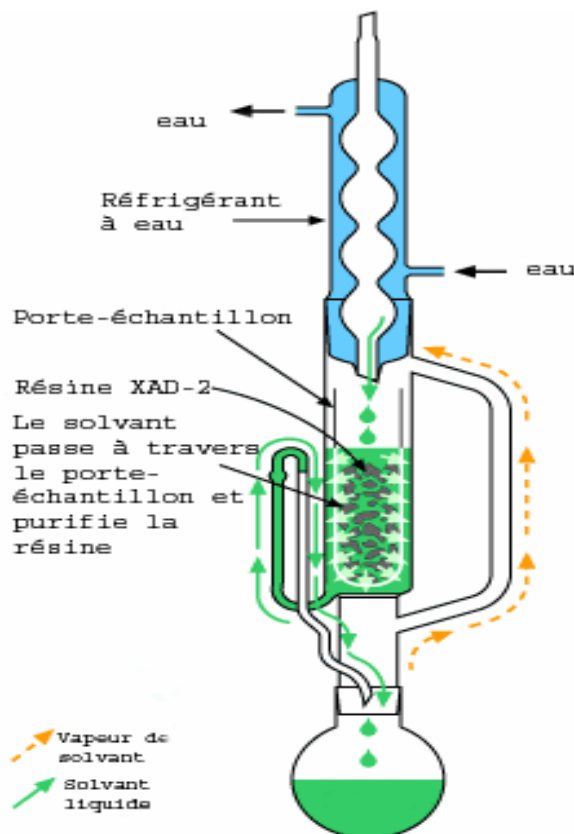


Figure II.4 : Purification de la résine XAD-2 par extraction au soxhlet.

Pour les mesures de H du nonylphénol, la résine Amberlite XAD-2 (Supelco) a été purifiée au soxhlet par lavages successifs au méthanol (24 h), à l'acétone (24 h) et à l'hexane (24 h). Elle a ensuite été séchée à l'azote à température ambiante afin d'éviter toute contamination de la résine par le nonylphénol présent dans l'air.

III Tube microporeux

Le tube microporeux doit être inerte chimiquement, présenter une surface poreuse très élevée et rester suffisamment souple pour pouvoir aisément être introduit dans le réacteur. Le tube PTFE microporeux (TB 0807, Sumitomo Corporation) satisfait ces conditions et son utilisation a été précédemment testée par les mesures de la constante de Henry de l'acétone et de diesters en fonction de la température [Isikli, 2001; Katrib et al., 2003].

Les caractéristiques du tube microporeux sont les suivantes :

- Diamètre interne : 6 mm
- Diamètre externe : 8 mm
- Dimension des pores : 1 μm
- Porosité : 70-80 %
- Longueur : 160 cm

IV Détermination de la constante de Henry

Le calcul de H à partir des paramètres fournis par notre dispositif expérimental va être détaillé dans ce paragraphe. Sont connus la concentration aqueuse du pesticide en solution, la durée de l'expérience, le débit appliqué et on détermine la quantité de pesticides piégés dans les cartouches.

Tout d'abord, par définition, la constante de Henry d'un composé A en solution aqueuse diluée est donnée par la relation :

$$H = \frac{[A]_{\text{Jaq}}}{P_A}$$

où $[A]_{\text{Jaq}}$ est la concentration connue de la solution aqueuse et P_A la pression partielle du composé. Le calcul de cette constante se fait en assimilant le composé en phase gazeuse à un gaz parfait et en supposant que $[A]_{\text{Jaq}}$ est constante dans le réacteur pendant la durée de l'expérience. P_A peut alors s'exprimer selon :

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

On calcule n_A à partir de la masse m_A de pesticide piégée dans la cartouche et V à partir du débit d'air Q passant dans le tube microporeux et de la durée t de l'expérience :

$$H = \frac{[A] \times Q \times t \times M_A \times 1.01325 \times 10^5}{m_A \times R \times T \times 1000}$$

H s'exprime en $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, $[A]$ en mol.L^{-1} , Q_1 en L.min^{-1} , t en min, M_A en g.mol^{-1} , m_A en g, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, T en K.

Connaissant la concentration $[A]$ du composé en phase liquide dans le réacteur, on en déduit la constante de Henry à la température considérée.

4 Analyse des composés

Une fois les solutions extraites des cartouches XAD-2, il s'agit de quantifier les concentrations dans chaque extrait par une méthode de chromatographie adaptée. Les solutions contiennent à priori le seul composé étudié et un solvant, ce qui permet le plus souvent de réduire le temps d'analyse. Notons que plus la sensibilité de la technique analytique est grande, moins il sera nécessaire d'accumuler une quantité importante de composé dans les cartouches, ce qui permettra alors de réduire la durée de l'expérience.

I Analyse par GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse qui permet d'identifier clairement un composé grâce à son rapport masse molaire/charge (m/z). Elle permet de faire des analyses de traces jusqu'à de très faibles concentrations (de l'ordre du ppb pour certains composés), avec des temps d'analyse relativement courts (< 20 min).

Le chromatographe (CGP 6890N / MSD 5973N, Agilent Technologies) est muni d'un passeur d'échantillons 8 positions (7683, Agilent Technologies). Les échantillons de diazinon et de métolachlore, élués avec de l'acétonitrile, et de phénol et de crésols, élués avec du méthanol, sont injectés par volume de 1 μL puis ont été séparés avec une colonne capillaire apolaire (HP-5MS) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Phase stationnaire : 5% phénylméthylsiloxane
- Longueur de colonne : 30 m
- Diamètre interne : 0,25 mm
- Epaisseur de film : 0,25 μm
- Température maximale d'utilisation : 325°C

Une autre colonne capillaire apolaire (DB-5MS) dont les caractéristiques sont les suivantes a été utilisée pour les analyses du lindane, élué avec de l'acétone :

- Phase stationnaire : 5% phénylméthylsiloxane
- Longueur de colonne : 60 m
- Diamètre interne : 0,25 mm
- Epaisseur de film : 1 μm
- Température maximale d'utilisation : 325°C

Les conditions d'analyse par GC-MS étaient variables en fonction des composés et sont détaillées dans le tableau II.1.

Les molécules éluées par chromatographie gazeuse ont été détectées par spectrométrie de masse après ionisation par impact électronique. Pendant l'analyse, les paramètres suivants ont été maintenus constants :

- Débit de l'hélium constant : 1 mL.min⁻¹
- Température de l'injecteur : 250°C
- Température de la ligne de transfert : 280°C
- Température de la source d'ionisation : 230°C

Les fragments m/z correspondant aux ions les plus intenses pour les différents composés étudiés ont été choisis comme ions spécifiques en mode « Single Ion Monitoring » (mode SIM). Ce mode a été appliqué pour toutes les substances étudiées afin d'obtenir une meilleure sensibilité.

Tableau II.1 : Rampes de température appliquées pour l'analyse des échantillons en GC-MS des composés étudiés.

Composé	Gradient de température	Fragment m/z	Temps total (min)	Temps de rétention (min)
Diazinon	150°C (1 min) $\xrightarrow{30\text{ °C/min}}$ 180°C $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 240°C 30 °C/min $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ 285°C (5 min)	137 ; 152 ; 179	14,5	5,4
Métolachlore	150°C (1 min) $\xrightarrow{30\text{ °C/min}}$ 200°C $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 240°C 30 °C/min $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ 285°C (5 min)	162 ; 238	13,2	6,1
Phénol et crésols	60°C (4 min) $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 220°C (4 min)	94 ; 107 ; 108	16,0	o-crésol : 7,5 m-crésol : 7,7 p-crésol : 7,7 phénol : 6,6
Lindane	150°C (5 min) $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 320°C (5 min)	181 ; 219	18,5	15,1

II Analyse par GC-PID

Le chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à photo ionisation (GC-PID) a été installé et utilisé en fin de thèse, la GC-MS ayant été couplée à un préconcentrateur et ne permettant plus que la seule analyse d'échantillons gazeux. Cette méthode est moins spécifique que le GC-MS, mais elle permet d'injecter de plus grandes quantités d'échantillons sans craindre d'encrasser le détecteur. Comme le GC-MS, elle permet de faire des analyses de traces jusqu'à de très faibles concentrations.

Le chromatographe (Thermo Finnigan Trace GC) est muni d'un passeur d'échantillons à 105 positions (AS 3000). Les échantillons de pyriméthanil, élués dans du dichlorométhane, et de fenpropidine, élués dans du cyclohexane, ont été séparés sur une colonne capillaire (HP-1MS) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Phase stationnaire : 100% Diméthylpolysiloxane
- Longueur de colonne : 30 m
- Diamètre interne : 0,25 mm
- Epaisseur de film : 1 μm
- Température maximale d'utilisation : 325°C

Les molécules éluées par chromatographie gazeuse ont été détectées par comptage électronique après ionisation par une lampe à 10,6 eV. Au niveau de l'injection, on a introduit pour le pyriméthanil et la fenpropidine 4 μL de solution en flux pulsé. Pendant l'analyse, les paramètres suivants ont été maintenus constants :

- Débit de l'hélium constant : 1 mL.min⁻¹
- Température de l'injecteur : 250°C
- Température de l'embase du détecteur: 300°C

Les conditions d'analyse au GC-PID sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.2 : Rampes de température appliquées pour l'analyse des échantillons en GC-PID du pyriméthanil et de la fenpropidine.

Composé	Gradient de température	Temps total (min)	Temps de rétention (min)
Pyriméthanil	80°C $\xrightarrow[15\text{ }^\circ\text{C/min}]{}$ 250°C (18 min)	29,3	12,7
Fenpropidine	80°C $\xrightarrow[15\text{ }^\circ\text{C/min}]{}$ 250°C (7 min)	18,3	14,6

III Procédure analytique du nonylphénol

Les mesures de H du nonylphénol sont le fruit d'une collaboration avec Zhiyong Xie, doctorant du centre de recherche GKSS-Forschungszentrum à Hambourg (Allemagne). Les mesures de constantes de Henry ont été effectuées au Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg avec Zhiyong Xie et les analyses des extraits des cartouches ont été réalisées au GKSS à Hambourg par Zhiyong Xie. Le laboratoire de Hambourg possède une procédure analytique spécialement conçue pour le nonylphénol, qui est un ensemble complexe d'isomères et qui demande un traitement analytique particulier.

Extraction des cartouches, purification :

50 μL d'une solution à 200 mg.L^{-1} de 4-n-NP d8 ont été introduits dans les cartouches d'XAD-2 en tant qu'étalon interne. Les cartouches ont ensuite été extraites au soxhlet en utilisant 150 mL d'un mélange hexane/diéthyléther (9 :1) pendant 8 heures. Le gel de silice a été chauffé à 450°C pour éliminer les contaminations organiques, puis désactivé en ajoutant 5% d'eau milli-Q. Le solvant a été évaporé grâce à un évaporateur rotatif jusqu'à 1-2 mL. L'échantillon a été purifié avec une colonne contenant 1 g de gel de silice désactivée et a ensuite été élué avec 20 mL d'un mélange hexane/diéthyléther (3 :1). L'éluant a ensuite été évaporé jusqu'à 1 mL et transféré dans un flacon de 2 mL. On y a ajouté 50 μL de dichlorométhane et 100 μL d'acétonitrile, puis le volume de solvant a été réduit à 100 μL sous un flux lent d'azote (99,999%).

Dérivatisation :

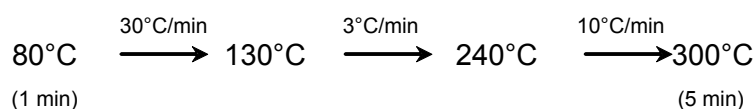
Le nonylphénol a nécessité une étape de dérivation afin d'améliorer sa réponse au GC-MS. 100 μL de N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) ont été introduits dans le flacon contenant les résidus. Ce flacon a ensuite été placé dans un four à 70°C pendant une heure. Après refroidissement, le volume final de l'échantillon a été ajusté à 200 μL avec de l'acétonitrile.

Quantification :

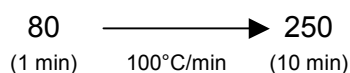
La quantification des dérivés triméthylsylés du *t*-OP (TMS-*t*-OP), du 4-n-NP d8 (TMS-4-n-NP d8) et du NP353 a été effectuée par GC-MS. Les ions détectés ont été générés grâce à une ionisation par impact d'électron. Une colonne capillaire apolaire (HP-5MS) dont les caractéristiques sont les suivantes a été utilisée pour l'analyse des échantillons de nonylphénol :

- Phase stationnaire : 5% diphénylpolysiloxane
- Longueur de colonne : 30 m
- Diamètre interne : 0,25 mm
- Epaisseur de film : 0,25 μm
- Température maximale d'utilisation : 325°C

Le débit d'hélium, constant, a été fixé à $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$. Le programme de température utilisé était le suivant :



La température de la ligne de transfert et celle de la source étaient respectivement maintenues à 280°C et 150°C. 1 µL d'échantillon a été injecté avec une rampe de température de l'injecteur suivante :



En utilisant les masses (m/z) 207, 221 et 235 (figure II.5), on a pu séparer 13 isomères du nonylphénol technique, parmi lesquels les isomères NP353(+) et NP353(-) nommés 4 et 6 (voir figure II.5.B) dont on a mesuré les constantes de Henry dans cette étude. Ces isomères ont été quantifiés avec la masse (m/z) 221. Le TMS-*t*-OP et le TMS-4-*n*-NP d8 ont quant à eux été quantifiés en utilisant respectivement les masses 207 (13,68 min) et 185 (21,85 min).

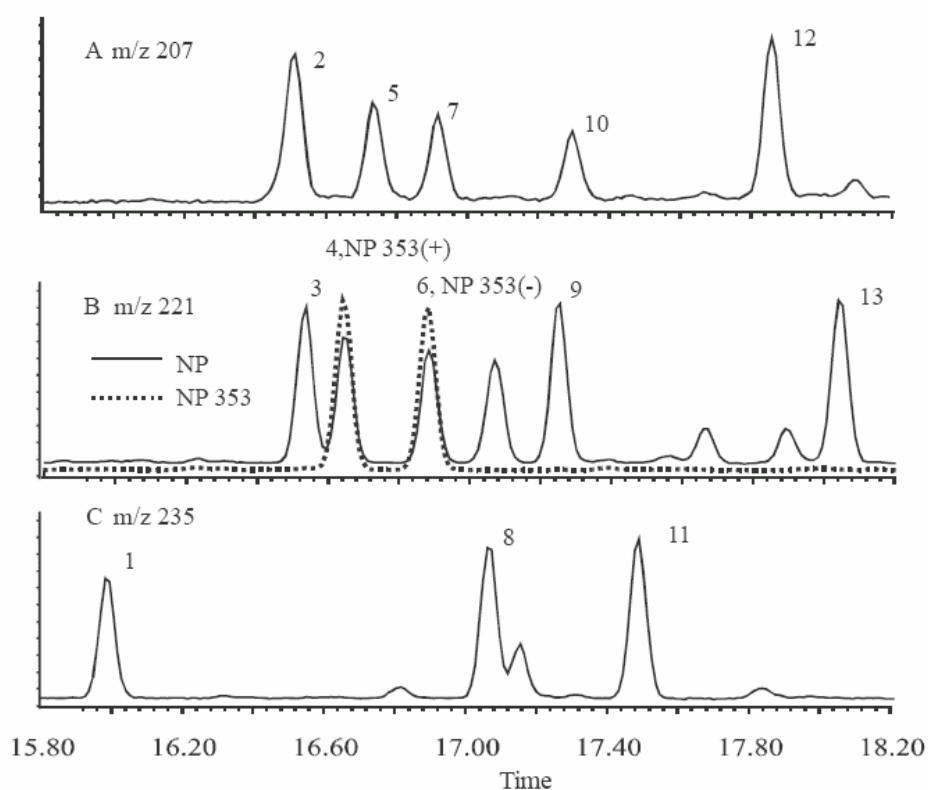


Figure II.5 : Chromatogrammes présentant les pics du nonylphénol technique après dérivatisation (250 ng.ml^{-1}) et du NP353 (53 ng.ml^{-1}) (B) en utilisant les masses (m/z) : 207, 221 et 235.

Le rendement pour l'extraction et la purification du nonylphénol technique et du *t*-OP était respectivement de $(80,1 \pm 8,0)\%$ et $(73,5 \pm 9,0)\%$. Les erreurs mentionnées sont données à 2σ sur trois expériences. La limite de détection de l'appareil était de 0,2 pg pour les diastéréoisomères NP353 et 1 pg pour le *t*-OP.

IV Réactifs

Les solutions aqueuses des composés étudiés ont été faites avec de l'eau ultra pure (Milli-Q ; 18,2 m Ω .cm). Les solutions simulant l'eau de mer ont été réalisées avec 35g de chlorure de sodium dans un litre d'eau ultra pure.

Les déterminations expérimentales de H ont été menées avec des échantillons purs de métolachlore (97,8%), de diazinon (98,4%), de fenpropidine (97,8%) et de pyriméthanil (99,9%) provenant de Riedel de Haen. Les phénol (99,5%), *o*-crésol (99,5%), *m*-crésol (98%) et *p*-crésol (98%) proviennent de Fluka Chemical Company. Les standards analytiques de nonylphénol (technique), *t*-OP, 4-n-NP d8 et de γ -HCH proviennent de Dr. Ehrendorfer GmbH (Augsbourg, Allemagne). Le 4(3',5'-diméthyl-3'-heptyl)-phénol (mixture des diastéréoisomères NP353(+) et NP353(-) à 91% dans l'éthanol) a été synthétisé dans les laboratoires de la Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule d'Aachen, en Allemagne. Les réactifs de dérivation BSTFA et TMCS (99:1) ont été achetés chez Macherey-Nagel GmbH (Düren, Allemagne). Les solvants utilisés sont de qualité chromatographique. Ces composés ont été utilisés sans purification supplémentaire.

5 Validation de la méthode

Le dispositif utilisé, schématisé en figure II.3, a été validé avec l'acétone pour les composés volatils [Isikli, 2001] et nous l'avons validé avec le lindane pour les composés semi-volatils.

I Conditions expérimentales

Les constantes de Henry du lindane ont été mesurées dans l'eau distillée entre 278 et 293 K. Les concentrations des solutions aqueuses utilisées pour ces expériences variaient entre 0,18 et 1,07 mg.L⁻¹ ($6,2 \times 10^{-7}$ à $3,7 \times 10^{-6}$ M), soit des concentrations 7 à 40 fois inférieures à la solubilité du lindane à 25°C (7,3 mg.L⁻¹ [CDS Tomlin, 1997]). La durée de chaque expérience était comprise entre 2 et 21 heures et le débit entre 0,1 et 0,5 L.min⁻¹.

Nous avons vérifié que l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux en faisant varier les débits à la température de 293 K. Un flux trop important aurait pu entraîner une rupture de l'équilibre de distribution entre la phase gazeuse et la phase aqueuse en sortie du tube, et ainsi fausser les résultats. La figure II.6 montre que les valeurs de H sont indépendantes du débit : H ne croît pas quand le flux augmente ce qui signifie que l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux.

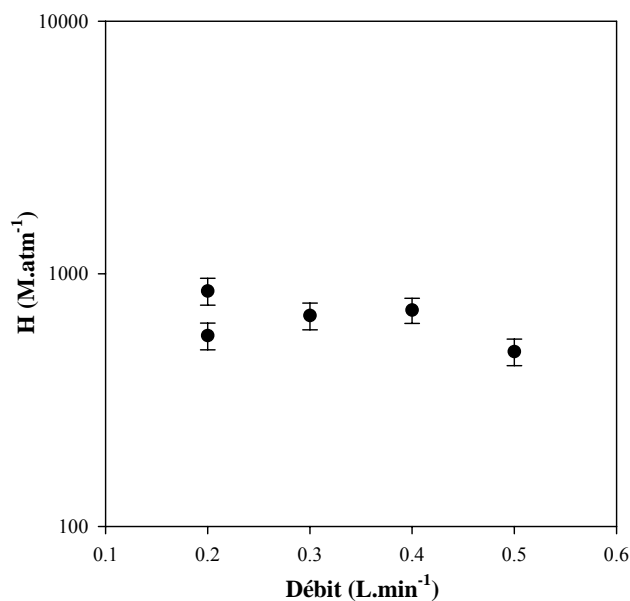


Figure II.6 : Constantes de Henry du lindane en fonction du débit à 293 K.

Nous avons aussi vérifié que la concentration de la solution diluée de lindane dans le réacteur ne variait pas : la variation de concentration était inférieure à 0,06% pour toutes les expériences.

II Résultats

Les valeurs mesurées de H du lindane en fonction de la température sont détaillées dans le tableau II.3. Les erreurs associées aux mesures tiennent compte de l'erreur due à l'extraction, estimée à 5%, de l'erreur due à l'analyse, estimée à 5%, de l'erreur sur le débitmètre, donnée à 2,5 mL.min⁻¹ par le fabricant, soit une erreur comprise entre 0,5 et 2,5% pour des débits allant respectivement de 0,5 à 0,1 L.min⁻¹ et enfin de l'erreur sur les concentrations aqueuses, généralement inférieure à 2%. L'erreur sur le temps a été considérée comme négligeable. On obtient ainsi une erreur sur les mesures comprise entre 11 et 15%.

Grâce à ces mesures, on peut déduire la dépendance en température du lindane dans l'eau distillée, où les erreurs sont données à 2σ sur les droites de régression :

$$\ln H = 6,04 (\pm 1,32) \times (1000/T) - 14,22 (\pm 4,60)$$

On obtient grâce à l'équation précédente à 293 K, $H_{\text{lindane}} = (598 \pm 57)$ en M.atm⁻¹.

L'enthalpie de solvation traduit le changement d'enthalpie du à la dissolution d'un soluté dans un solvant, ici, du à la dissolution du lindane dans l'eau. On déduit des résultats précédents l'enthalpie de solvation du lindane : $\Delta H_{\text{solv}} = - (50,2 \pm 11,0)$ en kJ.mol⁻¹.

Tableau II.3 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ du lindane en fonction de la température.

T (K)	$H_{Lindane}$
278,4	1700 ± 210
	1790 ± 230
283,3	1320 ± 160
	1300 ± 160
288,2	820 ± 110
288,3	686 ± 85
	718 ± 82
293,2	569 ± 69
	683 ± 83
	492 ± 59
	855 ± 104

III Comparaison avec la littérature

Les constantes de Henry du lindane ont été précédemment mesurées par les techniques de la colonne à bulles et de l'équilibre gazeux dynamique [Sahsuvar et al., 2003; Jantunen et al., 2000; Kucklick et al., 1991] ainsi que par la méthode de la colonne à paroi mouillée [Altschuh et al., 1999; Fendinger et al., 1989].

Tableau II.4 : Comparaison des mesures de constantes de Henry et des enthalpies de solvation du lindane avec les travaux précédents.

T (K)	H ($M.atm^{-1}$)	Domaine de T (K)	ΔH_{solv} ($kJ.mol^{-1}$)	Méthode ^a	Référence
293 ^b	638	278-293	-50,2	SED	Ce travail
296 ^b	526				
293	665	278 - 308	-61,4	CB	Sahsuvar et al. (2003)
296	513				
293	563	283 - 313	-57,5	CB	Jantunen et al. (2000)
298	195	-	-	CPM	Altschuh et al. (1999)
293	390	274 - 318	-45,6	CB	Kucklick et al. (1991)
296	507	-	-	CPM	Fendinger et Glotfelty (1988)
293	625	-	-	Pv/ Sol	Atkins et Eggleton (1971)

^a CB = colonne à bulles, ^b calculé à partir de la dépendance, SED = système d'équilibre dynamique, CPM = Colonne à paroi mouillée, Pv/Sol = calculé à partir de la pression de vapeur et de la solubilité. ^c calculé à partir de l'expression de Van't Hoff.

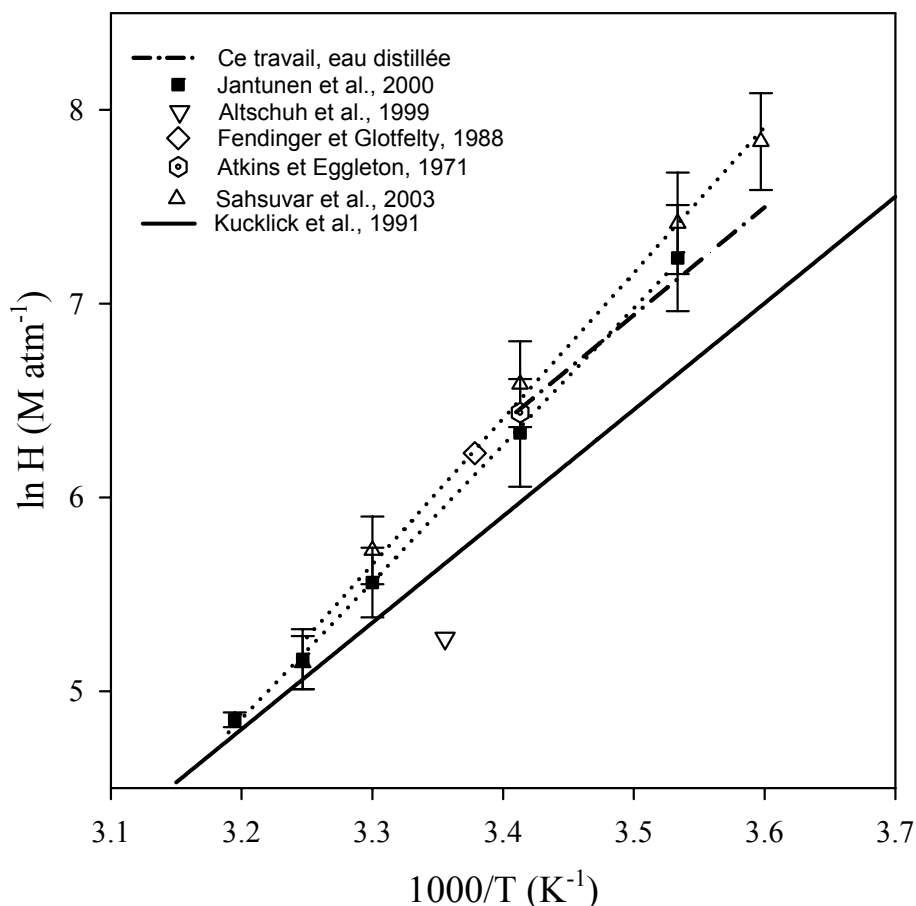


Figure II.7 : Comparaison de nos valeurs de H expérimentales du lindane avec la littérature.

Nos mesures de H du lindane ont été comparées avec celles trouvées dans la littérature dans le tableau II.4 et représentées en fonction de l'inverse de la température sur la figure II.7.

Compte tenu des erreurs expérimentales, nos valeurs de H sont en bon accord avec celles déterminées dans de l'eau pure par Sahuvar et al. (2003), Jantunen et al. (2000), Fendinger et Glotfelty (1988) et Atkins et Eggleton (1971). Notre valeur obtenue à température ambiante est approximativement deux fois plus grande que celles trouvées par Altschuh et al. (1999) et par Kucklick et al. (1991). Ainsi, les résultats obtenus pour le lindane correspondent avec les mesures effectuées par 4 auteurs, mais sont assez éloignées des valeurs obtenues par 2 auteurs. Nous considérons, étant en accord avec la plupart des publications sur le sujet, que notre dispositif de mesure de constante de Henry permet les mesures de H de composés semi volatils.

Les valeurs obtenues pour les enthalpies de solvation (50 kJ.mol^{-1}) sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature qui varient entre $45,6$ et $61,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Sahuvar et al., 2003; Jantunen et al., 2000; Kucklick et al., 1991].

B Mesures de pressions de vapeur

La pression de vapeur saturante P°_L est définie comme étant la pression de vapeur d'un composé à l'équilibre avec sa phase condensée pure, que cette phase soit liquide ou solide. La pression de vapeur saturante est un paramètre thermodynamique fondamental qui conditionne le devenir d'un pesticide dans l'atmosphère. En effet ce paramètre permet d'estimer la distribution d'un pesticide entre les phases gazeuse et particulaire, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre.

1 Dispositif expérimental

I Appareillage

Les pesticides sont pour la plupart des composés peu volatils, si bien que les mesures de pressions de vapeur ont été délicates. Elles ont nécessité d'opérer à haute température pour obtenir des résultats précis. Une des méthodes généralement utilisée est une méthode statique. Elle consiste à mesurer directement la pression d'équilibre au-dessus d'un liquide, à une température fixe, en utilisant des manomètres capacitifs. L'utilisation de ces jauges présente l'avantage de mesurer la pression totale d'un système indépendamment des espèces en présence. Elles donnent en sortie une tension qui est directement proportionnelle à la pression. Cette méthode a notamment été utilisée pour mesurer les pressions de vapeur saturante au-dessus de solutions d'acide sulfurique [Massucci et al., 1996], d'acide chlorhydrique [Miller, 1983] et d'acide nitrique [Hanson et Mauersberger, 1988] à très basse température (vers 200 K).

La figure II.8 représente le dispositif expérimental de mesure des pressions de vapeur. La mise au point de ce dispositif expérimental a été décrit dans la thèse d'Emmanuel Martin [Martin, 2001]. Celui-ci a été modifié en plaçant la chambre de mesure dans une étuve et en plaçant un bain d'huile sous le porte échantillon. Le bain d'huile a permis d'assurer une inertie et d'éviter les fluctuations de température au niveau de l'échantillon. L'étuve quant à elle régulait et maintenait constante une température élevée de l'échantillon avec une précision de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. On évitait ainsi l'apparition de points froids qui perturbent les mesures. De plus, les pesticides ont en général des pressions de vapeur faibles (inférieures au mPa) ce qui nécessite de monter en température pour mesurer leur pressions de vapeur. Les mesures de pressions d'équilibre ont été effectuées à des températures relativement élevées (supérieures à 100°C).

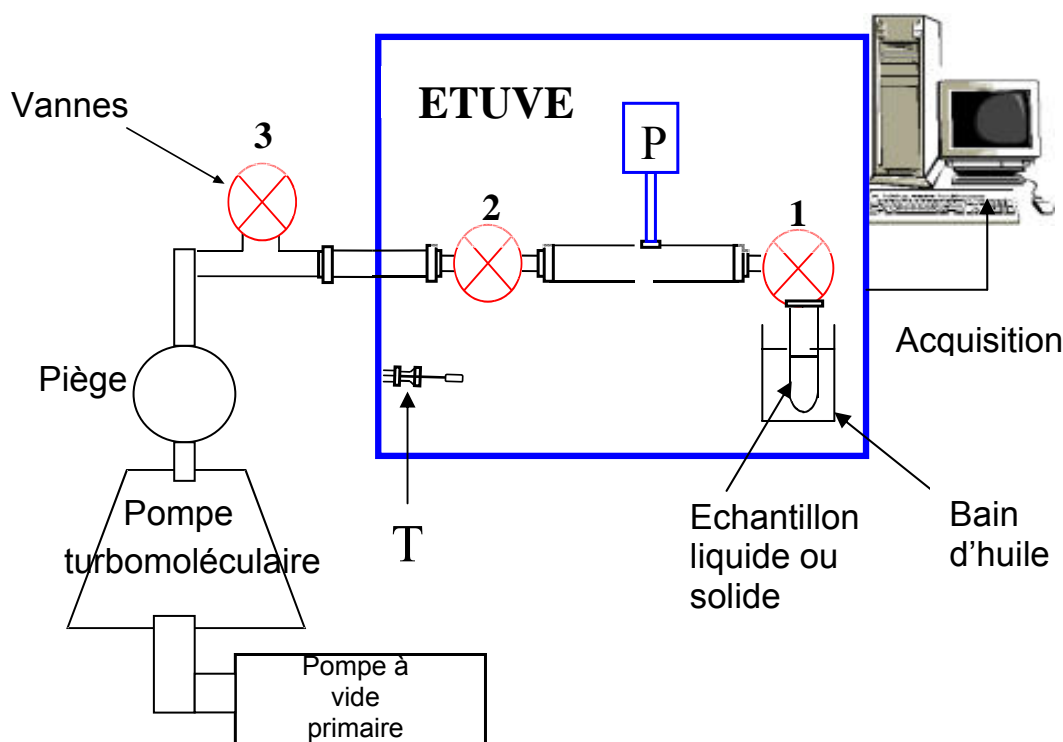


Figure II.8 : Dispositif expérimental de mesure de pressions de vapeur.

Le composé à étudier a été placé dans une cellule en Pyrex, surmontée d'un raccord verre/métal (fourni par Caburn MDC), résistant à un vide poussé et aux hautes températures (de l'ordre de 300°C). La vanne placée au-dessus de l'échantillon isolait ce dernier du reste du montage et évitait une mise à l'air de tout le système pour toute nouvelle mesure. Ainsi, seul le porte-échantillon était démonté pour permettre l'introduction du composé à étudier. Le montage était constitué de tubes et de raccords en acier inoxydable ainsi que de joints en Viton et de vannes à membranes fournis par Caburn-MDC. Les joints et les vannes assuraient respectivement une étanchéité supérieure à 10^{-9} mbar.l.s⁻¹ et 10^{-6} mbar.l.s⁻¹ jusqu'à des températures de 150°C.

II Procédure expérimentale

Le protocole expérimental suivant a été établi pour effectuer les mesures de pressions de vapeur :

Le vide était fait au préalable au-dessus du composé à étudier afin d'enlever l'air se trouvant dans le porte-échantillon. Pour cela toutes les vannes étaient ouvertes. Ensuite, la vanne 1 était fermée. Le vide qui s'était établi dans le reste du montage s'intensifiait progressivement à mesure que les traces d'impuretés se détachaient des parois. La vanne 2 a ensuite été fermée. La pression initiale dans la chambre de mesure était fournie par le capteur de pression. Cette pression constituait le « zéro » en pression pour la mesure. Quelques instants après, la vanne 1 était ouverte et, dans le même temps, le chronomètre

était déclenché. La pression de la chambre de mesure et la température du bain d'huile étaient notés régulièrement en fonction du temps d'expérience écoulé. Lorsque la mesure était finie, la vanne 1 était refermée, puis la vanne 2 réouverte, pour refaire le vide dans le montage et entraîner les composés qui se seraient fixés sur la paroi, et ainsi éviter tout phénomène de dégazage durant une mesure.

Par définition, la pression de vapeur saturante est conditionnée par la température du liquide. Expérimentalement cette dernière doit être homogène et stable pour ne pas introduire d'erreurs dans nos mesures de pression. C'est pourquoi un délai d'attente d'une heure a été imposé entre chaque mesure pour permettre au système de s'équilibrer à la température sélectionnée.

2 Principe des mesures de pressions de vapeur

I Détermination du taux de fuite

Durant toute l'expérience, les pressions ont été relevées dans le montage, en fonction du temps écoulé (figure II.9). La pression, après plusieurs minutes, croissait régulièrement. Nous avons supposé, après plusieurs minutes, lorsque l'augmentation de pression devenait linéaire que seule une fuite était à l'origine de cette augmentation de pression. Dès lors le calcul de la pente de la droite à la fin de l'expérience permettait de déterminer le facteur correctif à appliquer à nos mesures : k_{fuite} . Ce sont les 6 derniers points de la figure II.9 que nous avons utilisés pour tracer une droite de régression. On a obtenu un taux de fuite de $k_{\text{fuite}} = 1,45 \times 10^{-4} \text{ mbar.s}^{-1}$. On a ainsi pu corriger la pression lue sur le manomètre grâce à l'équation suivante :

$$P_{\text{corrigée}} = P_{\text{lue}} - \frac{k_{\text{fuite}}}{\text{temps}}$$

On a ensuite relevé l'ordonnée à l'origine des points ayant servi à calculer le taux de fuite du graphique de la pression corrigée en fonction du temps : on obtient alors la pression recherchée en mbar.

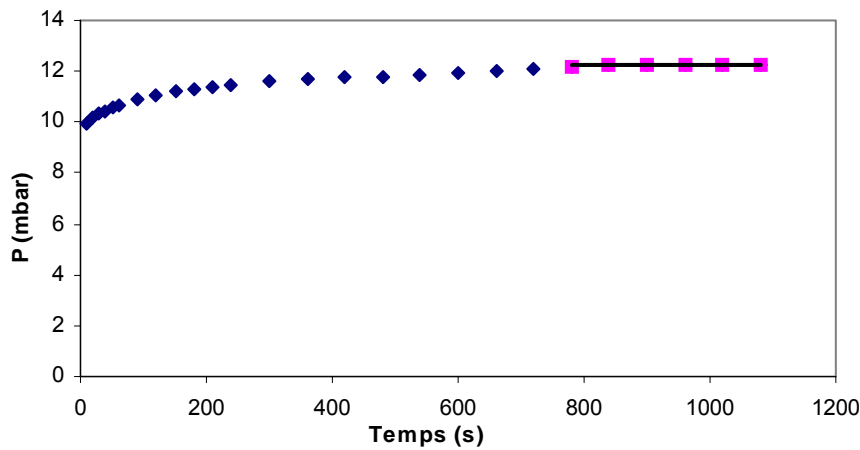


Figure II.9 : Évolution de la pression de vapeur du phénol en fonction du temps à 344,9 K.

II Etalonnage des thermomètres

Afin de vérifier l'exactitude du relevé des températures effectué par le thermocouple à l'intérieur de l'étuve, nous avons étalonné ce dernier avec une sonde de référence. Les deux appareils, sonde de référence et thermocouple, ont été plongés dans un bain régulé par un cryostat, dans une gamme de température allant de 5 à 95°C. Les mesures ainsi que la droite de corrélation qui en résultent sont présentées sur la figure II.10.

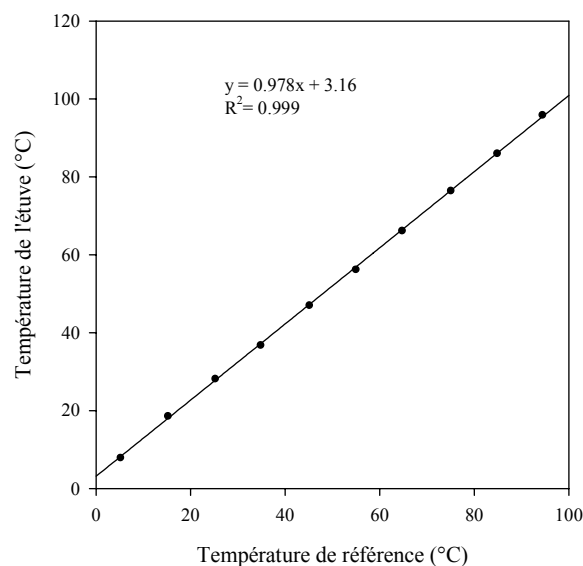


Figure II.10 : Droite d'étalonnage du thermocouple en fonction de la température de la sonde de référence.

3 Validation du dispositif

Une série de mesures a été réalisée avec le phénol afin de valider le dispositif. Le phénol a une pression de vapeur saturante connue [Dreisbach et Shrader, 1949 ; Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition] et la figure II.11 compare nos mesures avec les valeurs trouvées dans la littérature. Les valeurs de Dreisbach et Shrader (1949) sont valables dans le domaine de température allant de 380 à 455 K. La courbe (en rouge) ne représente donc pas les points expérimentaux, mais l'extrapolation de leurs mesures dans notre domaine de température (273-353 K) grâce à l'équation d'Antoine :

$$\log_{10}(P_v) = A - (B/(T + C))$$

où P_v est la pression de vapeur en bar, $A=4,24688$, $B=1509,677$, $C=-98,949$, dans le domaine de température allant de 380,3 – 454,9 K.

On constate que nos valeurs de pression de vapeur du phénol sont en très bon accord avec celles de Dreisbach et Shrader (1949) (en rouge sur la figure II.11) ainsi qu'avec les valeurs du Handbook of Chemistry and Physics (en bleu sur la figure II.11). La méthode a donc été validée pour un composé que l'on qualifiera de semi-volatile.

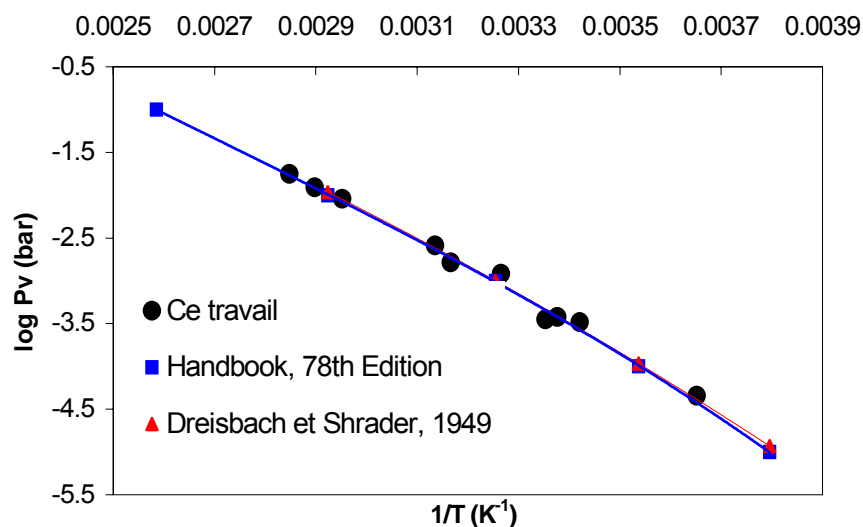


Figure II.11 : Comparaison de nos valeurs de P_v pour le phénol avec la littérature.

C Cellules d'absorption

La photolyse directe est une voie d'élimination des pesticides de l'atmosphère, à la fois en phase gazeuse mais aussi en phase condensée. Pour connaître le taux de photodissociation des pesticides dans l'atmosphère, il est nécessaire de connaître leurs spectres d'absorption dans le proche ultraviolet-visible. Pour déterminer ces spectres d'absorption, un nouveau montage expérimental a été conçu au laboratoire. Il permet de mesurer l'absorption de composés peu solubles dans l'eau, tels les pesticides.

1 Dispositif expérimental

Le montage comprend deux cellules placées en parallèle et équipées de fenêtres en quartz à leurs extrémités (figure II.13).

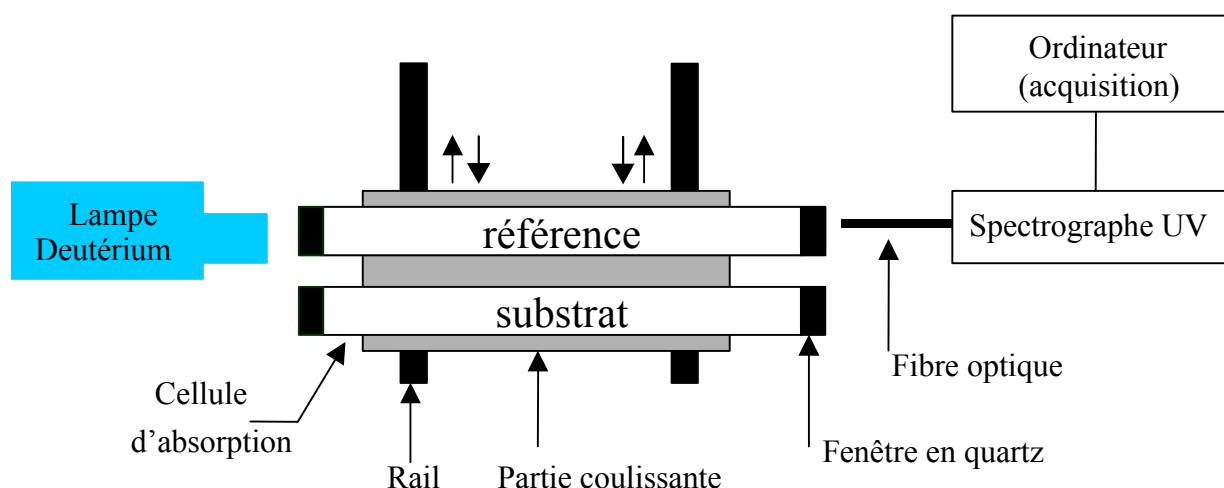


Figure II.12 : Schéma du dispositif expérimental (vu de dessus).

Ces cellules sont en pyrex, mesurent 105 cm, et ont un diamètre interne de 3,4 cm. Le liquide contenu dans les cellules est homogénéisé grâce à trois barreaux aimantés placés dans des cavités spécialement conçues. On peut prélever des échantillons des solutions grâce à 4 bouchons placés sur les cuves. Les deux cellules sont fixées sur un dispositif qui se translate. Ainsi, le faisceau de la lampe deutérium (Ocean Optic, D-2000), équipée avec une fibre optique, peut irradier une des deux cellules d'absorption avant de converger sur la fibre optique du spectrographe (Jobin Yvon, TRIAX 320). Par un mouvement de translation, on peut amener la 2^e cuve devant le faisceau de la lampe deutérium : cela permet de faire une mesure de référence (typiquement avec une cuve remplie d'eau distillée) et une mesure d'absorption de la solution diluée avec le composé à étudier dans un court laps de temps (une vingtaine de seconde). Il y a donc deux positions d'arrêt sur le montage. Ainsi conçu, ce

dispositif offre l'avantage d'éviter les décalages en intensité entre les différents spectres dus aux changements d'intensité de la lampe grâce à la prise de spectres de référence avant chaque mesure.

Le spectrographe est équipé d'un réseau de 1200 raies par millimètre, qui disperse le faisceau sur un CCD (Andor Technology, DV420-OE). Une lampe Xénon (Eurosep Instruments, Oriel) peut aussi irradier une des cellules.

2 Mesures de coefficient d'absorption molaire

I Définition

Le coefficient d'absorption molaire ε ($M^{-1}.cm^{-1}$) est dépendant de la longueur d'onde. On l'obtient en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times L \times C$$

où A est l'absorbance (sans unité), I_0 et I sont les intensités lumineuses avec les cellules remplies respectivement avec de l'eau distillée et avec une solution aqueuse du composé à étudier, L est la longueur de la cellule, exprimée en cm, C est la concentration du composé en solution ($mol.L^{-1}$).

La photolyse est une voie d'élimination possible des pesticides de l'atmosphère. Le taux de photodissociation des pesticides en phase aqueuse dépend du rendement quantique primaire de photolyse $\phi(\lambda)$, du flux actinique d'irradiation solaire $J(\lambda)$ et du coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ de la molécule. Les spectres en proche UV de ε nous permettent ainsi d'obtenir des informations sur le devenir des pesticides par photolyse.

II Procédure expérimentale

Durant les expériences, l'ouverture de la fente du spectromètre était fixée à 100 μm . On obtient ainsi une résolution spectrale d'environ 0,066 nm. Dans cette configuration, les spectres obtenus couvraient un domaine de 67,6 nm. Les mesures ont été prises sur deux domaines de longueur d'onde : de 236 nm à 304 nm, et de 276 nm à 344 nm. Ainsi les deux domaines se recoupent sur près de 28 nm et l'on peut facilement reconstituer le spectre entier du composé étudié. L'intensité lumineuse produite par la lampe au deutérium étant dépendante de la température, il était nécessaire de la calibrer avec une lampe au mercure en utilisant les raies suivantes : 253,7 nm et 296,7 nm pour le domaine de longueurs d'onde 236-304 nm, et 296,7, 312,6 nm et 313,2 nm pour le domaine allant de 276 à 344 nm.

Le protocole expérimental appliqué pour obtenir les spectres d'absorption était le suivant : tout d'abord, la lampe au mercure était utilisée pour calibrer le dispositif expérimental. Pour chacune des 4 raies spectrales, on déterminait les intensités lumineuses $I_{0,A1}$ et $I_{0,B1}$ transmises à travers les cellules A et B remplies d'eau distillée. On obtenait le rapport $I_{0,B1}/I_{0,A1}$. La cellule B était ensuite remplie avec une solution aqueuse diluée du pesticide à étudier (intensité lumineuse I_{B2}) tandis que la cellule A restait inchangée. Cela nous permettait d'obtenir le rapport $I_{B2}/I_{0,A2}$. Durant ces opérations, l'intensité lumineuse de la lampe pouvait avoir été sujette à des variations, le spectre de référence $I_{0,B2}$ était calculé comme suit : $I_{0,B2} = I_{0,A2} \times I_{0,B1}/I_{0,A1}$.

50 scans étaient recueillis pour les mesures de I et de I_0 et leur acquisition requiert jusqu'à 10 secondes.

III Validation de la méthode

Une fois mis en place, notre dispositif a été testé pour la mesure du spectre de l'acétone entre 240 et 320 nm. Notre spectre de l'acétone (voir figure II.14) a ainsi été comparé à des spectres de la littérature obtenus en phase aqueuse [Bayliss et McRae, 1954 ; Dudik et al., 1985; Stefan et al., 1996] et en phase gazeuse [Yujing et Mellouki, 2000]. La bande d'absorption située à environ 260 nm correspond à une transition dipolaire $n-\pi^*$ interdite du groupement C=O. Nos valeurs de ϵ sont en relatif bon accord avec les valeurs obtenues par Stefan et al. (1996) et par Dudik et al. (1985) dans la phase aqueuse.

Les mesures plus anciennes effectuées par Bayliss and Mc Rae (1954) à 280 nm sont environ 1,6 fois plus élevées que nos valeurs. On remarque en figure II.14 un déplacement des valeurs vers les longueurs d'onde plus élevées lorsque le spectre a été obtenu en phase gazeuse [Yujing et Mellouki, 2000]. Nous avons ainsi validé notre dispositif expérimental pour des mesures de coefficients d'absorption molaire en phase aqueuse.

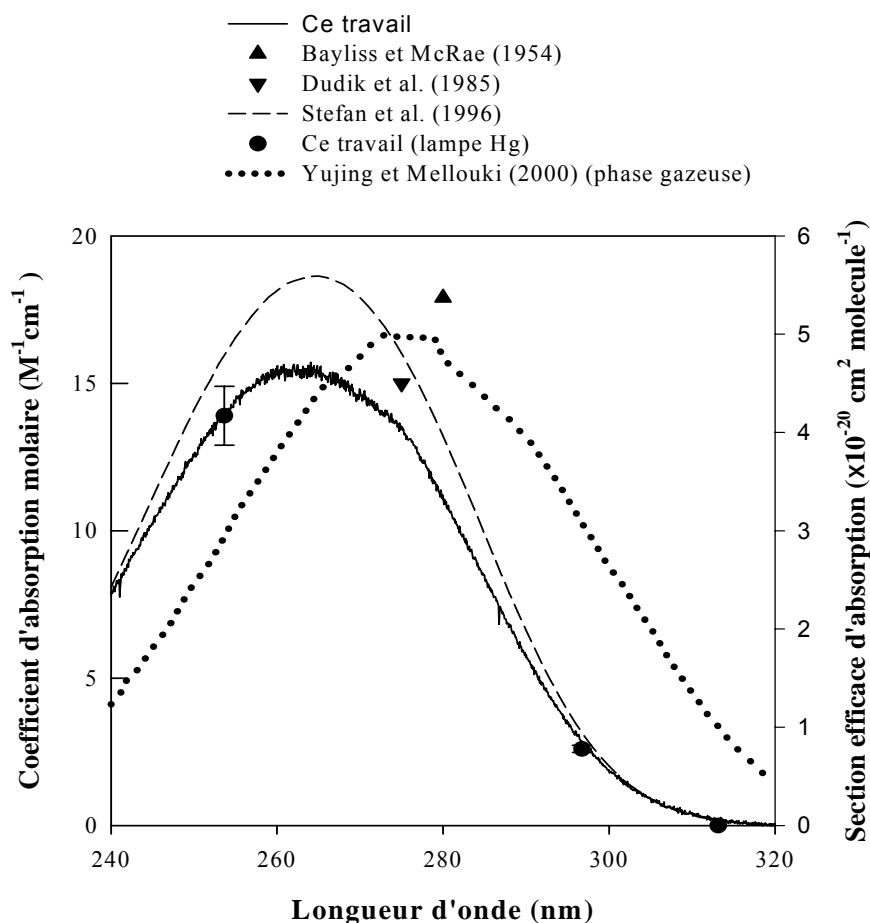


Figure II.13 : Comparaison du spectre de l'acétone obtenu dans ce travail avec la littérature.

3 Photolyse en phase aqueuse

Les cellules d'absorption utilisées pour mesurer les spectres d'absorption des pesticides nous ont aussi permis de suivre la photolyse des pesticides en phase aqueuse, et ainsi de vérifier si les pesticides dont on a mesuré les spectres se photolysaient ou non.

I Procédure expérimentale

Une solution aqueuse diluée du pesticide à étudier était introduite dans la cuve d'absorption. Elle était homogénéisée durant toute l'expérience de photolyse au moyen de trois agitateurs magnétiques. Trois prélèvements étaient effectués au temps 0 min, puis on commençait l'irradiation de la cuve par une lampe Xénon. D'autres prélèvements étaient effectués à intervalles réguliers pendant 2 à 3 heures. Le faisceau de la lampe xénon n'irradiait pas la cuve le temps du prélèvement de l'échantillon. Les solutions extraites de la cuve ont été conservées à l'abri de la lumière et à 4°C jusqu'à ce qu'elles soient analysées.

II Principe

L'objectif de ces mesures était d'obtenir la constante de photolyse J des pesticides. Pour cela, on trace $\ln ([\text{composé}]_0/[\text{composé}]_t)$ en fonction du temps, avec $[\text{composé}]_0$ et $[\text{composé}]_t$ respectivement les concentrations du composé à étudier au temps zéro et au temps t . La pente de la droite obtenue est alors la constante de photolyse du composé étudié dans de l'eau distillée lors de l'irradiation par notre lampe Xénon. On peut voir sur la figure II.15 que le spectre de la lampe Xénon, avec une irradiation plus intense à partir de 280 nm, reproduit de manière satisfaisante le spectre de la lumière solaire.

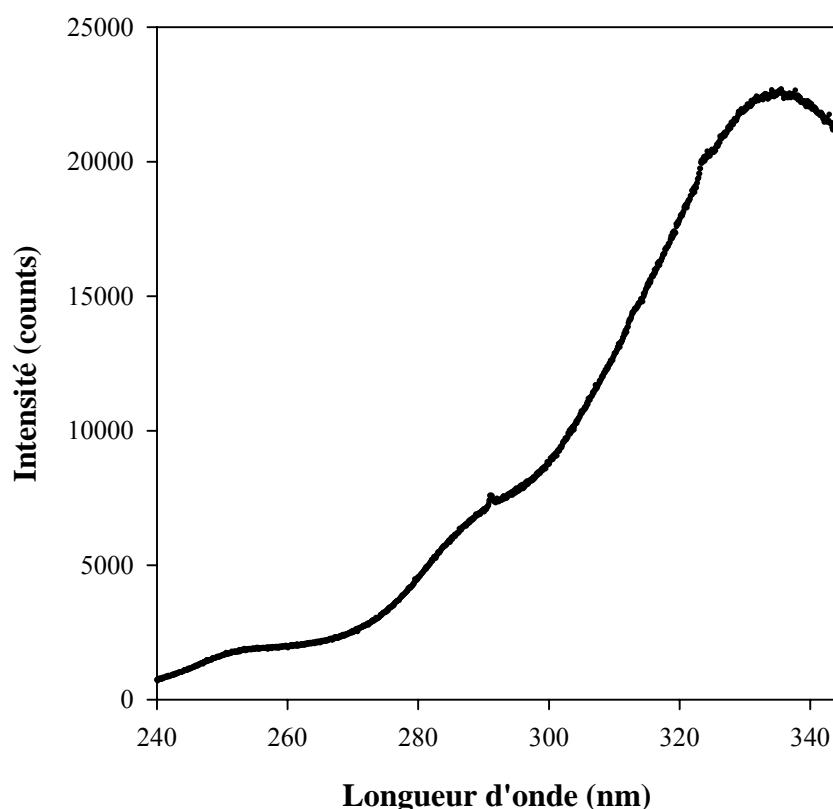


Figure II.14 : Spectre d'émission de la lampe Xénon.

Notons qu'il est important d'avoir déterminé sans ambiguïté la concentration initiale de composé dans la cuve, c'est pourquoi on effectuait plusieurs prélèvements au temps zéro.

III Analyse par HPLC à détection UV Vis

Le chromatographe liquide à haute pression (HPLC) (Bio-Tek Kontron Instruments) est couplé à une détection dans le domaine de l'ultra-violet et du visible (UV Vis) et est muni d'un passeur d'échantillons à 65 positions (HPLC 565 Autosampler). Les échantillons des différents composés ont été injectés par volume de 1 μL et ont été séparés grâce à une colonne C18 (Supelcosil LC-C18) de caractéristiques 25 cm \times 4,6 mm, 5 μm .

Le tableau II.5 récapitule les conditions d'analyse appliquées à l'HPLC UV Vis pour la détection des composés étudiés. L'acétophénone et le phénol devaient nous servir de composés de référence par rapport à la photolyse des pesticides étudiés, notamment : le 2,4-D, l'alachlore, la fenpropidine, l'isoproturon, le métolachlore et le pyriméthanil.

Tableau II.5 : Conditions d'analyse HPLC des composés étudiés.

Composé	Longueur d'onde (nm)	Solvants	Débit (mL.min⁻¹)	Temps de rétention (min)
2,4-D	280	80% MeOH 20% tampon acétate pH 5	1	4,9
Acétophénone	270	50% MeOH 50% H ₂ O	0,7	8,6
Alachlore	210	60% CH ₃ CN 40% H ₂ O	0,8	10,8
Fenpropidine	265	95% CH ₃ CN 5% H ₂ O	1	2,9
Isoproturon	245	60% CH ₃ CN 40% tampon acétate pH 5	1	5,7
Métolachlore	210	80% MeOH 20% H ₂ O	1	6,1
Phénol	270	50% MeOH 50% tampon acétate pH 5	0,7	9,2
Pyriméthanil	210	80% MeOH 20% H ₂ O	1	6,1

D Chambre de Simulation Atmosphérique à irradiation naturelle (EUPHORE)

Une chambre de simulation atmosphérique (CSA) fonctionne dans des conditions plus ou moins proches de celles de l'atmosphère. Il est possible, grâce à cette technique, d'identifier les produits formés au cours de la réaction. On peut également mesurer la constante de vitesse de la réaction d'un pesticide avec le radical OH (ou un autre oxydant : Cl, NO₃ ou O₃) en introduisant dans la chambre, en plus du composé à étudier, un composé de référence dont la constante de vitesse avec OH est bien connue. L'étude en CSA du dichlorvos, un insecticide, a été réalisée à Valence, en Espagne en collaboration avec le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans et l'équipe de chimie atmosphérique du Centre Méditerranéen d'Etudes Environnementales (Centro de Estudios Ambientales del Mediterraneo - CEAM).

1 Dispositif expérimental

I Description de la CSA

EUPHORE est le plus grand réacteur photochimique d'Europe construit pour la simulation des processus chimiques de l'atmosphère. Il est constitué de deux chambres de simulations « souples » semi sphériques et identiques (figure II.12), ayant chacune un diamètre d'environ 9,2 m soit un volume d'environ 200 m³ et un rapport surface / volume de 1 m⁻¹. Nous avons utilisé la chambre B durant nos expériences, qui a un volume de 204,5 m³.

Les parois des demi sphères qui constituent les chambres sont en Téflon FEP de 0,13 mm d'épaisseur. Celui-ci transmet plus de 80% du rayonnement solaire dans le domaine des longueurs d'onde 290-520 nm. Les chambres sont protégées des agressions externes (pluie, vent..) par une coque en aluminium escamotable hydraulique en forme de demi sphère. Elles sont exposées à l'irradiation naturelle pour réaliser des expériences de photolyse ou d'oxydation amorcée par le radical OH.

Le chauffage dû au rayonnement solaire est compensé par une circulation d'eau dans le sol de la chambre, permettant d'obtenir une température relativement homogène et constante. Elles sont également équipées de deux ventilateurs chacune afin d'homogénéiser le mélange réactionnel durant les expériences.



Figure II.15 : Le photoréacteur EUPHORE à Valence (Espagne).

L'enceinte réactionnelle est remplie à un débit de 500 m³/h avec de l'air purifié introduit par l'intermédiaire d'un compresseur. L'air purifié utilisé possède les caractéristiques suivantes : [NO_x] < 50 pptv, [Hydrocarbures non méthaniques] < 1 ppbv, CH₄ et CO ont des concentrations similaires à celles en milieu ambiant. La concentration de CO₂ est partiellement réduite mais montre une grande variabilité au cours de la journée. La tension de vapeur d'eau est réduite à moins de 0,1 mbar, correspondant à -50°C de point de rosée ou à une humidité relative de 0,2%. La dilution du mélange réactionnel est due, d'une part, aux nombreux prélèvements effectués pour les mesures et, d'autre part, aux fuites occasionnées par les soudures de l'édifice. Pour compenser cette perte de volume, la chambre A est équipée d'un système de régulation de pression qui maintient une légère surpression (0,3 mbar) dans l'enceinte et la chambre B possède une vanne pneumatique placée au sol du réacteur qui contrôle des entrées régulières d'air. La dilution est prise en compte en suivant la perte d'un composé inerte (traceur), SF₆, qui ne réagit pas avec les radicaux présents et n'est pas photolysé. 5 mL de SF₆ sont de ce fait introduits à chaque expérience (soit environ 26 ppbv) pour quantifier la dilution. Il suffit ensuite d'intégrer son pic caractéristique en IR (935-955 cm⁻¹). Le taux de dilution mesuré varie d'une expérience et d'une chambre à l'autre, mais il est généralement compris entre 3 et 6 % par heure.

Les chambres sont connectées par le sol à des systèmes d'introduction des composés ainsi qu'à des appareils de mesure et de contrôle situés sous chaque coupole.

Les réactifs ont été injectés à l'aide d'une seringue (sous forme liquide ou gazeuse) dans un cylindre en verre balayé par de l'air entrant dans la chambre. Dans le cas de

composés liquides peu volatils –comme le dichlorvos ou le TMB- le cylindre a été chauffé pour favoriser leur évaporation. Le porte échantillon a été pesé avant et après l'introduction dans la chambre pour déterminer la masse précise de composé qui s'est volatilisé.

En fin d'expérience, la CSA est nettoyée par une circulation d'air purifié pendant toute la nuit. Une vanne pneumatique placée au sommet de l'enceinte permet d'évacuer l'air contenu dans la chambre lors du nettoyage.

II Analyse des composés

De nombreux appareils de mesure et de contrôle sont connectés à la chambre que nous avons utilisée. La plupart d'entre eux se trouvent dans les laboratoires situés sous les coupes, et prélèvent directement des échantillons d'air. Nous avons utilisé les appareils suivants :

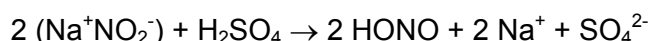
- Un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier (Nicolet Magna 550) permet de détecter les composés absorbant dans l'infrarouge, pour une échelle de concentration allant de 1 ppbv à 20 ppmv. Il permet d'acquérir des spectres entre 400 et 4000 cm^{-1} à une résolution de 1 cm^{-1} . Des miroirs de White sont placés in situ et sont couplés au spectromètre. Le trajet optique de la chambre B est de 553,5 m. Il prend automatiquement des spectres durant les expériences toutes les 3 ou 5 min selon les cas.
- Des chromatographes en phase gazeuse équipés de détecteur à ionisation de flamme (FID), de détecteur à capture d'électrons (ECD) et un détecteur à photo ionisation (PID) permettant de détecter les composés organiques, aromatiques, nitrés et chlorés.
- Un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse permettant de détecter les hydrocarbures, les aldéhydes, les cétones et les nitrates.
- Un analyseur de CO pour des concentrations allant de 20 ppbv à 1%.
- Un analyseur de gaz trace permettant de détecter des composés organiques volatils pour une sensibilité de l'ordre du ppbv.
- Un compteur de particules permettant de donner le nombre de particules présentes dans la chambre B ainsi que leur distribution en taille.
- Un analyseur NO/NO₂ et d'ozone pour des concentrations allant de 1 ppbv à 20 ppmv.
- Une station météo donnant la force du vent, la pression atmosphérique, la température et l'humidité, située à l'extérieur de l'enceinte. Elle déclenche aussi la fermeture des coupes protectrices en cas de pluie ou de vent fort. Un radiomètre permet de mesurer l'intensité de la lumière solaire.

III Sources de radicaux OH

Lors de cette étude les radicaux OH ont été générés soit avec HONO soit avec un mélange de NO/NO₂ injecté dans la chambre.

Photolyse de HONO autour de 365 nm : $\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{HO} + \text{NO}$

HONO est produit par synthèse en faisant réagir NaNO₂ (0,1 M) avec H₂SO₄ dilué (10%) selon le mode opératoire préconisé par Volkamer et al. (2001) :



Le milieu réactionnel est balayé par un flux d'air purifié qui entraîne l'acide nitreux dans la chambre.

Il faut cependant noter que l'utilisation de HONO dépend également de la constante de vitesse de réaction des composés étudiés avec OH. HONO pourrait réagir plus vite avec les radicaux OH formés que les composés avec les radicaux OH. La constante de vitesse de la réaction OH + HONO a été déterminée par Atkinson et al. (1997) et s'élève à $6,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle est effectivement plus faible que la constante de vitesse de la réaction OH + dichlorvos ($2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), comme nous le verrons dans le chapitre 5.

Réaction hétérogène de NO avec l'eau adsorbée sur les parois

La source des radicaux OH n'est pas totalement établie dans le cas de l'introduction de NO dans la chambre. Elle pourrait provenir de la photolyse d'acide nitreux (HONO) produit sur les parois par réaction des oxydes d'azote avec l'eau adsorbée sur les parois de la chambre [Becker, 1996].

Entre 50 et 100 ppbv de NO ont été introduits dans la chambre. Par cette méthode, les radicaux OH sont générés en plus petite quantité et sur un laps de temps plus long que lors de l'introduction de HONO, et cela nous permet de mieux suivre l'évolution du mélange réactionnel. HONO a été introduit lors de la première expérience de mécabisme dans la chambre, et la réaction OH + dichlorvos ayant été très rapide, nous avons ensuite privilégié l'utilisation de NO pour la formation de radicaux OH.

2 Principe des études en CSA

I Comportement du dichlorvos sous irradiation

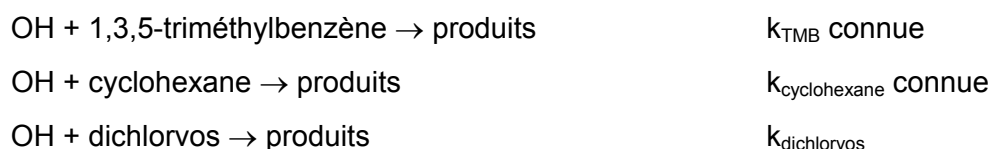
Avant l'étude cinétique et mécanistique de la réaction du dichlorvos avec le radical OH, on a introduit le pesticide seul dans la CSA en l'absence de précurseur de radicaux OH, afin de vérifier qu'il n'existait pas d'autres voies de consommation de ce composé (photolyse, adsorption, perméation...). On a ainsi suivi la concentration du réactif dans la chambre sur la durée correspondant à l'expérience, soit 2 à 3 heures. La cloison qui protège la chambre est tout d'abord restée fermée pendant environ 30 min. L'évolution du mélange réactionnel est suivie en l'absence de toute irradiation pour voir si le dichlorvos s'adsorbe sur les parois, puis elle a été ouverte pour le reste de l'expérience. Les résultats de cette expérience sont présentés en détail dans le chapitre 5.

II Cinétique relative

La constante de vitesse de réaction du dichlorvos avec les radicaux OH a été mesurée par la méthode de cinétique relative.

Deux composés de référence dont les constantes de vitesse de réaction avec OH sont bien connues ont été introduits dans la chambre : le cyclohexane et le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB). Le dichlorvos était introduit, puis en dernier lieu l'espèce source de radicaux OH. Lorsque tous les composés ont été injectés dans la chambre, cette dernière était ouverte.

Les radicaux OH formés par photolyse du précurseur (HONO ou NO) réagissaient alors de manière compétitive avec les 3 réactifs :



où k_{TMB} et $k_{\text{cyclohexane}}$ désignent les constantes de vitesse de la réaction des radicaux OH avec les composés de référence, à savoir le TMB et le cyclohexane et $k_{\text{dichlorvos}}$ celle du dichlorvos.

Par définition :

$$\frac{-d[TMB]}{dt} = k_{TMB} \times [OH] \times [TMB]$$

$$\frac{-d[cyclohexane]}{dt} = k_{cyclohexane} \times [OH] \times [cyclohexane]$$

$$\frac{-d[dichlorvos]}{dt} = k_{dichlorvos} \times [OH] \times [dichlorvos]$$

On en déduit les deux relations :

$$\text{équation 1} \quad \frac{1}{k_{TMB}} \times \frac{d[TMB]}{[TMB]} = \frac{1}{k_{dichlorvos}} \times \frac{d[dichlorvos]}{[dichlorvos]}$$

$$\text{équation 2} \quad \frac{1}{k_{cyclohexane}} \times \frac{d[cyclohexane]}{[cyclohexane]} = \frac{1}{k_{dichlorvos}} \times \frac{d[dichlorvos]}{[dichlorvos]}$$

En considérant $[dichlorvos]_0$, $[cyclohexane]_0$ et $[TMB]_0$ les concentrations des différents réactifs en début de réaction et $[dichlorvos]_t$, $[cyclohexane]_t$ et $[TMB]_t$ les concentrations au temps t, puis en intégrant les équations 1 et 2, on obtient :

$$\ln\left(\frac{[dichlorvos]_0}{[dichlorvos]_t}\right) = \frac{k_{dichlorvos}}{k_{TMB}} \times \ln\left(\frac{[TMB]_0}{[TMB]_t}\right)$$

$$\ln\left(\frac{[dichlorvos]_0}{[dichlorvos]_t}\right) = \frac{k_{dichlorvos}}{k_{cyclohexane}} \times \ln\left(\frac{[cyclohexane]_0}{[cyclohexane]_t}\right)$$

Sachant que les aires chromatographiques ou spectrographiques (A) sont proportionnelles aux concentrations des composés, on a tracé $\ln(A_{dichlorvos,0} / A_{dichlorvos,t})$ en fonction de $\ln(A_{TMB,0} / A_{TMB,t})$ ou de $\ln(A_{cyclohexane,0} / A_{cyclohexane,t})$. La pente de cette droite correspond au rapport des constantes de vitesse $k_{dichlorvos}/k_{TMB}$ ou $k_{dichlorvos}/k_{cyclohexane}$ ce qui nous a permis de déterminer $k_{dichlorvos}$. Dans la pratique, pour une détermination la plus juste des constantes de vitesse, le composé de référence doit posséder une constante de vitesse du même ordre de grandeur que celle du dichlorvos.

III Etude des produits de réaction

En premier lieu, le dichlorvos qui est initialement liquide a été placé dans une ampoule puis entraîné sous forme gazeuse grâce à une circulation d'air dans la chambre de simulation. La réaction d'oxydation du dichlorvos avec le radical OH était quant à elle initiée en introduisant de l'acide nitreux (HONO) qui se photolyse rapidement lors de l'ouverture de la chambre pour générer des radicaux OH lors de la première expérience. Lors de la 2^{ème} expérience, nous avons introduit NO dans la chambre et non plus HONO pour générer plus lentement les radicaux OH et observer une décroissance du dichlorvos sur une durée plus longue (2 à 3h au lieu de 30 min).

En traçant la courbe $\Delta[\text{produit}] = f(\Delta[\text{dichlorvos}])$, on obtient une droite de pente égale au taux de production de ce produit par dégradation du dichlorvos. Ceci est valable lorsque les produits ne sont pas eux-mêmes consommés par photolyse ni par réaction avec les radicaux OH.

E Conclusion

Ce travail de thèse m'a ainsi permis d'utiliser de nombreux outils analytiques, tels par exemple la chromatographie gazeuse (GC-MS, GC-PID), la chromatographie liquide haute pression (HPLC-UV/Vis) et la spectrométrie UV/Vis. Ces diverses méthodes se complètent et permettent de suivre l'évolution des pesticides dans l'atmosphère, que ce soit dans les phases aqueuse ou gazeuse.

Bibliographie – Chapitre 2

Allen, J.M., Balcavage, W.W., Ramachandran, B.R., Shrout, A.L. **1998**. Determination of Henry's law constants by equilibrium partitioning in a closed system using a new in situ optical absorbance method. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 1216-1221.

Altschuh, J., Brüggemann, R., Santl, H., Eichinger, G., Piringer, O.G. **1999**. Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods. *Chemosphere*, 39, 11, 1871-1887.

Atkins, D.H.F. et Eggleton, A.E.J. **1971**. Studies of atmospheric washout and deposition of γ -BHC, dieldrin and p,p'-DDT using radiolabeled pesticides. Proceedings of the Symposium on Nuclear Technology and Environmental Pollution. International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 521-533.

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J. **1997**. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 26.

Bayliss, N. S. et McRae, E. G. **1954**. Solvent Effects in the Spectra of Acetone, Crotonaldehyde, Nitromethane and Nitrobenzene. *Journal of Physical Chemistry*, 58, 1006-1011.

Becker, K.H. **1996**. The European photoreactor euphore: design and technical development of the European photoreactor and first experimental results. Rapport final, février 1996.

CDS Tomlin (Ed.). **1997**. The Pesticide Manual. British Crop Protection Council (BCPC).

Dewulf, J., Van Langenhove, H., Everaert, P. **1999**. Determination of Henry's law coefficients by combination of the equilibrium partitioning in closed systems and solid-phase micro extraction techniques. *Journal of Chromatography A*, 830, 353-363.

Dreisbach, R.R. et Shrader, S.A. **1949**. Vapor pressure-temperature data on some organic compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 2879-2880.

Dudik, J. M.; Johnson, C. R.; Sanford, A. A. **1985**. UV resonance Raman studies of acetone, acetamide, and N-methylacetamide: models for the peptide bond. *Journal of Physical Chemistry*, 89, 3805-3814.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2004a**. Henry's law constants measurements of metolachlor and diazinon between 283 and 298 K. *Chemosphere*, 57, 319-327.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P., Louis, F. **2004b**. Henry's law constants measurements for phenol, *o*-, *m*-, and *p*-cresol as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 38, 5577-5588.

Fendinger, N.J. et Gloflety, D.E. **1988**. A laboratory method for the experimental determination of air/water Henry's law constants for several pesticides. *Environmental Science and Technology*, 22, 1289-1293.

Fendinger, N.J., Glotfelty, D.E., Freeman, H.P. **1989**. Comparison of two experimental techniques for determining air/water Henry's law constants. *Environmental Science and Technology*, 23, 1528-1531.

Gautier, C., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2003**. Henry's law constants measurements of alachlor and dichlorvos between 283 and 298 K. *Atmospheric Environment*, 37, 2347-2353.

Handbook of Chemistry and Physics. 1977-1998. 78th Edition.

Hanson D. et Mauersberger K. **1988**. Vapor pressures of HNO₃/H₂O solutions at low temperatures. *Journal of Chemical Physics*, 92, 6167-6170.

Isikli, E. **2001**. Détermination expérimentale de la constante de Henry de l'acétone. Application à la chimie atmosphérique. Rapport de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Jantunen, L.M., Bidleman, T.F., Wania, F. **2000**. Temperature dependent Henry's law constant for technical toxaphene. *Chemosphere—Global Change Science*, 2, 225–231.

Kames, J., Schweighoefer, S., Schurath, U. **1991**. Henry's law constant and hydrolysis of peroxyacetylnitrat(PAN). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 12, 169-180.

Katrib, Y., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2003**. Uptake measurements of dibasic esters by water droplets and determination of their Henry's law constants. *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 11433–11439.

Kucklick, J.R., Hinckley, D.A., Bidleman, T.F. **1991**. Determination of Henry's law constants for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature. *Marine Chemistry*, 34, 197–209.

Martin Emmanuel. **2001**. Etude et modélisation de la formation et de la croissance des aérosols organiques secondaires d'origine biogène. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Massucci M., Clegg S.L., Brimblecombe P., **1996**. Equilibrium vapor pressure of H₂O at low temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41, 765-778.

Meylan, W.M. et Howard, P.H. **1991**. Bond contribution method for estimating Henry's law constants. *Environmental Science and Technology*, 10, 1283-1293.

Miller E. **1983**. Vapor-liquid equilibria of water-hydrogen chloride solutions below 0°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 28, 363-367.

Müller, B. et Heal, M.R. **2001**. The Henry's law coefficient of 2-nitrophenol over the temperature range 278-303K. *Chemosphere*, 45, 309-314.

Munz, C. **1985**. Air-Water Phase Equilibria and Mass Transfert of Volatile Organic Solutes. Ph. D. Thesis. Department of Civil Engineering, Stanford University, California.

Nielsen, F. et Olsen, E. **1994**. Henry's law constants and infinite dilution activity coefficients for volatile organic compounds in water by a validated air stripping method. *Environmental Science and Technology*, 28, 2133-2138.

Nirmalakhandan, N.N. et Speece, R.E. **1988**. QSAR model for predicting Henry's constant. *Environmental Science and Technology*, 22, 1349-1357.

Rice, C.P., Chernyak, S.M., Mc Connell, L.L. **1997**. Henry's Law Constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2291-2298.

Sahsuvar, L., Helm, P.A., Jantunen, L.M., Bidleman, T.F. **2003**. Henry's law constants for α -, β -, and γ -hexachlorocyclohexanes (HCHs) as a function of temperature and revised estimates of gas exchange in Arctic regions. *Atmospheric Environment*, 37, 983–992.

Sander, R. **1999**. Modeling atmospheric chemistry: Interactions between gas-phase species and liquid cloud/aerosol particles. *Surveys in Geophysics*, 20, 1-31.

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 doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Shepson, P.B., Mackay, E., Muthuramu, K. **1996**. Henry's law constants and removal processes for several atmospheric β -hydroxy alkyl nitrates. *Environmental Science and Technology*, 30, 3618-3623.

Staudinger, J. et Roberts, P.V. **1996**. A critical review of Henry's Law Constants for Environmental Applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26, 205-297.

Stefan, M. I.; Hoy, A. R.; Bolton, J. R. **1996**. Kinetics and Mechanism of the Degradation and Mineralization of Acetone in Dilute Aqueous Solution Sensitized by the UV Photolysis of Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*, 30, 2382-2390.

Suntio, L.R., Shiu, W.Y., Mackay, D., Seiber, J.N., Glotfeldy, D. **1988**. Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 103, 1-59.

Treves, K., Shragina, L., Rudisch, Y. **2000**. Henry's law constants of some β -, γ -, and δ -hydroxy alkyl nitrates of atmospheric interest. *Environmental Science and Technology*, 34, 1197–1203.

Volkamer R., U. Platt and K. Wirtz. **2001**. Primary and Secondary Glyoxal Formation from Aromatics: Experimental Evidence for the Bicycloalkyl-Radical Pathway from Benzene, Toluene, and p-Xylene. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 7865-7874.

Xie, Z., Le Calvé, S., Feigenbrugel, V., Preuß, T.G., Vinken, R., Ebinghaus, R., Ruck, W. **2004**. Henry's law constants measurements of the nonylphénol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and γ -hexachlorocyclohexane between 278 and 298K. *Atmospheric Environment*, 38, 4859-4868.

Yujing, M. et Mellouki, A. **2000**. The near-UV absorption cross sections for several ketones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 134, 31-36.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux : Constante de Henry

L'intérêt de l'étude atmosphérique des pesticides et des phénols a déjà été mentionné dans le chapitre I. Il s'agira dans ce chapitre de présenter les résultats obtenus pour la mesure des constantes de Henry (H) de plusieurs pesticides, du phénol et des crésols et enfin du nonylphénol.

Concernant les pesticides, peu de mesures expérimentales de H sont disponibles dans la littérature où l'on trouve essentiellement des valeurs obtenues par des calculs. Or, ces dernières sont le plus souvent très dispersées (parfois sur plusieurs ordres de grandeur), et diffèrent des valeurs expérimentales. De plus, les valeurs de H mesurées ou calculées sont presque uniquement déterminées à température ambiante (293 ou 298 K) alors que la température moyenne d'un nuage dans l'atmosphère se situe autour de 283 K et que H est fortement dépendant de T. Ainsi, nos mesures ont été réalisées entre 278 et 301 K. Enfin, les mesures de H du phénol et des crésols ont été réalisées dans de l'eau distillée et dans l'eau salée afin de mettre en évidence un effet de sel.

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont discutés et comparés avec ceux de la littérature. Les mesures de constantes de Henry déterminées dans ce travail ont été utilisées pour calculer la fraction dissoute de ces composés dans les gouttes d'eau des nuages et ainsi déterminer leur distribution entre les phases aqueuse et gazeuse de l'atmosphère.

A Les pesticides

Les résultats obtenus pour les mesures de constantes de Henry du diazinon, du métolachlore, de la fenpropidine et du pyriméthanil sont présentés dans ce paragraphe.

1 Conditions expérimentales

Les constantes de Henry du diazinon, de la fenpropidine, du métolachlore et du pyriméthanil ont été mesurées entre 278 et 301 K et les concentrations utilisées lors de ces expériences sont présentées dans le tableau III.1. La durée de chaque expérience variait pour le diazinon et le métolachlore entre 20 heures et 3 jours, pour la fenpropidine entre 23 heures et 5 jours et pour le pyriméthanil entre 2 et 5 jours tandis que le débit d'air traversant le tube microporeux a été fixé entre 0,1 et 0,5 L.min⁻¹.

Tableau III.1 : Concentrations de pesticides en solution aqueuse

Composé	Domaine de concentrations en mg.L ⁻¹	Solubilité en mg.L ⁻¹ [CDS Tomlin, 1997]	Rapport solubilité/ concentration
Diazinon	1,5-4,6	60 (20°C)	13 à 40
Métolachlore	10-25	488 (20°C)	20 à 50
Fenpropidine	4,3-13,1	530 (25°C)	40 à 123
Pyriméthanil	2,5-12	121 (25°C)	10 à 48

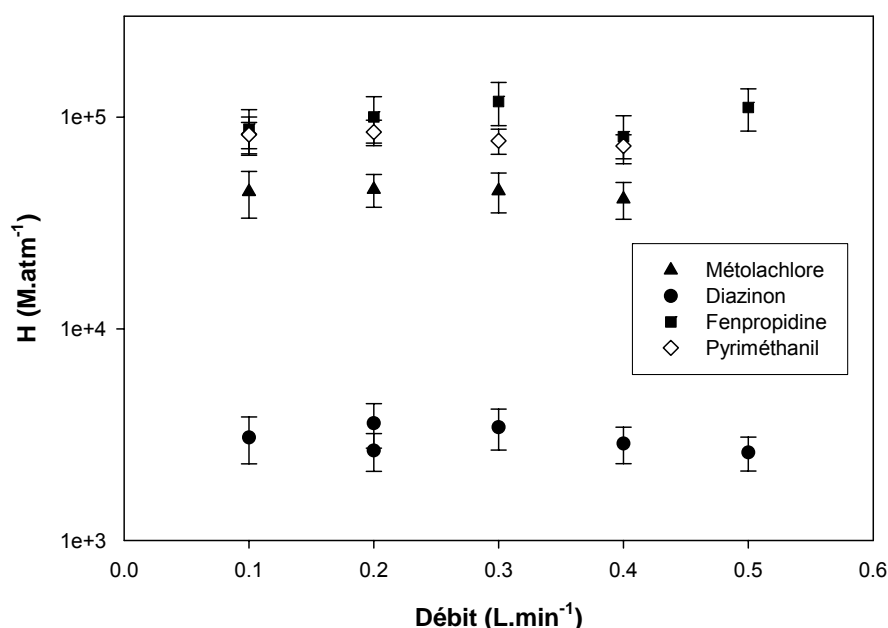


Figure III.1 : Constantes de Henry du diazinon, du métolachlore, de la fenpropidine et du pyriméthanil en fonction du débit à 293 K.

Nous avons vérifié que l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux en faisant varier le débit à la température de 293 K. Un flux trop important aurait pu entraîner une rupture de l'équilibre de distribution entre les phases gazeuse et aqueuse en sortie du tube, et ainsi fausser les résultats. La figure III.1 montre que les valeurs de H étaient, aux erreurs expérimentales près, indépendantes du débit lors de nos expériences : H ne croît pas quand le flux augmente ce qui signifie que l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux. Les temps de contact entre les deux phases le long du tube microporeux variaient entre 5,4 et 27s pour des débits variant respectivement entre 0,5 et 0,1 L.min⁻¹.

Nous avons vérifié que la concentration de la solution diluée de pesticide restait constante : la variation de concentration était inférieure à 1% pour les quatre composés.

La solubilité dans l'eau de la fenpropidine est donnée à 530 mg.L⁻¹ dans l'eau à 298 K [CDS Tomlin, 1997]. Or à des concentrations de 97,7 mg.L⁻¹ ou encore de 43,0 mg.L⁻¹, la fenpropidine ne se dissolvait pas dans l'eau après plusieurs jours d'agitation. Nous étions vraisemblablement au-dessus de la limite de solubilité de ce composé. Les solutions de concentrations inférieures à 15 mg.L⁻¹ ne présentaient plus de problème de dissolution et ont été retenues pour les expériences de mesures de H.

Au cours de nos expériences, moins de 1% du diazinon était piégé en moyenne dans la deuxième cartouche. Pour la plupart des mesures, moins de 5% du métolachlore étaient en moyenne piégés dans la deuxième cartouche. Pour de rares cas, ce pourcentage pouvait atteindre 10 voire 20% pour une des mesures. Pour la fenpropidine, on retrouvait environ 50% du composé dans la deuxième cartouche, mais il n'y avait plus de traces de fenpropidine dans la troisième cartouche. Il faut noter que même après 5 jours de concentration dans les cartouches, la quantité de fenpropidine qui y était piégée était très faible (< 0,14 mg.L⁻¹). Enfin, pour le pyriméthanil, moins de 5% étaient piégés dans la deuxième cartouche. Ainsi, nous avons estimé que deux cartouches étaient suffisantes pour piéger ces composés en phase gazeuse.

2 Résultats

Comme indiqué dans le chapitre II, la valeur expérimentale de H a été calculée à partir des paramètres fournis par notre dispositif expérimental et est donnée par la relation suivante :

$$H = \frac{[A] \times Q_1 \times t \times M_A \times 1,01325 \times 10^5}{m_A \times R \times T \times 1000}$$

où H s'exprime en mol.L⁻¹.atm⁻¹, [A] en mol.L⁻¹, Q₁ en L.min⁻¹, t en min, M_A en g.mol⁻¹, m_A en g, R= 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

Les valeurs mesurées de H en fonction de la température du diazinon, de la fenpropidine, du métolachlore et du pyriméthanil sont détaillées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ du diazinon, du métolachlore, de la fenpropidine et du pyriméthanil en fonction de la température.

T (K)	$10^{-3} \times H_{\text{Diazinon}}$	$10^{-4} \times H_{\text{Métolachlore}}$	$10^{-4} \times H_{\text{Fenpropidine}}$	$10^{-4} \times H_{\text{Pyriméthanil}}$
278,3				131 ± 17
283,1	11,9 ± 3	18,8 ± 3		
283,2	11,1 ± 2	16,0 ± 4	20,8 ± 5	34,2 ± 4
	11,9 ± 3			
283,3		12,5 ± 2	18,7 ± 4	46,0 ± 6
283,7		12,0 ± 3		
285,6	8,9 ± 2	12,7 ± 3		
287,6	6,1 ± 1	9,3 ± 2		
288				19,8 ± 3
288,1			15,7 ± 4	24,0 ± 3
288,2			20,2 ± 4	
289,5		8,5 ± 2		
291,6	3,6 ± 0,7	7,1 ± 2		
293				7,3 ± 0,9
293,1	2,6 ± 0,5	3,8 ± 0,7		
	2,9 ± 0,6	4,1 ± 0,8		
293,2	2,7 ± 0,5	4,4 ± 1	8,8 ± 2	8,3 ± 2
	3,1 ± 0,8	4,6 ± 0,8	8,1 ± 2	8,3 ± 1
			11,8 ± 3	7,7 ± 1
			10,0 ± 3	8,5 ± 2
			11,1 ± 3	
293,3	3,4 ± 0,7	4,5 ± 1		
	3,6 ± 0,9			
295,4	2,3 ± 0,4			
297,6	1,5 ± 0,3	3,3 ± 0,7		
298,1		2,5 ± 0,4		
298,2		2,1 ± 0,4		
		2,4 ± 0,4		
299,5	1,1 ± 0,2	2,4 ± 0,5		
301,4	1,0 ± 0,2			

Les erreurs données dans le tableau III.2 tiennent compte de l'erreur due à l'extraction, calculée pour chaque mesure, qui varie entre 0 et 13%, de l'erreur sur le débitmètre, donnée à $2,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ par le fabricant, soit une erreur comprise entre 0,5 et 2,5% pour des débits allant respectivement de 0,5 à $0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, de l'erreur sur l'analyse, estimée à 5 % et enfin de l'erreur sur les concentrations aqueuses, généralement inférieure à 5%. L'erreur sur le temps est considérée comme négligeable. Il faut noter pour les mesures de H de la fenpropidine qu'il y avait très peu de composé dans les cartouches,

même après plusieurs jours de piégeage : l'erreur sur l'analyse a été estimée à 5% et pour l'extraction à 20%.

A notre connaissance, ce sont les premières déterminations expérimentales de H pour la fenpropidine et le pyriméthanil, et les premières études de la variation de H avec la température pour le diazinon et le métolachlore.

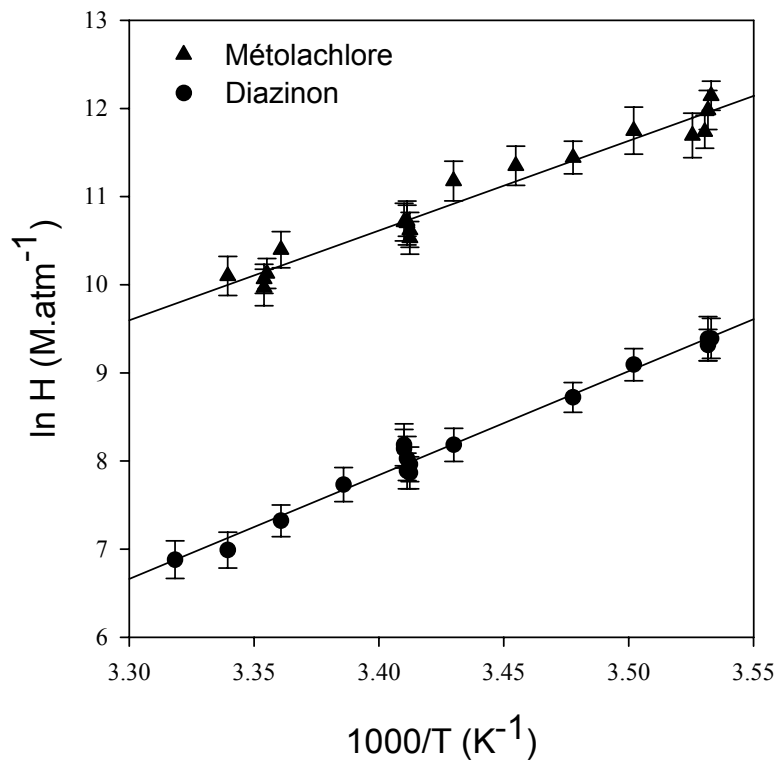


Figure III.2 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour le diazinon et le métolachlore.

Les données obtenues pour le diazinon, la fenpropidine, le métolachlore et le pyriméthanil sont représentées selon $\ln H$ en fonction de $1000/T$ sur les figures III.2 et III.3. A partir de ces mesures, on peut calculer H à 293 K, où les erreurs ont été estimées comme mentionné ci-dessus (14% pour le pyriméthanil, 20% pour le diazinon, 21% pour le métolachlore, 28% pour la fenpropidine) (en M.atm⁻¹):

- $H_{\text{Diazinon}} = (3,0 \pm 0,6) \times 10^3$
- $H_{\text{Fenpropidine}} = (1,1 \pm 0,3) \times 10^5$
- $H_{\text{Métolachlore}} = (4,3 \pm 0,9) \times 10^4$
- $H_{\text{Pyriméthanil}} = (8,3 \pm 1,2) \times 10^4$

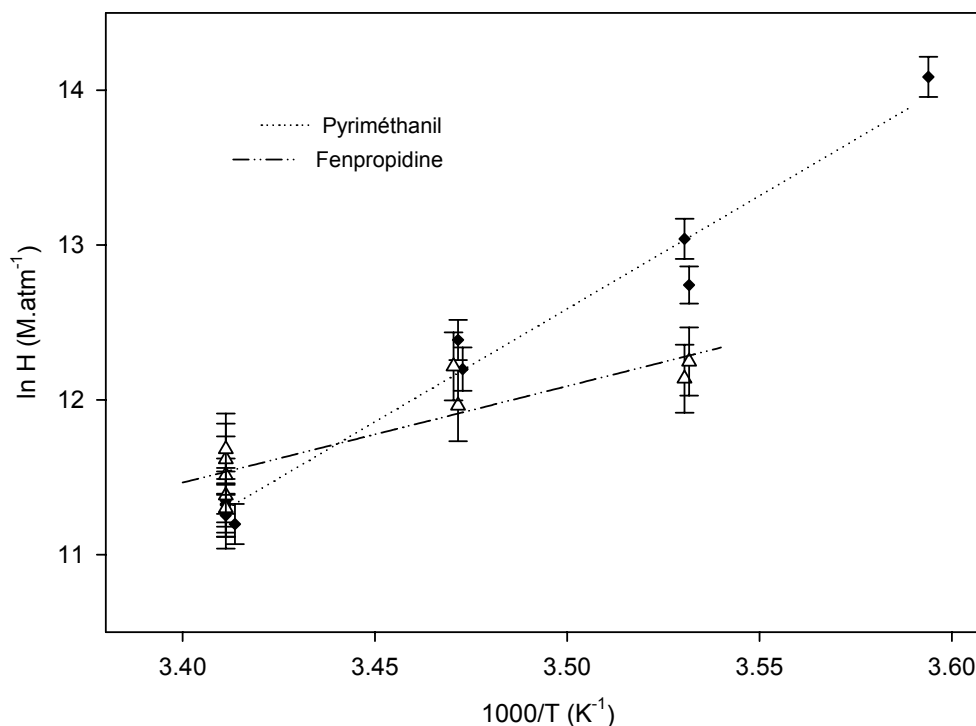


Figure III.3 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour la fenpropidine et le pyriméthanil.

De la même façon, on peut en déduire les relations suivantes, où les erreurs sont exprimées à 2σ sur la pente de la droite et sur l'ordonnée à l'origine :

- $\ln H_{\text{Diazinon}} = (11950 \pm 720)/T - (32,8 \pm 2,4)$
- $\ln H_{\text{Fenpropidine}} = (6060 \pm 2420)/T - (9,13 \pm 8,35)$
- $\ln H_{\text{Métolachlore}} = (10180 \pm 1070)/T - (24,0 \pm 3,6)$
- $\ln H_{\text{Pyriméthanil}} = (14570 \pm 1800)/T - (38,4 \pm 6,2)$.

On peut voir que les 4 composés étudiés suivent une dépendance en température du type $\ln H = f(1/T)$. La dépendance en température de la fenpropidine est moins marquée. Les mesures effectuées sont un peu plus éparpillées que pour les autres composés, ce qui est probablement dû aux difficultés d'analyse et d'extraction de la fenpropidine.

La dépendance en température de la constante de Henry a été modélisée dans de nombreux cas par une équation exprimée selon [Shepson et al., 1996] :

$$\ln H = A - \frac{\Delta H_{\text{solv}}^{\circ}}{RT}$$

où $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ}$ est l'enthalpie de solvation (J.mol^{-1}) et A est une constante ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$). On peut ainsi déterminer les enthalpies de solvation des pesticides étudiés, en kJ mol^{-1} , où les erreurs mentionnées correspondent à celles des expressions de $\ln H$: $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ} \text{ Diazinon} = - (99,4 \pm 6,0)$; $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ} \text{ Fenpropidine} = - (50 \pm 20)$; $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ} \text{ Métolachlore} = - (84,6 \pm 8,9)$ et $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ} \text{ Pyriméthanil} = - (121 \pm 15)$.

Nos résultats montrent que la règle communément appliquée pour estimer H, qui consiste à doubler H pour une diminution de 10°C [Staudinger et Roberts, 2001] entraîne une sous-estimation de H entre 293 K et 283 K, du diazinon et du métolachlore d'environ un facteur 2, du pyriméthanil d'environ un facteur 3. Par contre, cette règle semble être applicable pour la fenpropidine.

3 Comparaison avec la littérature

Comme nous l'avons déjà signalé, à notre connaissance, aucune mesure expérimentale de H pour la fenpropidine et pour le pyriméthanil n'a été reportée à ce jour, et peu de mesures de H ont été effectuées sur le diazinon et le métolachlore. C'est pourquoi la comparaison de nos valeurs avec la littérature reste limitée. Nos valeurs sont comparées dans le tableau III.3 avec des valeurs expérimentales ou calculées de précédentes études publiées.

Pour le diazinon, notre détermination de H concorde relativement bien avec les valeurs calculées par Suntio et al. (1988) et Mackay et al. (1997), qui ont calculé H à partir du rapport entre la pression de vapeur et la solubilité à 293 et 298 K. Les estimations de H dérivées de la méthode SAR [Meylan et Howard, 1991] diffèrent d'un ordre de grandeur avec toutes les autres valeurs de H mentionnées. A 296 K, notre valeur de $H = 2,1 \times 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$ est environ 4 fois plus basse que les valeurs expérimentales déterminées par Fendinger et al. (1989) qui ont utilisé deux techniques différentes : la technique du film tombant (TFT) [Fendinger et Glotfelty, 1988] et la chambre à brouillard [Fendinger et al., 1989]. Ces différences peuvent s'expliquer par les difficultés rencontrées à établir l'équilibre liquide/gaz dans les techniques développées par Fendinger et al. (1989) à cause de problèmes d'adsorption de pesticides sur les surfaces, problèmes mentionnés par Rice et al. (1997) et Gautier et al. (2003).

Pour le métolachlore, la valeur moyenne de H que nous obtenons à 293 K est environ trois fois plus grande que celle rapportée par Rice et al. (1997) et 2,5 à 5 fois plus basse que les différentes valeurs de H calculées à partir du rapport entre la pression de vapeur et la solubilité [Hartley et Graham-Bryce, 1980; Montgomery, 1993; Majewski et Capel, 1995; Mackay et al., 1997].

Tableau III.3: Comparaison des valeurs de constantes de Henry expérimentales du diazinon, du métolachlore, de la fenpropidine et du pyriméthanil avec des travaux antérieurs.

Molécule	T (K)	$10^{-3} \times H$ (M.atm ⁻¹)	Domaine de T (K)	Technique	Références
Diazinon	293	1,5	-	¹	[Suntio et al., 1988]
	296	8,9 ± 5,4	-	TFT ²	[Fendinger et Glotfelty, 1988]
	296	8,5	-	Chambre à brouillard	[Fendinger et al., 1989]
	296	14,5	-	SAR ³	[Meylan et Howard, 1991]
	298	2,5	-	¹	[Mackay et al., 1997]
	298	0,705	-	¹	[Taylor et Glotfelty, 1988]
	293	3,0 ± 0,6 ⁴	283-301	SED ⁵	Ce travail
	296	1,9 ± 0,4 ⁴			
Métolachlore	293	109,0	-	¹	[Montgomery, 1993]
	293	12,9 ± 0,6	-	TFT ²	[Rice et al., 1997]
	298	41,5	-	¹	[Otto et al., 1997]
	298	110,1	-	¹	[Hartley et Graham-Bryce, 1980]
	298	111,2	-	¹	[Majewski et Capel, 1995]
	298	92,1	-	¹	[Mackay et al., 1997]
	293	43 ± 9 ⁴	283-299	SED ⁵	Ce travail
	298	26 ± 5 ⁴			
Fenpropidine	NI	0,01	-	¹	[CDS Tomlin, 1997]
	298	1,16	-	¹	[Agritox, 1998]
	293	110 ± 30 ⁴	283-293	SED ⁵	Ce travail
Pyriméthanil	NI	28	-	¹	[CDS Tomlin, 1997]
	293	83 ± 12 ⁴	278-293	SED ⁵	Ce travail

¹ Calculé à partir du quotient pression de vapeur sur solubilité; ² TFT: Technique du Film Tombant; ³ SAR: Relation Structure-Activité; ⁴ Calculé à partir de l'expression de $\ln H$ ⁵ SED: Système à Equilibre Dynamique ; NI : Non Indiqué

Il n'existe que peu de littérature sur les constantes de Henry de la fenpropidine. La constante de Henry donnée dans le Manuel des Pesticides [CDS Tomlin, 1997] est une valeur calculée, de 10 Pa.m³.mol⁻¹, soit une valeur de 10 M.atm⁻¹. AGRITOX, la base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques de l'INRA, indique une valeur de H à 298 K de 8,7 × 10⁻² Pa.m³.mol⁻¹, soit une valeur de 1160 M.atm⁻¹. Notre valeur

expérimentale de H à 293 K ($1,1 \times 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$) est près de 11000 fois plus grande que celle du Manuel des Pesticides et environ 95 fois plus grande que celle donnée par Agritox. La différence entre la valeur estimée de H et notre valeur expérimentale est donc de plusieurs ordres de grandeurs. Notons que le Manuel des Pesticides indique pour la fenpropidine une solubilité dans l'eau, à un pH de 7 et à 298 K, de $0,53 \text{ g.L}^{-1}$. Or nous avons vu dans nos expériences que cette valeur de solubilité était vraisemblablement surestimée. La valeur de H calculée s'en trouverait ainsi faussée et expliquerait l'énorme différence entre notre valeur expérimentale et la valeur calculée.

Comme pour la fenpropidine, il n'existe pas de mesures expérimentales de H du pyriméthanil, et on peut trouver une valeur calculée de $2,8 \times 10^4 \text{ M.atm}^{-1}$ dans le Manuel des Pesticides. Cette valeur est environ trois fois plus faible que notre valeur ($8,3 \times 10^4 \text{ M.atm}^{-1}$).

Les enthalpies de solvation du diazinon et du métolachlore, qui sont, respectivement $-(98 \pm 11) \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-(84 \pm 12) \text{ kJ.mol}^{-1}$, sont très proches de celles obtenues récemment pour l'alachlore ($\Delta H_{\text{solv}} = -76 \pm 23 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et le dichlorvos ($\Delta H_{\text{solv}} = -95 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$) [Gautier et al., 2003]. Ces résultats concordent avec les enthalpies de solvation de la famille des arochlores qui varient entre -62 and -83 kJ mol^{-1} [Burkhard et al., 1985; Murphy et al., 1987] ou du mirex ($\Delta H_{\text{solv}} = -91 \text{ kJ mol}^{-1}$) [Yin et Hasett, 1986].

B Le phénol et les crésols

Les résultats obtenus pour les mesures de H du phénol et des *o*-, *m*- et *p*-crésol sont présentés dans ce paragraphe. Ces mesures sont le fruit d'une collaboration avec Florent Louis, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Les mesures de constantes de Henry ainsi que toutes les analyses ont été effectuées au Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg avec Florent Louis.

1 Conditions expérimentales

Les constantes de Henry ont été mesurées entre 278 et 298 K et les concentrations en phase aqueuse utilisées sont présentées dans le tableau III.4. La durée de chaque expérience variait entre 20 min et 3 heures, temps suffisant pour concentrer une quantité adéquate de phénol ou de crésols dans les cartouches. Le débit d'air passant à travers le tube microporeux variait entre $0,1$ et $0,5 \text{ L.min}^{-1}$.

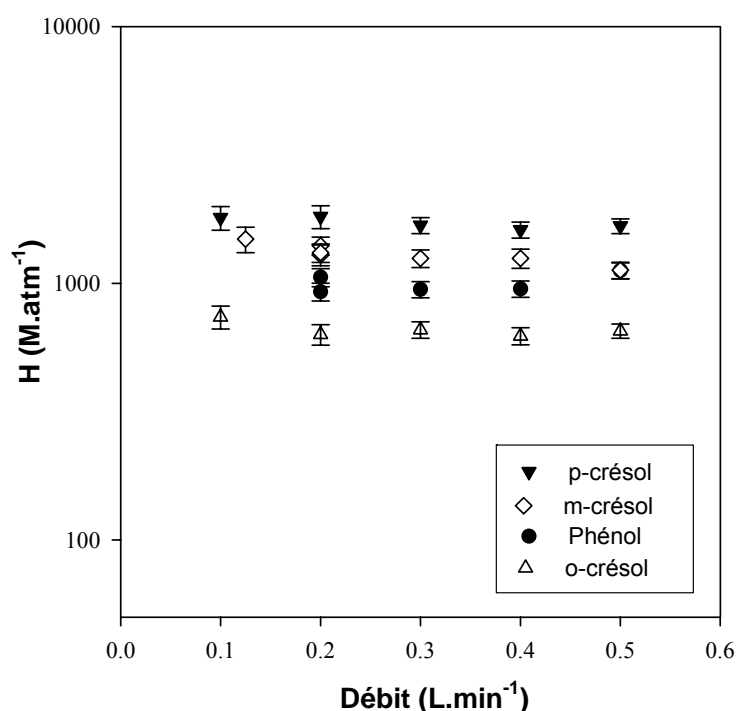
Pour toutes les expériences réalisées, nous avons vérifié que la concentration de la solution diluée de phénol ou de crésols restait constante : la variation de concentration était en effet inférieure à 0,2% pour les quatre composés.

Tableau III.4 : Concentrations de phénols en phase aqueuse

Composé	Domaine de concentrations en mg.L ⁻¹	Solubilité en g.L ⁻¹	Rapport solubilité/ concentration
Phénol	40-300	60 (25°C)	200 à 2000
<i>o</i> -crésol	80-260	26 (25°C)	100 à 320
<i>m</i> -crésol	50-180	23,4 (25°C)	130 à 450
<i>p</i> -crésol	60-310	21,7 (25°C)	70 à 360

Comme pour les précédentes mesures, nous avons voulu vérifier que l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux. La figure III.4 montre clairement que les valeurs de H étaient indépendantes du débit appliqué, aux erreurs expérimentales près. Ainsi, l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux dans les différentes expériences pour le phénol, le *o*-crésol, le *m*-crésol et le *p*-crésol.

En tenant compte des erreurs expérimentales, nous avons également observé que nos mesures de H étaient indépendantes des concentrations aqueuses utilisées, comme le montre le tableau III.5. Ceci tend à montrer qu'il n'y avait pas de problèmes de solubilité, ce qui est cohérent avec les valeurs de solubilité élevées de ces composés citées plus haut.

**Figure III.4 :** Constantes de Henry du phénol, *o*-crésol, *m*-crésol et *p*-crésol en fonction du débit à 293 K.

La majeure partie des composés était piégée dans la première cartouche : phénol, >70% ; *o*-crésol, >99% ; *m*-crésol, >85% et *p*-crésol, >94%. Ainsi deux cartouches étaient suffisantes pour piéger le phénol et les crésols en phase gazeuse.

2 Résultats

I Influence de la température

Les valeurs mesurées de H en fonction de la température du phénol et des crésols, exprimées en $M \cdot atm^{-1}$, sont détaillées dans le tableau III.3.

Tableau III.5 : Constantes de Henry en $M \cdot atm^{-1}$ du phénol, du *o*-crésol, du *m*-crésol et du *p*-crésol en fonction de la température.

T (K)	H _{phénol}	H _{<i>o</i>-crésol}	H _{<i>m</i>-crésol}	H _{<i>p</i>-crésol}
278,1	4570 ± 360 ^h 3390 ± 250 ^j		6860 ± 570	
278,2	3620 ± 290 ^h			
278,3	3010 ± 240^{h,i}	2910 ± 280 2860 ± 240^l	5270 ± 520^l	11090 ± 2000 ^f 8830 ± 830^{i,l}
278,4		3550 ± 290		11980 ± 1460 ^h
283,1	2980 ± 250 ^f			
283,2	2220 ± 190^{k,l} 3090 ± 280	1430 ± 110^{j,l} 1820 ± 180 ^g	3580 ± 310	3870 ± 320^l 4710 ± 380 ^g
283,3	2370 ± 180 ⁱ 2510 ± 200^{h,i}	1790 ± 210 ^g	2680 ± 240^{i,l} 3730 ± 340 3460 ± 280^{i,l}	4900 ± 760 ^f
288		1200 ± 100		3140 ± 260 ^j
288,1	1720 ± 140 ^j 1090 ± 87^{h,i}	890 ± 67^{i,l}	2280 ± 180	2450 ± 210^{i,l}
288,2		1190 ± 100		3300 ± 300 ^h
288,3	1810 ± 140 ⁱ		2250 ± 200 ^g	
293		630 ± 58 ^g		1820 ± 190 ^g
293,2	870 ± 68^{h,i} 600 ± 49^{h,i} 930 ± 74 ^f 950 ± 70 ^d 1060 ± 85 ^j	620 ± 48 ^{d,g} 650 ± 42 ^{e,j} 740 ± 76 ^a 540 ± 45^l	1040 ± 94^l 1490 ± 170 ^{b,g} 1400 ± 110 1290 ± 120 ^g 1310 ± 110 ^f 1250 ± 110 ^{g,d} 1040 ± 94^l	1400 ± 130^{h,l} 1620 ± 120 ^{d,j} 1670 ± 110 ^e 1800 ± 190 ^{a,j}
293,3	950 ± 68 ^c 1120 ± 80 ^e	660 ± 49 ^c	1120 ± 84 ^{e,i} 1250 ± 98 ^{c,g}	1680 ± 120 ^c
298,2	500 ± 40 740 ± 61 ^j	430 ± 33 ⁱ	780 ± 70 810 ± 69 ^g	1070 ± 85
298,3		430 ± 40 ^g		1160 ± 120 ^g

Par défaut, on utilise de l'eau distillée, un débit de $0,2 L \cdot min^{-1}$ et une concentration aqueuse de phénol de $\sim 100 mg \cdot L^{-1}$ ($\sim 1,1 \times 10^{-3} M$), *o*-crésol et *m*-crésol de $\sim 150 mg \cdot L^{-1}$ ($\sim 1,4 \times 10^{-3} M$)

et *p*-crésol de $\sim 300 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\sim 2,8 \times 10^{-3} \text{ M}$). Expériences effectuées avec un débit d'air de: ^a $0,1 \text{ L.min}^{-1}$; ^b $0,125 \text{ L.min}^{-1}$; ^c $0,3 \text{ L.min}^{-1}$; ^d $0,4 \text{ L.min}^{-1}$; ^e $0,5 \text{ L.min}^{-1}$. Expériences réalisées avec des solutions aqueuses de phénol, *o*-crésol, *m*-crésol ou *p*-crésol de concentration : ^f $\sim 50 \text{ mg.L}^{-1}$; ^g $\sim 100 \text{ mg.L}^{-1}$; ^h $\sim 150 \text{ mg.L}^{-1}$; ⁱ $\sim 200 \text{ mg.L}^{-1}$; ^j $\sim 250 \text{ mg.L}^{-1}$; ^k $\sim 300 \text{ mg.L}^{-1}$.
^l **Expérience dans l'eau salée (35 g.L^{-1}).**

L'incertitude sur ces valeurs variait entre 6 et 18 % et tient compte de l'erreur sur l'étalonnage, qui variait entre 1 et 3 % pour le phénol, entre 1 et 5 % pour le *o*-crésol, entre 2 et 4 % pour le *m*-crésol, entre 1 et 11 % pour le *p*-crésol; de l'erreur sur l'extraction, qui a été estimée à 5%, de l'incertitude sur les débits qui variait entre 0,5 et 2,5% et enfin de l'incertitude sur les solutions aqueuses, qui représentait moins de 0,5% à cause des concentrations de phénol et de crésols en solution aqueuse relativement élevées (entre 40 et 310 mg.L^{-1}) par rapport à l'erreur de lecture sur la balance (0,2 mg). L'erreur sur le temps a quant à elle été considérée comme négligeable, les temps d'expérience mesurés au chronomètre étant relativement longs.

De la même façon que pour les composés précédents, nous avons exprimé H en fonction de l'enthalpie de solvation dans la relation suivante [Shepson et al., 1996] :

$$\ln H = A - \frac{\Delta H_{\text{solv}}^{\circ}}{RT}$$

Sur la figure III.5, les données sont représentées selon $\ln H$ en fonction de $1/T$. En utilisant l'équation ci-dessus et en considérant que $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ}$ est invariant en fonction de la température entre 278 et 298 K, la pente de la droite $\ln H = f(1/T)$ est égale à $-\Delta H_{\text{solv}}^{\circ}/R$.

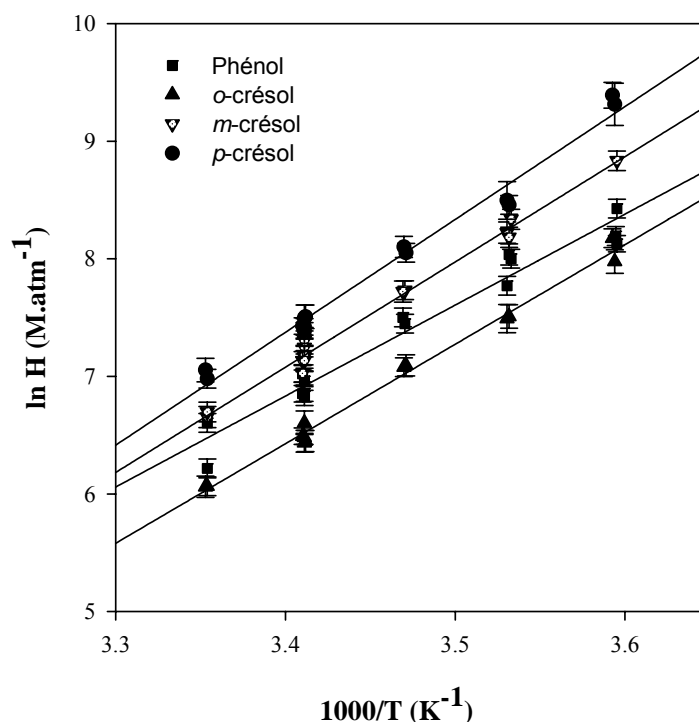


Figure III.5 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour le phénol et les crésols dans l'eau distillée entre 278 et 298 K.

Les valeurs d'enthalpies de solvatation $\Delta H_{\text{solv}}^\circ$ déterminées pour le phénol, le *o*-crésol, le *m*-crésol et le *p*-crésol dans ce travail sont respectivement égales à $-(64 \pm 7)$, $-(70 \pm 4)$, $-(74 \pm 4)$ et $-(80 \pm 7)$ kJ mol⁻¹ où l'incertitude correspond à celle mentionnée pour les expressions de $\ln H$ suivantes.

Les expressions de $\ln H$ en fonction de $1/T$ suivantes peuvent être déduites de nos mesures, où les erreurs sont exprimées à 2σ sur la pente de la droite et sur l'ordonnée à l'origine :

- $\ln H_{\text{phénol}} = (7684 \pm 874)/T - (19,5 \pm 3,0)$
- $\ln H_{\text{o-crésol}} = (8544 \pm 512)/T - (22,4 \pm 1,7)$
- $\ln H_{\text{m-crésol}} = (9028 \pm 508)/T - (23,4 \pm 1,8)$
- $\ln H_{\text{p-crésol}} = (9258 \pm 818)/T - (25,3 \pm 2,8)$

On peut calculer la constante de Henry à 293 K à partir de l'expression de $\ln H$ (en M.atm⁻¹), où les erreurs sont représentatives des erreurs expérimentales obtenues à 293 K dans l'eau distillée :

- $H_{\text{phénol}} = 1010 \pm 270$
- $H_{\text{o-crésol}} = 690 \pm 95$
- $H_{\text{m-crésol}} = 1320 \pm 170$
- $H_{\text{p-crésol}} = 1740 \pm 360$

Ces valeurs ainsi que la figure III.5 montrent que la position du groupement méthyle sur le cycle aromatique influence grandement la constante de Henry. Par exemple, la constante de Henry du *p*-crésol est environ trois fois plus élevée que celle du *o*-crésol. En outre, les dépendances en température des quatre composés étudiés sont très semblables, comme l'illustre la figure III.5, ce qui signifie que leurs enthalpies de solvatation sont très voisines. En effet, elles varient entre -64 et -80 kJ.mol⁻¹ selon les composés. Ainsi, grâce aux résultats obtenus sur le phénol et les crésols, la valeur des constantes de Henry d'autres dérivés phénoliques pourraient être déduites à basse température à partir d'une seule détermination de H à température ambiante.

II Influence de la salinité

Les mesures de H du phénol et des crésols entre 278 et 293 K dans de l'eau salée sont répertoriées en gras sur le tableau III.5 et présentées dans les figures III.6 à III.8.

Les expressions de $\ln H$ en fonction de $1/T$ suivantes sont déduites de nos valeurs de H dans de l'eau salée, où les erreurs sont exprimées à 2σ sur la pente de la droite et sur l'ordonnée à l'origine :

- $\ln H_{\text{phénol}} = (8619 \pm 2240)/T - (22,7 \pm 7,8)$
- $\ln H_{\text{o-crésol}} = (8905 \pm 1144)/T - (24,5 \pm 4,0)$
- $\ln H_{\text{m-crésol}} = (8710 \pm 1854)/T - (24,1 \pm 6,3)$
- $\ln H_{\text{p-crésol}} = (9651 \pm 1920)/T - (26,3 \pm 6,6)$

Pour chacun des composés, les valeurs de H mesurées dans l'eau salée étaient 10 à 30 % inférieures à leurs valeurs respectives dans de l'eau pure.

Par exemple, les valeurs de H déterminées à 293 K dans de l'eau salée obtenues par l'expression de $\ln H$ ci-dessus, peuvent être comparées aux valeurs de H dans l'eau distillée, en M.atm^{-1} (entre parenthèses), où les erreurs sont représentatives des erreurs expérimentales obtenues à 293 K dans l'eau distillée :

- $H_{\text{phénol}} = 720 \pm 430$ (1010 ± 270)
- $H_{\text{o-crésol}} = 530 \pm 160$ (690 ± 95)
- $H_{\text{m-crésol}} = 1090 \pm 500$ (1320 ± 170)
- $H_{\text{p-crésol}} = 1370 \pm 630$ (1740 ± 360)

On peut noter que l'erreur sur les mesures effectuées dans l'eau salée est particulièrement importante, et peut être surestimée. Seules deux mesures dans l'eau salée ont été effectuées pour les différentes températures, et celles effectuées à basse température ($\leq 10^\circ\text{C}$) sont souvent plus entachées d'erreur.

3 Comparaison avec la littérature

I Influence de la température

❖ Phénol :

Nos valeurs expérimentales de H ainsi que leurs dépendances en fonction de la température pour le phénol ont été comparées avec celles existant dans la littérature dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du phénol avec les précédents travaux.

T (K)	H (M.atm ⁻¹)	$d \ln H / d(1/T)$ (K ⁻¹)	Domaine de T (K)	Technique	Référence
278	9210 ^g	-	-	^a	[Lüttke et Levsen, 1997]
291,5	2709	6375	271-363	SED ^b	[Abd-El-Bary et al., 1986]
293	227	3600	298-308	γ^∞ ^c	[Janini et Quaddora, 1986]
293	1559	-	-	CB ^d	[Trempe et al., 1993]
293	1860 ± 490	-	-	TESS ^e	[Sheikheldin et al., 2001]
293	3870	5850	284-302	CB ^d	[Harrison et al., 2002]
298	> 421 ^h	-	-	SED ^b	[Altschuh et al., 1999]
298	2900	6800	230-273	P_v ^f	[Parsons et al., 1971]
278	4140 ± 1110 ⁱ	7680 ± 870	278-298	SED ^b	Ce travail, eau distillée
291,5	1150 ± 310 ⁱ				
293	1010 ± 270 ⁱ				
298	650 ± 170 ⁱ				
293	720 ± 430 ⁱ	8620 ± 2240	278-293	SED ^b	Ce travail, eau salée

^a H dérivé de mesures de terrain; ^b SED: Système à équilibre dynamique; ^c γ^∞ : Activité dans l'eau; ^d CB: Colonne à bulles; ^e TESS: Technique de l'Equilibre Simple Statique; ^f P_v : Valeur calculée à partir du quotient: pression de vapeur, mesurée expérimentalement, sur la solubilité; ^g Valeur moyenne; ^h Valeur non utilisée par l'auteur pour la validation de la méthode ⁱ Calculé à partir de l'expression de $\ln H$.

Pour le phénol, notre valeur mesurée à 293 K est en bon accord avec la valeur de H mesurée par Trempe et al. (1993). Notre valeur expérimentale est cohérente avec la valeur moyenne de 9210 M.atm⁻¹ de Lüttke et Levsen (1997) dérivée à 278 K de mesures simultanées de phénol dans les phases gazeuse et aqueuse. Cependant, nos valeurs sont deux à cinq fois plus basses que des valeurs précédentes [Parsons et al., 1971; Abd-El-Bary et al., 1986; Sheikheldin et al., 2001; Harrison et al., 2002] comme le montre la figure III.6, sauf pour les valeurs de Janini et Quaddora (1986) qui sont environ 4 fois plus basses que nos propres valeurs de H .

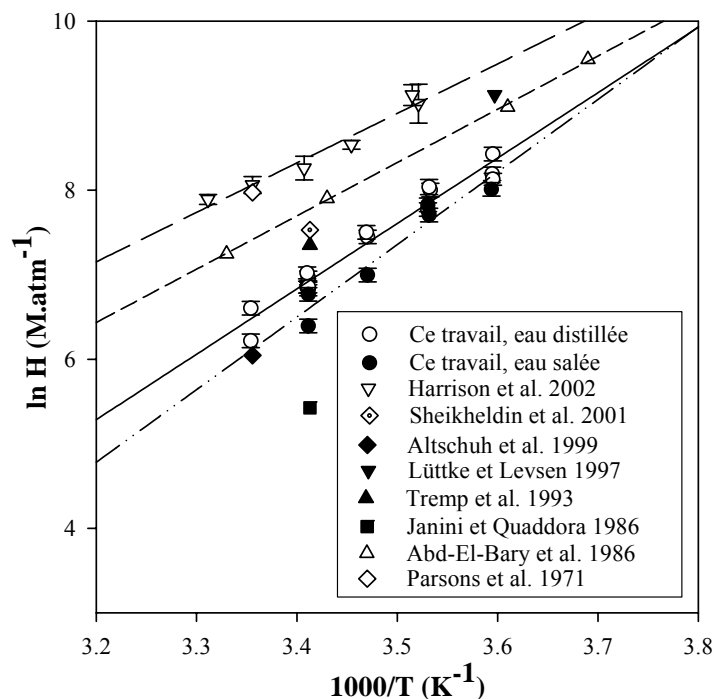


Figure III.6 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du phénol avec la littérature.

❖ o-crésol :

Nos valeurs expérimentales de H et les dépendances en température du *o*-crésol ont été comparées avec celles existant dans la littérature dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du *o*-crésol avec de précédents travaux.

T (K)	H (M.atm ⁻¹)	$d \ln H / d(1/T)$ (K ⁻¹)	Domaine de T (K)	Technique	Référence
293	338	4600	298-308	γ^∞ ^a	[Janini et Quaddora, 1986]
293	500 ± 120	-	-	TESS ^b	[Sheikheldin et al., 2001]
293	724	-	-	CB ^c	[Tremp et al., 1993]
293	1560	6680	281-302	CB ^c	[Harrison et al., 2002]
298	830	-	-	P_v ^d	[Parsons et al., 1972]
298	638	-	-	SED ^e	[Altschuh et al., 1999]
293	690 ± 95 ^f	8540 ± 510	278-298	SED ^e	Ce travail, eau distillée
298	420 ± 58 ^f				
293	530 ± 160 ^f	8910 ± 1140	278-293	SED ^e	Ce travail, eau salée

^a γ^∞ : Activité dans l'eau; ^b TESS: Technique de l'Equilibre Simple Statique; ^c CB: Colonne à bulles; ^d P_v : Valeur calculée à partir du quotient: pression de vapeur sur la solubilité, mesurée expérimentalement; ^e SED: Système à Equilibre Dynamique ^f Calculé à partir de l'expression de $\ln H$.

Pour le *o*-crésol, nos déterminations expérimentales de H à 293 K sont en bon accord avec les valeurs de Tremp et al. (1993) et de Sheikheldin et al. (2001), en tenant compte des erreurs expérimentales. Nos valeurs s'accordent raisonnablement à 298 K avec les valeurs mentionnées par Parsons et al. (1972) et Altschuh et al. (1999) tandis que nos déterminations de H sont 2,5 fois plus basses que celles déterminées par Harrison et al. (2002) et deux fois plus élevées que celles reportées par Janini et Quaddora (1986), comme le montre la figure III.7.

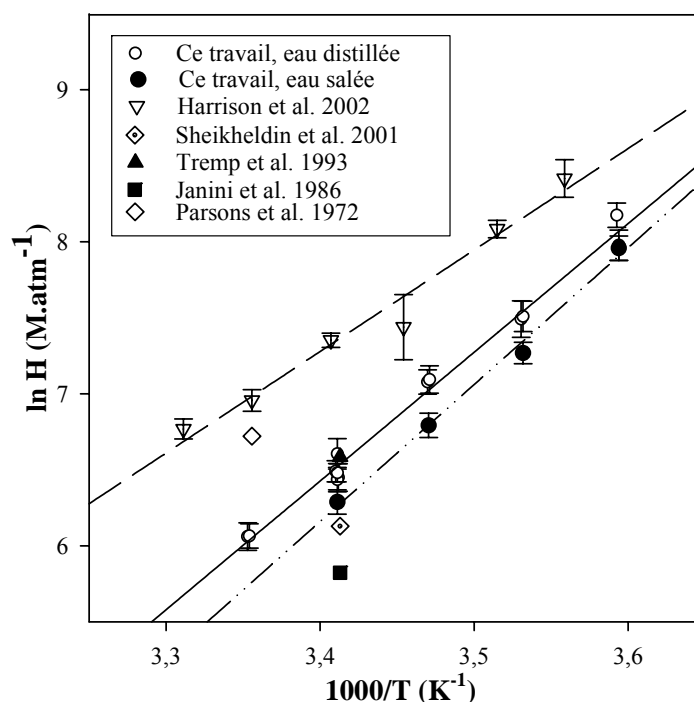


Figure III.7 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du *o*-crésol avec la littérature.

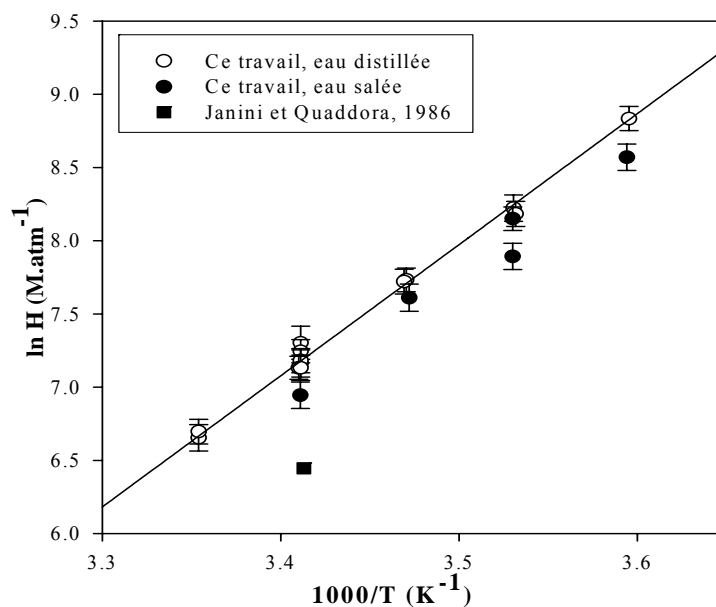
❖ *m*-crésol :

Il n'existe que peu de littérature sur le *m*-crésol, par conséquent la comparaison avec la littérature sera limitée. Nos valeurs expérimentales de H et les dépendances en température du *m*-crésol ont été comparées avec celles existant dans la littérature dans le tableau III.8 et on peut y voir que notre détermination expérimentale de H à 293 K est en très bon accord avec celle déterminée récemment par Sheikheldin et al. (2001). Notre valeur à 298 K est cohérente avec celle déterminée par Altschuch et al. (1999). Notre valeur de H obtenue à 293 K est environ 2 fois plus élevée que celle reportée par Janini et Quaddora (1986) qui estime H en utilisant le coefficient d'activité déterminé expérimentalement et une valeur de pression de vapeur du *m*-crésol de la littérature (figure III.8).

Tableau III.8 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du m -crésol avec de précédents travaux.

T (K)	H (M.atm ⁻¹)	$d \ln H / d(1/T)$ (K ⁻¹)	Domaine de T (K)	Technique	Référence
293	630	7700	298-308	γ^∞ ^a	[Janini et Quaddora, 1986]
293	1240 ± 200	-	-	TESS ^b	[Sheikheldin et al., 2001]
298	1168	-	-	SED ^c	[Altschuh et al., 1999]
293	1320 ± 170	9030 ± 510 ^d	278-298	SED ^c	Ce travail, eau distillée
298	800 ± 100				
293	1060 ± 530	8710 ± 1850 ^d	278-293	SED ^c	Ce travail, eau salée

^a γ^∞ : Activité dans l'eau; ^b TESS: Technique de l'Equilibre Simple Statique; ^c SED: Système à équilibre dynamique ^d Calculé à partir de l'expression de $\ln H$.

**Figure III.8 :** Comparaison des valeurs de H expérimentales du m -crésol avec la littérature.

Les valeurs mesurées par Sheikheldin et al. (2001) et Altschuh et al. (1999) ne sont pas représentées car les points à 293 et 298 K sont confondus avec nos mesures.

❖ p -crésol :

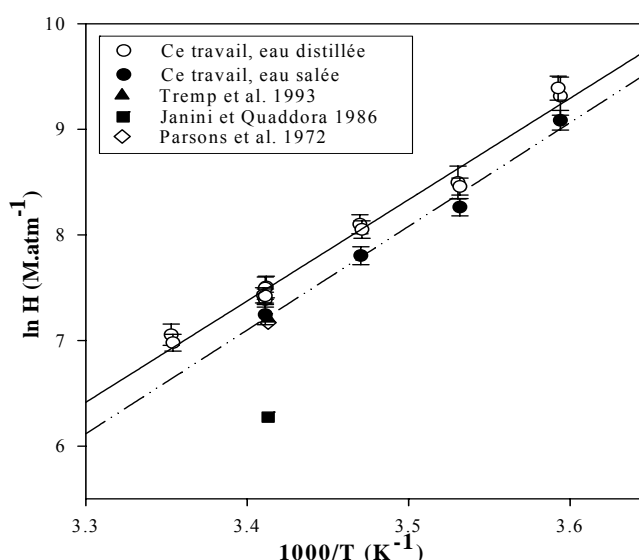
De la même façon que pour le m -crésol, la comparaison avec la littérature de nos mesures pour le p -crésol sera limitée. Elle est présentée dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Comparaison des valeurs de H expérimentales du p -crésol avec de précédents travaux.

T (K)	H (M.atm ⁻¹)	$d \ln H / d(1/T)$ (K ⁻¹)	Domaine de T (K)	Technique	Référence
293	530	4600	298-308	γ^∞ ^a	[Janini et Quaddora, 1986]
293	1351	-	-	CB ^b	[Trempe et al., 1993]
298	1300	-	-	P_v ^c	[Parsons et al., 1972]
298	> 292 ^e	-	-	SED ^d	[Altschuh et al., 1999]
293	1740 ± 360	9260 ± 820 ^f	278-298	SED ^d	Ce travail, eau distillée
298	1030 ± 210				
293	1370 ± 630	9650 ± 1920 ^f	278-293	SED ^d	Ce travail, eau salée

^a γ^∞ : Activité dans l'eau; ^b CB: Colonne à bulles; ^c P_v : Valeur calculée à partir du quotient: pression de vapeur sur la solubilité, mesurée expérimentalement; ^d SED: Système à Equilibre Dynamique; ^e Valeur non utilisée par l'auteur pour la validation de la méthode. ^f Calculé à partir de l'expression de $\ln H$.

Pour le p -crésol, notre valeur expérimentale de H à 293 K dans de l'eau distillée est cohérente avec la limite inférieure estimée par Altschuh et al. (1999) et les valeurs obtenues par Parsons et al. (1972) et par Trempe et al. (1993), même si ces dernières sont environ 30% plus basses (voir figure III.9). Notre valeur de H à 293 K est environ 3 fois plus élevée que celle donnée par Janini et Quaddora (1986), comme le montre la figure III.9.

**Figure III.9 :** Comparaison des valeurs de H expérimentales du p -crésol avec la littérature.

Nous avons déterminé pour le phénol et le o -crésol respectivement la cinquième et la troisième dépendance de H en fonction de la température. A notre connaissance, ce sont les secondes mesures de H en fonction de la température pour le m - et le p -crésol. La dépendance en température recommandée par Janini et Quaddora (1986) est sujette à

discussion dans la mesure où leurs valeurs de H à 293K sont très inférieures à celles reportées pour les quatre composés étudiés. Pour le phénol et le *o*-crésol, notre dépendance en température $d(\ln H)/d(1/T)$ est en bon accord avec les déterminations précédentes [Parsons et al., 1971; Abd-El-Bary et al., 1986; Harrison et al., 2002].

II Influence de la salinité

Comme attendu, les mesures expérimentales de H dans l'eau salée sont inférieures à celles déterminées dans l'eau distillée : ce phénomène est appelé « l'effet de sel » et influe sur la solubilité du composé dans l'eau. Les effets du sel sur la solubilité des gaz a été étudiée de manière théorique pour une gamme de petites molécules gazeuses [Danckwerts, 1970]. La présence de sel dans une solution aqueuse change la structure de l'eau au voisinage du soluté. Une relation empirique reliant la force ionique et la constante de Henry d'un composé en solution aqueuse est donnée par la relation suivante [Setschenow, 1889] :

$$\log (H / H_s) = h [\text{NaCl}]$$

où H et H_s sont respectivement les constantes de Henry du composé dans de l'eau pure et dans de l'eau salée, [NaCl] est la molarité de la solution de NaCl et h le coefficient de Setschenow (L.mol⁻¹). Nous avons ainsi pu calculer les coefficients de Setschenow à 293 K suivants : phénol, 0,25; *o*-crésol, 0,19; *m*-crésol, 0,16; *p*-crésol, 0,18.

Nos valeurs sont en bon accord avec celles d'autres dérivés phénoliques [Xie et al., 1997], ainsi qu'avec des mesures expérimentales du phénol : 0,22 pour [NaCl] = 1 M à 298 K [Morrison, 1944] et du *m*-crésol : (0,17 pour [NaCl] = 0,5 M à 298 K) [Carter et Hardy, 1928].

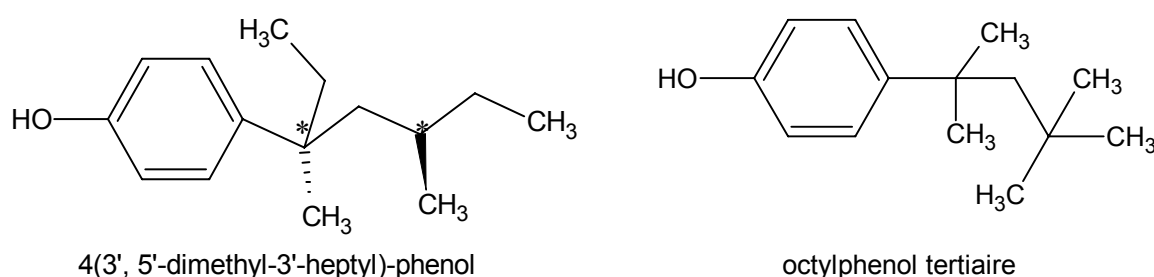
Ces données sur les coefficients de Setschenow pourraient permettre de calculer la solubilité de composés organiques dans l'eau de mer à partir de données dans l'eau pure. L'effet de sel est suffisamment important pour influencer significativement les taux de transferts des composés phénoliques dans les processus naturels. Par exemple, à 293 K et à une force ionique de 0,6 M qui est représentative de l'eau de mer, le taux d'absorption des gaz de la troposphère vers les océans sera plus faible que celui dans l'eau pure pour la même température.

C Le nonylphénol

Les mesures de H du nonylphénol ont été réalisées en collaboration avec Zhiyong Xie, doctorant au centre de recherche GKSS-Forschungszentrum à Hambourg (Allemagne). Les mesures de constantes de Henry ont été effectuées au Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg avec Zhiyong Xie et les analyses des extraits des cartouches au GKSS-Forschungszentrum par Zhiyong Xie.

1 Structures chimiques

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le nonylphénol n'était qu'un nom générique pour un mélange complexe d'isomères. Nous avons choisi d'étudier les diastéréoisomères du 4(3',5'-diméthyl-3'-heptyl)-phénol (NP353(+)) et NP353(-)) et l'octylphénol tertiaire (*t*-OP). Les structures chimiques de ces composés sont présentées sur la figure ci-dessous.



* Carbone asymétrique

Figure III.10 : Structures chimiques du 4(3',5'-diméthyl-3'-heptyl)-phénol et de l'octylphénol tertiaire.

2 Conditions expérimentales

Les constantes de Henry ont été mesurées à 278, 283, 288, 293 et 298 K. Deux expériences parallèles ont été conduites à chaque température à des concentrations différentes.

Les isomères du nonylphénol étant très peu solubles dans l'eau, nous avons préparé des solutions mères de ces composés dans l'acétonitrile : NP353 (2,28 g.L⁻¹) et *t*-OP (2,00 g.L⁻¹), puis avons injecté entre 40 et 100 µL de ces solutions dans un litre d'eau salée. Ainsi, les concentrations de *t*-OP et de NP353 dans l'eau salée utilisées pour ces expériences variaient respectivement entre 0,080-0,100 mg.L⁻¹ et 0,091-0,114 mg.L⁻¹.

La durée de chaque expérience variait entre 116 et 140 minutes, sauf pour les expériences réalisées à 278 K, où la durée variait entre 938 et 940 minutes. La constante de Henry augmente lorsque la température diminue (en $M \cdot atm^{-1}$), nous avons donc besoin de plus de temps pour accumuler une concentration suffisante dans les cartouches.

Trois cartouches de XAD-2 ont été placées en série pour tester si les composés étudiés étaient efficacement piégés dans les différentes cartouches au cours de l'expérience. Les composés étudiés ont été injectés dans la première cartouche et on a fait passer un flux d'azote (99,999%) à un débit de $0,4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, débit utilisé au cours des expériences, à travers les cartouches pendant trois heures. Ainsi, plus de 99,3% des composés étudiés sont restés piégés dans la première cartouche, 0,0-0,6% des composés ont migré vers la deuxième cartouche et 0,0-0,2% dans la troisième. En conclusion, les composés restaient adsorbés sur la première cartouche et ne migraient pas dans les suivantes. Ainsi, deux cartouches XAD-2 en série ont été suffisantes pour piéger les composés étudiés.

Au cours de nos expériences, les quantités absolues de NP353(+), NP353(-) et de *t*-OP détectées variaient entre 53 et 1550 ng, ce qui représente moins de 1% de la masse totale du composé introduit dans la solution aqueuse. Ainsi, les concentrations des composés en phase aqueuse étaient considérées comme constantes au cours de l'expérience. Moins de 10ng de NP353(+) et moins de 8 ng de *t*-OP étaient détectés dans la deuxième cartouche, et on ne détectait pas de NP353(-) dans la deuxième cartouche.

3 Résultats

Les résultats expérimentaux des mesures de constantes de Henry du NP353(+), NP353(-) et *t*-OP sont présentées dans le tableau III.10. Ce sont les moyennes de deux expériences effectuées à différentes concentrations : il a ainsi été vérifié que les données obtenues étaient indépendantes des concentrations en phase aqueuse. Les effets du débit d'air sur les mesures de constantes de Henry ont été testés avec le même dispositif pour des pesticides [Gautier et al., 2003; Feigenbrugel et al., 2004a] et pour des phénols [Feigenbrugel et al., 2004b] et on n'observait pas d'influence significative du débit d'air entre $0,1$ et $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Le nonylphénol est un composé semi volatil proche des phénols précédemment étudiés et on a considéré ici qu'il n'y a pas d'influence du débit sur les mesures de constantes de Henry effectuées. Toutes les mesures ont été effectuées à $0,4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tableau III.10 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ des isomères NP353(+), NP353(-) et du *t*-OP dans de l'eau salée.

T (K)	H (NP353(+))	H (NP353(-))	H (<i>t</i> -OP)
278	2150 ± 750	2400 ± 840	2010 ± 700
283	1470 ± 520	1650 ± 580	1280 ± 450
288	850 ± 300	970 ± 340	570 ± 200
293	590 ± 210	670 ± 230	570 ± 200
298	240 ± 85	280 ± 98	200 ± 68

Le débit d'air est fixé à $0,4 L.min^{-1}$.

Les incertitudes présentées dans le tableau III.10 sont de 35%. Cette valeur correspond à la somme des incertitudes sur la droite d'étalonnage (environ 5% pour les composés étudiés), sur le processus d'extraction et de purification (estimé à 20%), sur les débits (négligeables dans nos conditions) et sur les concentrations en phase aqueuse (près de 10% du aux faibles volumes injectés (40-100 μ L)).

D'après nos connaissances, nous présentons les premières mesures expérimentales de constantes de Henry des diastéréoisomères NP353 et du *t*-OP. On voit clairement en figure III.11 et III.12 la dépendance en température des constantes de Henry du NP353 et du *t*-OP entre 278 et 298 K. Les résultats obtenus nous ont permis de déduire les expressions de Van't Hoff suivantes, où les erreurs correspondent à 2σ :

- $\ln H_{NP353(+)} = 8,73 (\pm 1,90) \times (1000/T) - 23,61 (\pm 6,60)$
- $\ln H_{NP353(-)} = 8,61 (\pm 1,82) \times (1000/T) - 23,08 (\pm 6,36)$
- $\ln H_{t-OP} = 9,03 (\pm 2,80) \times (1000/T) - 24,83 (\pm 9,72)$

Nous avons déduit de ces expressions de $\ln H$ les valeurs des constantes de Henry à 293 K dans l'eau salée (en $M.atm^{-1}$), où les erreurs correspondent à 35% :

- $H_{NP353(+)} = 480 \pm 170$
- $H_{NP353(-)} = 550 \pm 190$
- $H_{t-OP} = 400 \pm 140$

En considérant les enthalpies de solvation invariantes entre 278 et 298 K, on peut les déduire des expressions précédentes pour le NP353(+), NP353(-), *t*-OP respectivement : $-72,6 \pm 7,9$, $-71,6 \pm 7,6$ et $-75,1 \pm 11,5 kJ.mol^{-1}$.

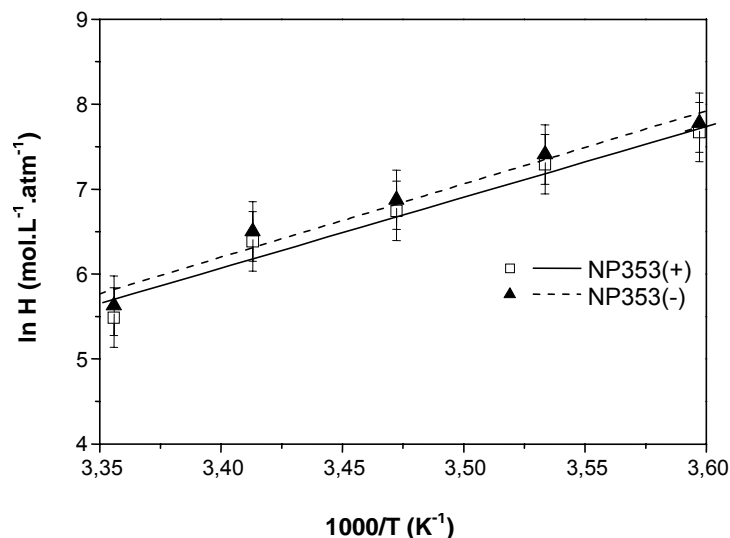


Figure III.11 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour les isomères NP353 dans de l'eau salée entre 278 et 298 K.

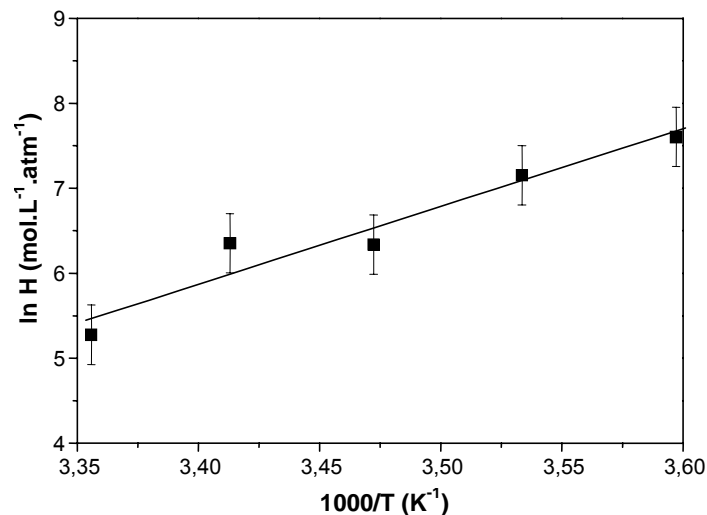


Figure III.12 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour le *t*-OP dans de l'eau salée entre 278 et 298 K.

4 Comparaison avec la littérature

Nos mesures de H de NP353(+) et NP353(-) à 293 K, déduites des dépendances en température (483 et 551 M.atm⁻¹), s'approchent de celle de l'isomère du nonylphénol technique 4-(3',6'-diméthyl-3'-heptyl)phénol (NP363) [Lalah et al., 2001] dont la valeur de H est 1281 M.atm⁻¹. Ces auteurs ont déterminé la solubilité dans l'eau du NP363 qui est de 53,69 mg.L⁻¹, ce qui est 10 fois plus élevé que la solubilité du nonylphénol technique (5,43 mg.L⁻¹) déterminée par Ahel and Giger (1993). Le nonylphénol technique est composé de nombreux isomères. Il est indiqué que la solubilité du nonylphénol technique a été déterminée en prenant la solubilité la plus faible parmi les différents isomères, ce qui peut

expliquer la différence de solubilité obtenue par ces auteurs entre le composé NP363 et le nonylphénol technique. Néanmoins, la pression de vapeur du NP363 (0,0193 Pa) est très proche de celle du nonylphénol technique (0,0207 Pa) [Lalah et al., 2001]. Par conséquent, les valeurs des constantes de Henry sont différentes selon qu'elles sont mesurées ou estimées en fonction de la solubilité et de la pression de vapeur.

Nos valeurs de H du NP353 sont près de 5 fois plus élevées que celle estimée pour le nonylphénol (121 M.atm^{-1}) par Lalah et al. (2001) et près de 20 fois plus élevées que celles utilisées pour estimer les échanges atmosphériques air/eau du nonylphénol (25-33 et 28 M.atm^{-1}) dans l'estuaire de la rivière Hudson [Dachs et al., 1999 ; Van Ry et al., 2000]. A 293 K, nos valeurs de H du NP353(+), NP353(-) et *t*-OP sont en accord avec les mesures de H de composés phénoliques dans l'eau salée tels le phénol et les crésols (en M.atm^{-1}) : *t*-OP, $H = 400 \pm 140$; phénol, $H = 715 \pm 430$; *p*-crésol, $H = 1369 \pm 630$. Il semble que la longueur de la chaîne alkyl influence peu la valeur de la constante de Henry pour les para-alkyl-phénols.

La différence entre les constantes de Henry du NP353 (dans l'eau salée) et du NP363 (dans l'eau pure) pourrait provenir de la différence de structure chimique, de l'effet de sel et des erreurs expérimentales. Les structures chimiques de ces deux composés étant très proches, ses effets sur la valeur de la constante de Henry devraient pouvoir être négligés. L'effet de sel ainsi que les erreurs expérimentales semblent être les causes principales à la différence de valeurs des constantes de Henry entre NP353 et NP363.

D Distribution entre les phases liquide et gazeuse de l'atmosphère

Les constantes de Henry mesurées dans ce chapitre vont nous permettre d'estimer la répartition entre la phase gazeuse et les gouttelettes d'eau des nuages. Nous nous placerons à 283 K, qui est la température moyenne d'un cumulus. Cette distribution va nous permettre d'estimer l'impact d'un nuage sur les pesticides présents dans l'atmosphère.

1 Fraction en phase aqueuse

Dans l'atmosphère, les pesticides sont distribués entre les phases aqueuse et gazeuse en fonction de leur constante de Henry. La fraction f_x d'un composé X non réactif dissoute dans des gouttes d'eau des nuages peut être donnée par l'équation suivante [Seinfeld et Pandis, 1998] :

$$f_{X, \text{aq}} = \frac{[X]_{\text{aq}}}{[X]_{\text{g}} + [X]_{\text{aq}}} = \frac{H \times R \times T \times L_{\text{WC}}}{H \times R \times T \times L_{\text{WC}} + 1}$$

où H représente la constante de Henry ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($0,08205 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), L_{WC} est le contenu d'eau liquide d'un nuage (typiquement $4,2 \times 10^{-7}$, sans dimension [Kolb et al., 1994]).

A 283 K, ce qui correspond à la température moyenne des nuages troposphériques, les valeurs des constantes de Henry sont disponibles dans ce chapitre pour 11 composés. Nous avons choisi d'étudier 5 pesticides supplémentaires dans ce travail : le 2,4-D, l'alachlore, le cymoxanil, le dichlorvos et l'isoproturon, présentés dans le chapitre 1.

On connaît précisément les valeurs de H pour deux pesticides, l'alachlore et le dichlorvos, qui ont été mesurées avec le même dispositif expérimental que dans cette étude [Gautier et al., 2003].

Pour les autres pesticides, il y a peu de valeurs expérimentales de constantes de Henry disponibles. Elles ont été le plus souvent estimées ou calculées, et présentent des écarts de plusieurs ordres de grandeurs.

Pour le 2,4-D, Kennedy et al. (2000) indiquent une valeur de H de $7,3 \times 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$, sans donner d'indication sur la température correspondant à cette valeur, ni si cette valeur est mesurée ou calculée. D'après Agritox, $H_{2,4\text{-D}} = 7,8 \times 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$ à 25°C , mais encore une fois on ne sait pas si cette valeur est calculée ou mesurée. Rice et al. (1997) ont mesuré des valeurs expérimentales pour $H_{2,4\text{-D}}$, et ils obtiennent $H_{2,4\text{-D}} = 117 \text{ M.atm}^{-1}$ à 20°C à $\text{pH} = 7$. Ces valeurs expérimentales concordent avec celles effectuées par Suntio et al. (1988), qui obtenaient $H_{2,4\text{-D}} = 181 \text{ M.atm}^{-1}$ à 20°C . Il n'est pas rare de trouver de grandes différences entre les valeurs de H calculées et expérimentales [Fendinger et Glotfelty, 1990 ; Fendinger

et al., 1989 ; Yin et Hasset, 1986]. Ces erreurs sont généralement plus importantes pour les composés peu solubles et il est souvent difficile de déterminer de manière précise les solubilités de ces composés. Nous avons fait la moyenne des valeurs obtenues par Rice et al. (1997) et Suntio et al. (1988), et on obtient : $H_{2,4-D} = 149 \text{ M.atm}^{-1}$ à 20°C. Pour estimer H à 283K, nous allons appliquer la règle qui consiste à doubler H pour une diminution de 10°C [Staudinger et Roberts, 2001]. Donc, à 283K, $H_{2,4-D} = 298 \text{ M.atm}^{-1}$. Cette valeur semble très faible pour un composé qui est un acide et devrait avoir une grande affinité avec l'eau.

Pour le cymoxanil, Agritox (1998), la base de données de l'INRA sur les pesticides, donne deux valeurs pour H : $6,3 \times 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$ et $3,1 \times 10^{11} \text{ M.atm}^{-1}$, cette dernière valeur étant une valeur calculée à 25°C. D'après CDS Tomlin (1997), la valeur calculée de H est $2,7 \times 10^{11} \text{ M.atm}^{-1}$. Nous avons calculé la fraction dissoute du cymoxanil avec les deux valeurs données par Agritox (1998).

Pour l'isoproturon, la base de données de l'INRA sur les pesticides [Agritox, 1998] donne deux valeurs de H : $1,05 \times 10^7 \text{ M.atm}^{-1}$ et $6,94 \times 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$. Cette dernière valeur est reprise par CDS Tomlin (1997). Otto et al. (1997) donnent une valeur de $9,65 \times 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$ et Nicholls et al. (1993) de $7,62 \times 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$. Nous avons choisi de prendre la valeur moyenne des constantes de Henry trouvées dans la littérature, soit : $H_{\text{isoproturon}} = 8,7 \times 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$.

Les constantes de Henry à 283 K ainsi que les valeurs résultantes de fractions dissoutes en phase aqueuse pour ces différents composés sont données dans le tableau III.11.

D'après ce tableau, 51% de l'alachlore, plus de 98% du cymoxanil, 68% de la fenpropidine, 99% de l'isoproturon, 57 % du métolachlore et 82% du pyriméthanil présents en phase gazeuse seront dissous dans les gouttelettes d'eau des nuages. Ces fractions impliquent d'une part que le dépôt par voie humide tient un rôle important dans l'élimination de ces composés de l'atmosphère et d'autre part que les réactions de ces pesticides en phase aqueuse sont des puits potentiellement importants.

Le diazinon et le dichlorvos restent quant à eux majoritairement présents en phase gazeuse, puisque seuls respectivement 11 et 23% seraient dissous.

Il faut toutefois noter pour le 2,4-D que l'on trouve une fraction aqueuse de près de 99% si l'on prend la valeur donnée par Kennedy et al. (2000), qui n'est en rien comparable avec la valeur de moins de 1% trouvée en prenant la moyenne des valeurs expérimentales de Rice et al. (1997) et de Suntio et al. (1988). La distribution de ce composé entre les phases aqueuse et gazeuse dans l'atmosphère reste donc sujette à caution. Nous prendrons dans la suite de ce travail la valeur de H d'Agritox (1998) pour le 2,4-D.

Tableau III.11 : Constantes de Henry et fractions dissoutes des différents composés étudiés à 283 K.

Composé	H à 283 K (M.atm ⁻¹)	Fraction dissoute f _x	Référence
2,4-D	2,98 × 10 ²	2,9 × 10 ⁻³	[Rice et al., 1997] [Suntio et al., 1988]
	7,8 × 10 ⁶	0,99	[Agritox, 1998]
Alachlore	1,05 × 10 ⁵	0,51	[Gautier et al., 2003]
<i>o</i> -crésol	1,94 × 10 ³	1,9 × 10 ⁻²	Ce travail [Feigenbrugel et al., 2004a]
<i>m</i> -crésol	3,93 × 10 ³	3,7 × 10 ⁻²	
<i>p</i> -crésol	5,32 × 10 ³	4,9 × 10 ⁻²	
Cymoxanil	6,3 × 10 ⁶	0,98	[Agritox, 1998]
	3,1 × 10 ¹¹	1,0	
Diazinon	1,32 × 10 ⁴	0,11	Ce travail [Feigenbrugel et al., 2004b]
Dichlorvos	3,03 × 10 ⁴	0,23	[Gautier et al., 2003]
Fenpropridine	2,18 × 10 ^{5 f}	0,68	Ce travail
Isoproturon	8,7 × 10 ⁶	0,99	[Otto et al., 1997] [Nicholls et al., 1993]
Métolachlore	1,35 × 10 ^{5 d}	0,57	Ce travail [Feigenbrugel et al., 2004b]
NP353(+)	1,39 × 10 ^{3 e}	1,3 × 10 ⁻²	Ce travail [Xie et al., 2004]
NP353(-)	1,55 × 10 ^{3 e}	1,5 × 10 ⁻²	
Phénol	2,54 × 10 ^{3 b}	2,4 × 10 ⁻²	Ce travail [Feigenbrugel et al., 2004a]
Pyriméthanyl	4,81 × 10 ^{5 f}	0,82	Ce travail
<i>t</i> -OP	1,19 × 10 ^{3 e}	1,1 × 10 ⁻²	Ce travail [Xie et al., 2004]

Pour le cymoxanil, il existe plusieurs ordres de grandeurs de différences entre les deux constantes de Henry de la littérature. Dans les deux cas, les valeurs de H sont très élevées ce qui induit une fraction dissoute proche de 1.

Les fractions dissoutes des composés phénoliques sont très faibles (<5%). Ces composés sont essentiellement présents dans la phase gazeuse atmosphérique, et seront peu influencés par le dépôt humide.

Ainsi la présence de nuages et donc d'une phase aqueuse dans l'atmosphère sera prépondérante dans la distribution de plusieurs des pesticides étudiés dans l'atmosphère.

2 Conclusion

Les fractions dissoutes en phase aqueuse ont pu être estimées grâce aux mesures expérimentales de constantes de Henry effectuées dans ce travail. Elles sont faibles pour les composés phénoliques étudiés: moins de 5% dans la phase aqueuse atmosphérique. Mais elles sont élevées, voire très élevées pour certains pesticides. Seuls le diazinon et le dichlorvos avec respectivement 11 et 23% en phase aqueuse sont majoritairement présents en phase gazeuse dans l'atmosphère. Ces observations ont de ce fait motivé l'étude du dichlorvos dans une chambre de simulation atmosphérique à irradiation naturelle (EUPHORE) qui va être présentée dans le chapitre 5.

Concernant les autres pesticides dont les fractions en phase aqueuse sont supérieures à 50%, ils seront très largement présents dans les gouttelettes d'eau atmosphériques ou les eaux de surface, ce qui nous a conduit à nous intéresser plus particulièrement à leurs devenir en phase aqueuse. Les expériences réalisées sur les pesticides en phase aqueuse sont présentées dans le chapitre suivant.

Bibliographie – Chapitre 3

Abd-El-Bary, M.F., Hamoda, M.F., Tanisho, S., Wakao, N. **1986**. Henry's constants for phenol over its diluted aqueous solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 31, 229–230.

AGRITOX. **1998**. Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques de l'INRA. <http://www.inra.fr/agritox/>

Ahel, M. et Giger, W. **1993**. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere*, 26, 1461–1470.

Altschuh, J., Brüggemann, R., Santl, H., Eichinger, G., Piringer, O.G. **1999**. Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods. *Chemosphere*, 39, 11, 1871–1887.

Burkhard, L.P., Armstrong, D.E., Andern, A.W. **1985**. Henry's law constants for the polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology*, 19, 590-596.

Carter, J.S. et Hardy, R.K. **1928**. The salting-out effect: influence of electrolytes on the solubility of *m*-cresol in water. *Journal of Chemical Society–Faraday Transactions*, 131, 127–129.

CDS Tomlin (Ed.), **1997**. *The Pesticide Manual*. British Crop Protection Council (BCPC).

Dachs, J., Van Ry, D.A., Eisenreich, S. J. **1999**. Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary. *Environmental Science and Technology*, 33, 2676-2679.

Danckwerts, P.V. **1970**. *Gas-Liquid Reactions*, Vol. 13. McGraw-Hill, New York, pp. 276.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2004a**. Henry's law constants measurements of metolachlor and diazinon between 283 and 298 K. *Chemosphere*, 57, 319-327.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P., Louis, F. **2004b**. Henry's law constants measurements for phenol, *o*-, *m*-, and *p*-cresol as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 38, 5577-5588.

Fendinger, N.J. et Glotfelty, D.E. **1988**. A laboratory method for the experimental determination of air/water Henry's law constants for several pesticides. *Environmental Science and Technology*, 22, 1289-1293.

Fendinger, N.J., Glotfelty, D.E., Freeman, H.P. **1989**. Comparison of two experimental techniques for determining air/water Henry's law constants. *Environmental Science and Technology*, 23, 1528-1531.

Fendinger, N.J. et Glotfelty, D.E. **1990**. Henry's law constants for selected pesticides, PAHs and PCBs. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 731-735.

Gautier, C., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2003**. Henry's law constants measurements of alachlor and dichlorvos between 283 and 298 K. *Atmospheric Environment*, 37, 2347-2353.

Harrison, M.A.J., Cape, J.N., Heal, M.R. **2002**. Experimentally determined Henry's Law coefficients of phenol, 2-methylphenol and 2-nitrophenol in the temperature range 281–302 K. *Atmospheric Environment*, 36, 11, 1843–1851.

Hartley, G.S. et Graham-Bryce, J.J. **1980**. *Physical Principles of Pesticide Behaviour*. Academic Press, New York.

Janini, G.M. et Quaddora, L.A. **1986**. Determination of activity coefficients of oxygenated hydrocarbons by liquid–liquid Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography*, 9, 39–53.

Kennedy, I.R., Sanchez-Bayo, F., Lee, N., Shivaramaiah, H.M., Crossan, A., Baskaran, S., Hill, A.S. **2000**. *Protection of the Environment and Produce from Contamination with Pesticide Residues Quality assurance in agricultural produce*. Edited by G.I. Johnson, Le Van To, Nguyen Duy Duc and M.C. Webb.

Kolb, C.E., et al. **1994**. Laboratory studies of atmospheric heterogeneous chemistry. In: Barker, J.R. (Ed.), *Advances in Physical Chemistry Series*. World Scientific, Singapore, pp. 771-875.

Lalah, J.O., Schramm, K.W., Lenoir, D., Henkelmann, B., Hertkorn, N., Matuschek, G., Kettrup, A., Guenther, K. **2001**. Regioselective synthesis of a branched isomer of nonylphenol, 4-(3',6'-dimethyl-3'-heptyl)phenol, and determination of its important environmental properties. *Chemistry European Journal*, 7, 22, 4790-4795.

Lüttke, J. et Levsen, K. **1997**. Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds. *Atmospheric Environment*, 31, 2649–2655.

Mackay, D., Shiu, W.-Y., Ma, K.-C. **1997**. *Illustrated Handbook of Physical–Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals*. vol. 5. Lewis Publisher, New York. pp. 409–411.

Majewski, M.S. et Capel, P.D. **1995**. *Pesticides in the atmosphere. Distribution, Trends and Governing factors.*, Vol. 1 of the series *Pesticide in the Hydrologic System*. Ann Arbor Press Inc., Chelsea, Michigan.

Meylan, W.M. et Howard, P.H. **1991**. Bond contribution method for estimating Henry's law constants. *Environmental Science and Technology*, 10, 1283-1293.

Montgomery, J.H. **1993**. *Agrochemicals Desk Reference, Environmental Data*. Lewis publishers, Chelsea, Michigan.

Morrison, T.J. **1944**. The salting-out effect. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 43–48.

Murphy, T.J., Mullin, M.D., Meyer, J.A. **1987**. Equilibration of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water. *Environmental Science and Technology*, 21, 155-162.

Nicholls, P. H., Evans, A. A., Bromilow, R. H., Howse, K. R., Harris, G. L., Rose, S. C., Pepper, T. J., Mason, D. J. **1993**. Persistence and Leaching of Isoproturon and Mecoprop in the Brimstone Farm Plots. *British Crop Protection Conference-Weeds; BCPC Publications: Farnham, U.K.*, pp 849-854.

Otto, S., Riello, L., Düring, R.A., Hummel, H.E., Zanin, G. **1997**. Herbicide dissipation and dynamics modelling in three different tillage systems. *Chemosphere*, 34, 163–178.

Parsons, G.H., Rochester, C.H., Wood, C.E.C. **1971**. Effect of 4-substitution on the thermodynamics of hydration of phenol and the phenoxide anion. *Journal of Chemical Society B*, 1971, 533–536.

Parsons, G.H., Rochester, C.H., Rostron, A., Sykes, P.C. **1972**. The thermodynamics of hydration of phenols. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions*, 22, 136–138.

Rice, C.P., Chernyak, S.M., Mc Connell, L.L. **1997**. Henry's Law Constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2291-2298.

Seinfeld, J.H. et Pandis, S.N. **1998**. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley-Interscience, New York.

Setschenow, S. **1889**. Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure. *Zerichte für Physikalische Chemie*, 4, 117–125.

Sheikheldin, S.Y., Cardwell, T.J., Cattrall, R.W., De Castro, M.D.L., Kolev, S.D. **2001**. Determination of Henry's law constants of phenols by pervaporation-flow injection analysis. *Environmental Science and Technology*, 35, 178–181.

Shepson, P.B., Mackay, E., Muthuramu, K. **1996**. Henry's law constants and removal processes for several atmospheric β -hydroxy alkyl nitrates. *Environmental Science and Technology*, 30, 3618-3623.

Staudinger, J. et Roberts, P.V. **2001**. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere*, 44, 561-576.

Suntio, L.R., Shiu, W.Y., Mackay, D., Seiber, J.N., Glotfeldy, D. **1988**. Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 103, 1-59.

Taylor, A.W. et Glotfeldy, D.E. **1988**. Evaporation from soils and crops. In: Grover, R.E. (Ed.), *Environmental Chemistry of Herbicides*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp. 89–130. Chapter 4.

Tremp, J., Mattrel, P., Fingler, S., Giger, W. **1993**. Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants - emissions from automobile exhausts and phase-transfer in the atmosphere. *Water, Air and Soil Pollution*, 68, 113-123.

Van Ry, D.A., Dachs, J., Gigliotti, C.L., Brunciak, P.A., Nelson, E.D., Eisenreich, S.J. **2000**. Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the lower Hudson River estuary. *Environmental Science and Technology*, 34, 2410–2417.

Xie, W.-H., Shiu, W.-Y., Mackay, D. **1997**. A review of the effects of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Marine Environmental Research*, 44, 429–444.

Xie, Z., Le Calvé, S., Feigenbrugel, V., Preuß, T.G., Vinken, R., Ebinghaus, R., Ruck, W. **2004**. Henry's law constants measurements of the nonylphenol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and γ -hexachlorocyclohexane between 278 and 298K. *Atmospheric Environment*, 38, 4859-4868.

Yin, C. et Hasett, J.P. **1986**. Gas-partitioning approach for laboratory and fields studies of mirex fugacity in water. *Environmental Science and Technology*, 20, 1213-1217.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux : Photochimie en phase aqueuse

Grâce aux résultats obtenus pour les mesures de constantes de Henry des pesticides, nous avons pu calculer leur distribution entre la phase gazeuse et la phase aqueuse atmosphérique. Ainsi, on remarque que la plupart des pesticides étudiés sont essentiellement présents dans la phase aqueuse. Pour ces composés, il est important de connaître leur devenir dans cette phase, où ils sont véhiculés. Nous nous sommes donc plus particulièrement intéressés à leur photochimie en phase aqueuse.

Ce quatrième chapitre regroupe les résultats obtenus pour la photochimie en phase aqueuse des pesticides. Dans un premier temps, nous avons mesuré les coefficients d'absorption molaire dans le proche UV de 9 pesticides et déterminé leurs spectres d'absorption grâce à une lampe au deutérium entre 240 et 344 nm. Les radiations solaires sont assez énergétiques entre 280 et 320 nm pour rompre des liaisons chimiques. Ces mesures nous permettent de prédire si le pesticide est susceptible d'être dégradé par le rayonnement solaire.

Dans une seconde partie seront présentés les résultats obtenus pour la photolyse en phase aqueuse de 8 composés. Il était intéressant de vérifier si les mesures de spectres d'absorption dans le proche UV permettent qualitativement de prévoir le comportement du pesticide en phase aqueuse sous irradiation naturelle, sans pour autant connaître les rendements quantiques de ces composés entre 280 et 320nm. Ensuite, ces mesures de photolyse constituent une étape préliminaire indispensable pour de futures études d'oxydation par les radicaux OH formés par photodissociation de H_2O_2 en phase aqueuse effectuées dans les mêmes conditions d'irradiation.

A Mesures de coefficients d'absorption molaire dans le proche UV

Il n'existe que peu de mesures d'absorption pour les pesticides. Il est important de connaître les coefficients d'absorption molaire en fonction de la longueur d'onde des pesticides pour déterminer la constante de photolyse J dans l'atmosphère. Ce coefficient ne suffit pas à lui seul pour calculer J car il est aussi nécessaire de connaître le rendement quantique de photolyse du composé à la longueur d'onde considérée. Le spectre d'absorption dans l'UV-visible reste néanmoins un élément permettant d'évaluer si la photolyse est susceptible de se produire.

1 Conditions expérimentales

Toutes les expériences ont été effectuées à une température de 298 ± 2 K.

◆ Les réactifs

Le spectre d'absorption de l'acétone dans le proche UV a été mesuré afin de valider notre dispositif expérimental. Ce composé a été précédemment étudié dans la phase aqueuse [Bayliss et Mc Rae, 1954 ; Dudik et al., 1985 ; Stefan et al., 1996] ainsi que dans la phase gazeuse [Yujing et Mellouki, 2000]. Nous avons aussi choisi, dans un souci de cohérence, d'étudier les mêmes pesticides que ceux dont nous avons mesuré les constantes de Henry : le métolachlore, le diazinon, la fenpropidine et le pyriméthanil ainsi que ceux qui avaient été déterminés avec le même dispositif expérimental par Gautier et al. (2003) : l'alachlore et le dichlorvos. Nous avons aussi mesuré les coefficients d'absorption molaire du cymoxanil, de l'isoproturon et du 2,4-D, trois pesticides très répandus.

Les mesures de constantes de Henry avaient montré que les dérivés phénoliques ne présentaient que peu d'affinité avec l'eau. Leur fraction en phase aqueuse est très faible (< 5%). Nous n'avons donc pas mesuré leurs coefficients d'absorptions molaires ni leurs spectres d'absorptions. Ils sont essentiellement présents dans la phase gazeuse atmosphérique.

L'acétone (99,8%) provient de chez Prolabo et le 2,4-D (99,8%) de chez Promochem. L'alachlore (99,9%), le métolachlore (98,4%), la fenpropidine (97,8%), le pyriméthanil (99,9%) et le diazinon (98,4%) proviennent de Riedel de Haen. Parmi les produits de qualité technique utilisés, le dichlorvos (98%) et l'isoproturon (98%) ont été gracieusement fournis par Sipcam-Phyteurop et le cymoxanil technique (96%) par Dupont de Nemours. Ces produits ont été utilisés sans purifications supplémentaires.

◆ Domaines de concentrations

Les différents domaines de concentrations variaient entre : 11,8 – 55,3 mg.L⁻¹ pour l'acétone, 1,4 – 7,8 mg.L⁻¹ pour l'alachlore, 0,9 – 8,8 mg.L⁻¹ pour le métolachlore, 0,10 – 1,65 mg.L⁻¹ pour le diazinon, 50 - 314 mg.L⁻¹ pour le dichlorvos, 1,0 – 19,3 mg.L⁻¹ pour le 2,4-D, 0,10 – 0,50 mg.L⁻¹ pour le cymoxanil, 0,90 – 6,25 mg.L⁻¹ pour la fenpropidine, 0,14 – 0,62 mg.L⁻¹ pour l'isoproturon et 0,02 – 0,19 mg.L⁻¹ pour le pyrimethanil.

2 Résultats

Les absorbances ont été mesurées avec une lampe au mercure à 253,7 nm, 296,7 nm, 312,6 nm et 313,2 nm, qui sont des raies caractéristiques du mercure. Ces raies ont aussi été utilisées pour calibrer le spectromètre en longueur d'onde. Toutefois, les valeurs d'absorbance obtenues à 312,6 nm et 313,2 nm sont trop peu intenses pour être exploitées. Les absorbances ont été mesurées à 253,7 nm pour tous les composés et à 296,7 nm pour 3 composés : le 2,4-D, le cymoxanil et le pyriméthanil.

Les valeurs absolues du coefficient d'absorption molaire ont été déterminées à 253,7 nm grâce au tracé du $\log(I_0/I)$ en fonction de LC (équation page 80), où la pente est égale à ε (en M⁻¹.cm⁻¹) : $\varepsilon = 13,9 \pm 1,0$ pour l'acétone, $\varepsilon = 466 \pm 41$ pour l'alachlore, $\varepsilon = 615 \pm 63$ pour le métolachlore, $\varepsilon = 3558 \pm 323$ pour le diazinon, $\varepsilon = 5,5 \pm 0,5$ pour le dichlorvos, $\varepsilon = 145 \pm 6$ pour le 2,4-D, $\varepsilon = 7940 \pm 526$ pour le cymoxanil, $\varepsilon = 196 \pm 4$ pour la fenpropidine, $\varepsilon = 7334 \pm 511$ pour l'isoproturon, $\varepsilon = 13209 \pm 735$ pour le pyrimethanil. Les erreurs mentionnées ci-dessus sont calculées en prenant 2σ sur la pente obtenue par régression linéaire et en estimant l'erreur systématique sur les concentrations en solution aqueuse à 5%. L'absorbance était inférieure à 2,5 pour tous les composés étudiés et aucune déviation par rapport à la loi de Beer-Lambert n'a été observée (voir figures IV.1 à IV.9).

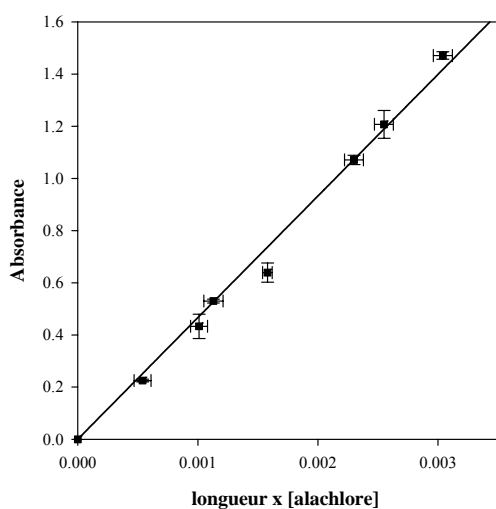


Figure IV.1 : Absorbance à 253,7 nm pour l'alachlore.

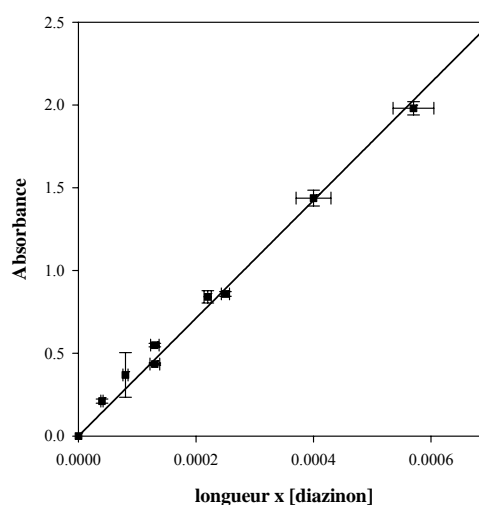


Figure IV.2 : Absorbance à 253,7 nm pour le diazinon.

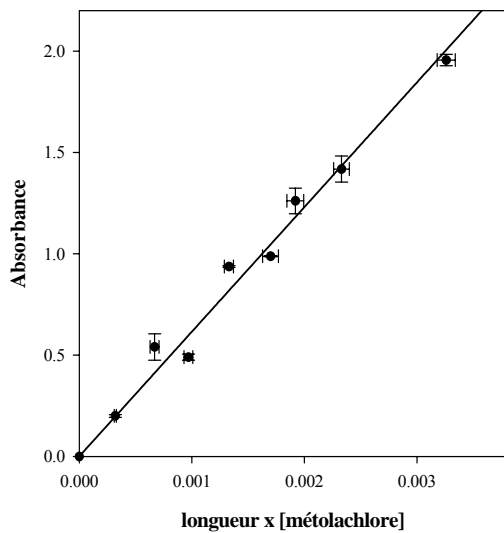


Figure IV.3 : Absorbance à 253,7 nm pour le métolachlore.

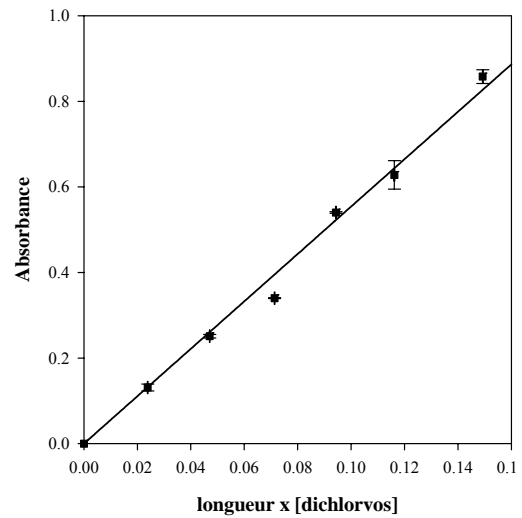


Figure IV.4 : Absorbance à 253,7 nm pour le dichlorvos.

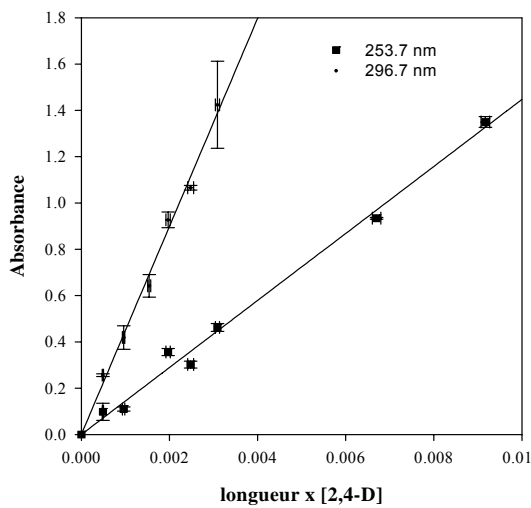


Figure IV.5 : Absorbance à 253,7 et 296,7 nm pour le 2,4-D.

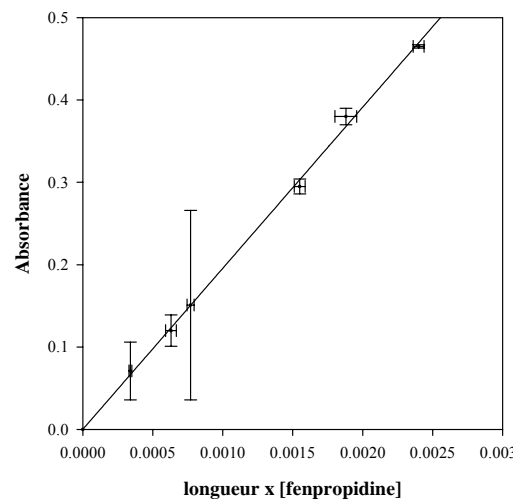


Figure IV.6 : Absorbance à 253,7 nm pour la fenpropidine.

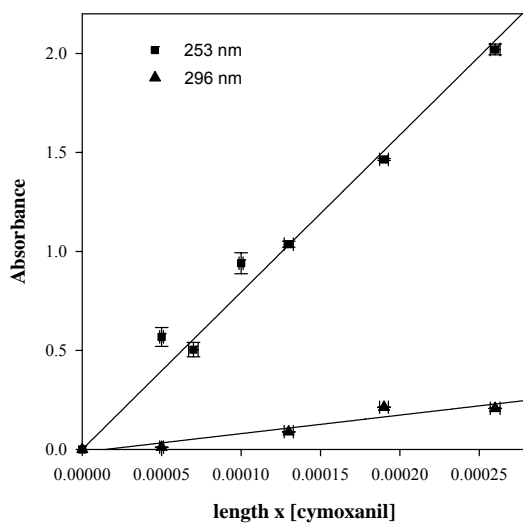


Figure IV.7 : Absorbance à 253,7 et 296,7 nm pour le cymoxanil.

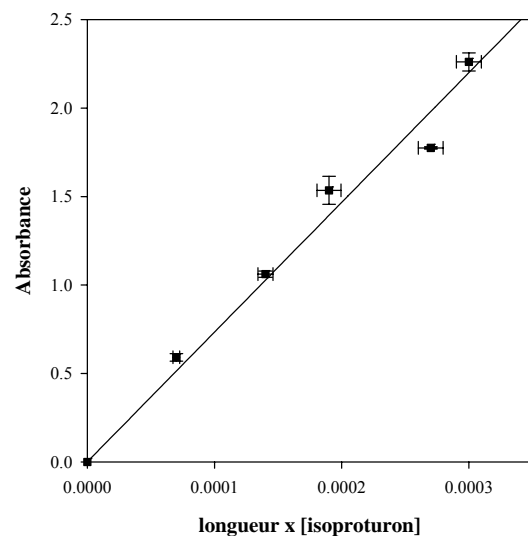


Figure IV.8 : Absorbance à 253,7 nm pour l'isoproturon.

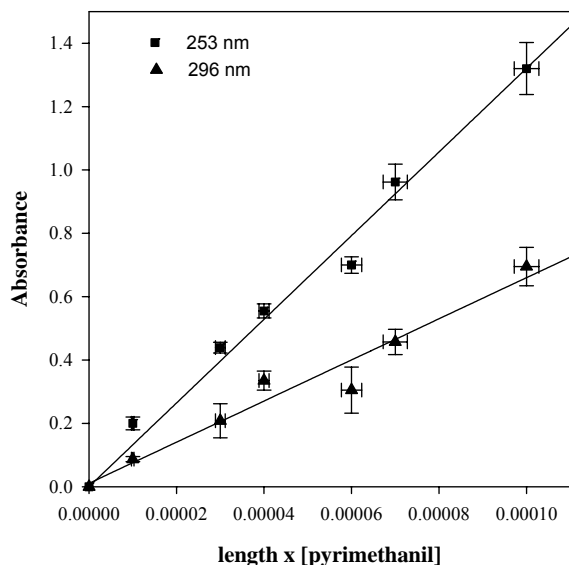


Figure IV.9 : Absorbance à 253,7 et 296,7 nm pour le pyriméthanyl.

Les absorbances ont aussi été mesurées avec une lampe au deutérium sur la plage de longueur d'onde : 240 - 344 nm pour les mêmes gammes de concentrations. Les variations sur les déterminations de ϵ à 253,7 nm pour les deux lampes étaient inférieures à 15% pour tous les composés si bien que le spectre entier obtenu sur la gamme de longueur d'onde 240 - 344 nm a été normalisé avec les valeurs de ϵ prises à 253,7 nm avec la lampe au mercure puisque ces dernières sont beaucoup plus précises. Les valeurs obtenues entre 240 et 344 nm sont présentées dans les tableaux 1 et 2 en Annexe.

Nous rappelons ici les formules chimiques semi-développées des pesticides étudiés pour une meilleure compréhension de la discussion sur les spectres d'absorption.

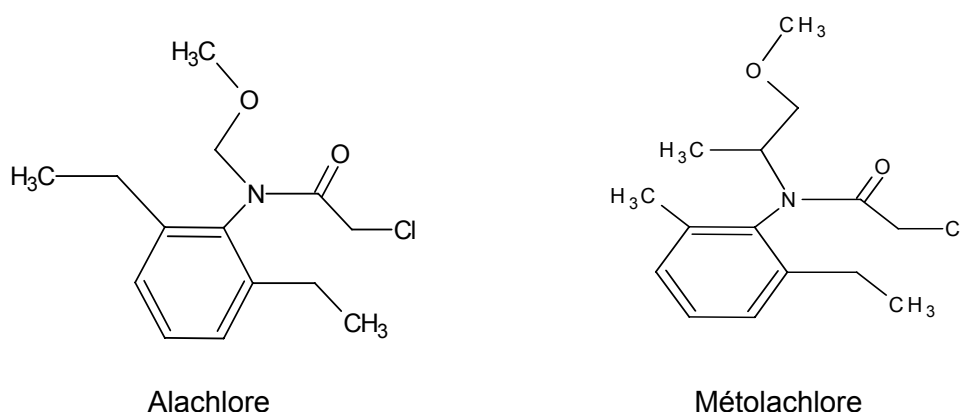


Figure IV.10 : Formules chimiques semi-développées de l'alachlore et du métolachlore.

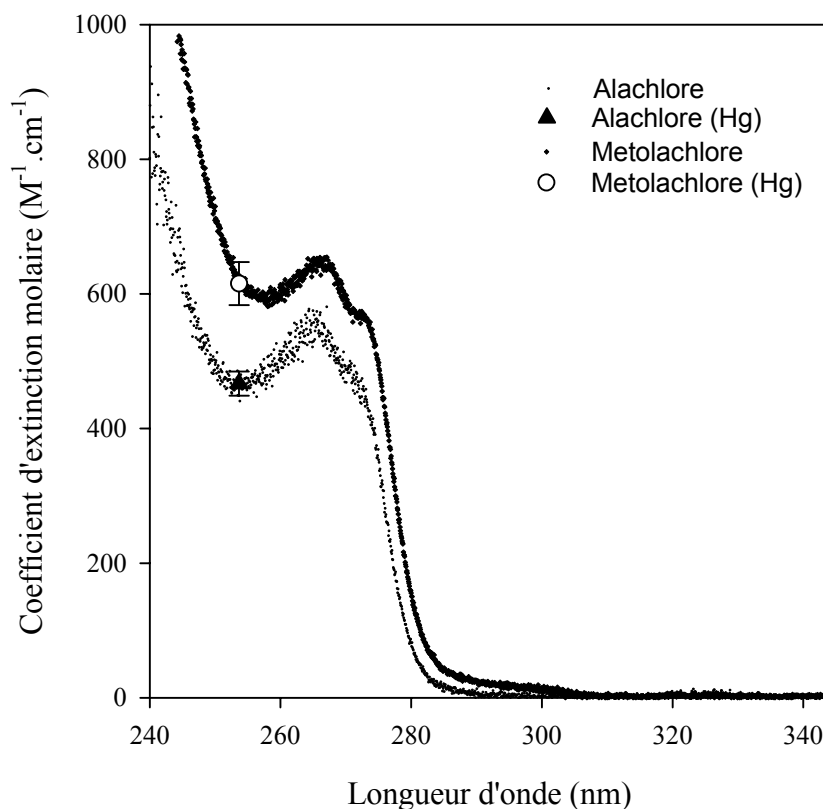


Figure IV.11 : Spectres UV-visible de l'alachlore et du métolachlore à 298 ± 2 K dans l'eau.

L'alachlore et le métolachlore possèdent des spectres UV très semblables (figure IV.11), ce qui était prévisible, leurs formules chimiques étant très proches (voir figure IV.10). Leurs spectres présentent deux pics (dont un seul est visible figure IV.11) correspondant à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristiques des composés aromatiques. L'un des deux pics est peu intense ($\epsilon \sim 500 - 700 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), centré à 265 nm, et correspond à la bande 1L_b tandis que le maximum de l'autre pic (non visible dans cette étude) est situé à des longueurs d'ondes inférieures à 240 nm et correspond à la bande 1L_a . Le remplacement des groupements $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ dans la molécule d'alachlore par les groupements $-\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_3$ respectivement dans la molécule de métolachlore conduit à un faible déplacement bathochrome : le spectre du métolachlore semble être déplacé vers les longueurs d'onde plus élevées par rapport à celui de l'alachlore. L'absorption de l'alachlore et du métolachlore au dessus de 290 et 305 nm respectivement peut être considérée comme négligeable puisque $\epsilon \leq 5 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ comme on peut le vérifier dans le tableau 1 en Annexe.

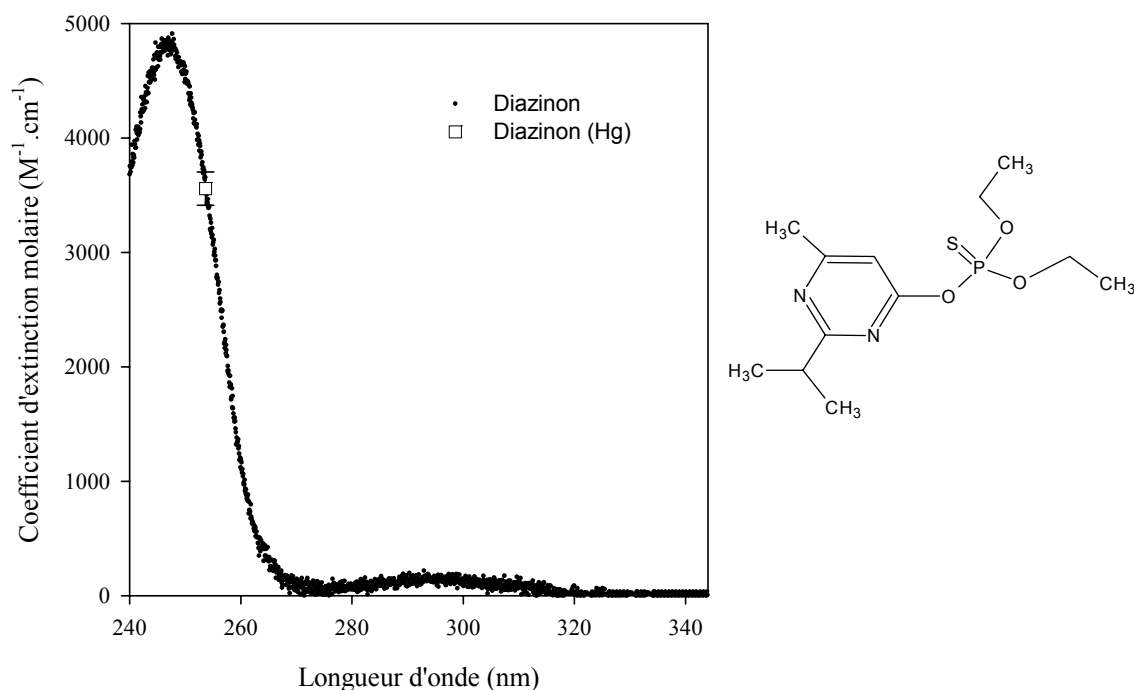


Figure IV.12 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi-développée du diazinon.

Le diazinon absorbe près de 5 fois plus que l'alachlore et le métolachlore à 260 nm (figure IV.12). On peut distinguer deux pics sur son spectre UV dont les maxima sont situés à 245 ($\epsilon \sim 4800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 295 nm ($\epsilon \sim 150 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Son spectre UV est similaire à celui obtenu pour la 1,3-diazine [NIST, 2003], dont le diazinon est un dérivé. Les différents groupements greffés sur la molécule de diazine pour obtenir le diazinon ont pour effet de déplacer le spectre d'absorption de près de 15 nm vers les longueurs d'onde plus élevées.

Le dichlorvos absorbe quant à lui très peu dans le domaine des longueurs d'ondes considérés (figure IV.13) en comparaison avec les molécules citées plus haut. Il ne possède ni cycle aromatique ni cycle diazoté. Les alcènes absorbent à des longueurs d'ondes $\lambda < 200$ nm ce qui correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Mais la présence d'atomes de chlore et d'oxygène associés aux atomes de carbones de la double liaison crée un important déplacement bathochromique de près de 50 nm en comparaison avec le spectre de l'éthylène [NIST, 2003] : les paires d'électrons libres sur les atomes de chlore et d'oxygène sont conjugués avec la double liaison $>\text{C}=\text{C}<$ dans la molécule de dichlorvos. Son spectre UV ne présente qu'un seul pic centré sur 242 nm ($\epsilon \sim 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le coefficient d'absorption molaire est inférieur à $1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour des longueurs d'onde supérieures à 265 nm.

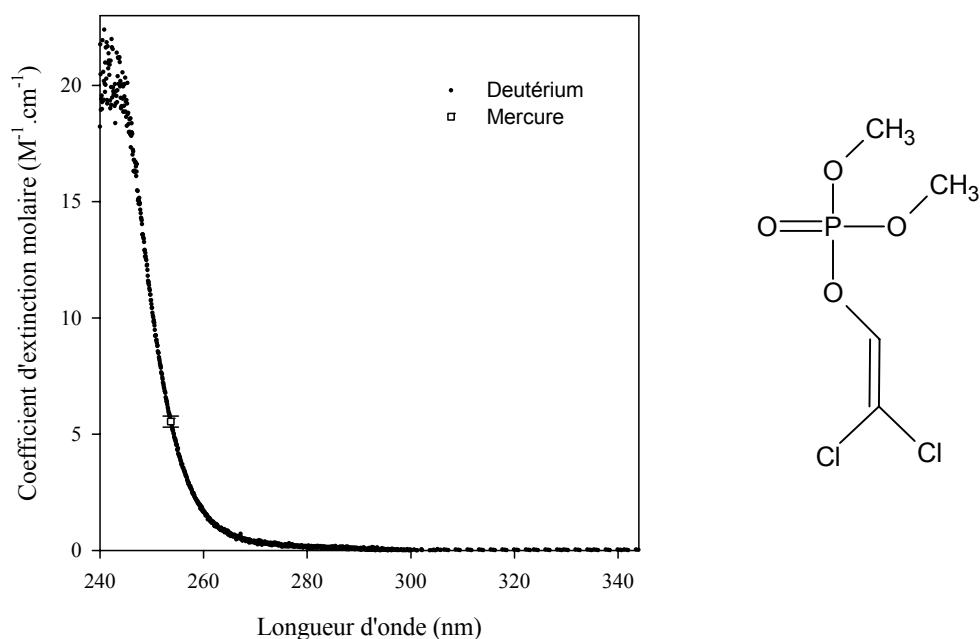


Figure IV.13 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du dichlorvos.

Le spectre UV de la fenpropidine (figure IV.14) présente un pic et un épaulement dont les maxima sont situés à 265 nm ($\epsilon \sim 335$ M⁻¹.cm⁻¹) et à 310 nm ($\epsilon \sim 90$ M⁻¹.cm⁻¹). Son spectre UV est proche de celui obtenu pour le tert-butylbenzène [NIST, 2003] (maxima à 260 nm), dont la fenpropidine est un dérivé. Le groupement greffé sur la molécule de tert-butylbenzène pour obtenir la fenpropidine produit un déplacement bathochromique de 5 nm. Le pic centré à 265 nm correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique des composés aromatiques.

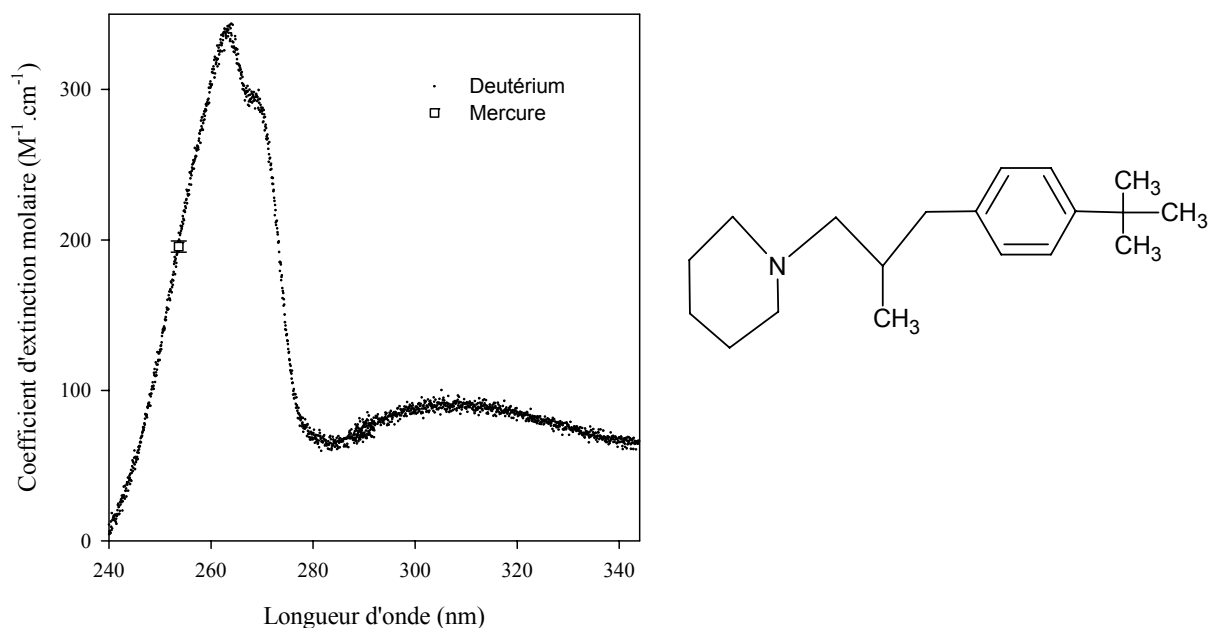


Figure IV.14 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée de la fenpropidine.

Le 2,4-D est constitué d'un cycle aromatique sur lequel sont greffés deux atomes de chlore et un groupement $-O-CH_2-COOH$: le cycle aromatique est conjugué avec les paires d'électrons libres des atomes de chlore et d'oxygène. On observe ainsi en figure IV.15 un pic dont le maximum est situé à 285 nm ($\epsilon \sim 690 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Il est décalé de 20 nm par rapport au pic correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique des composés aromatiques dû au déplacement bathochromique induit par les conjugaisons du cycle aromatique avec les atomes de chlore et d'oxygène.

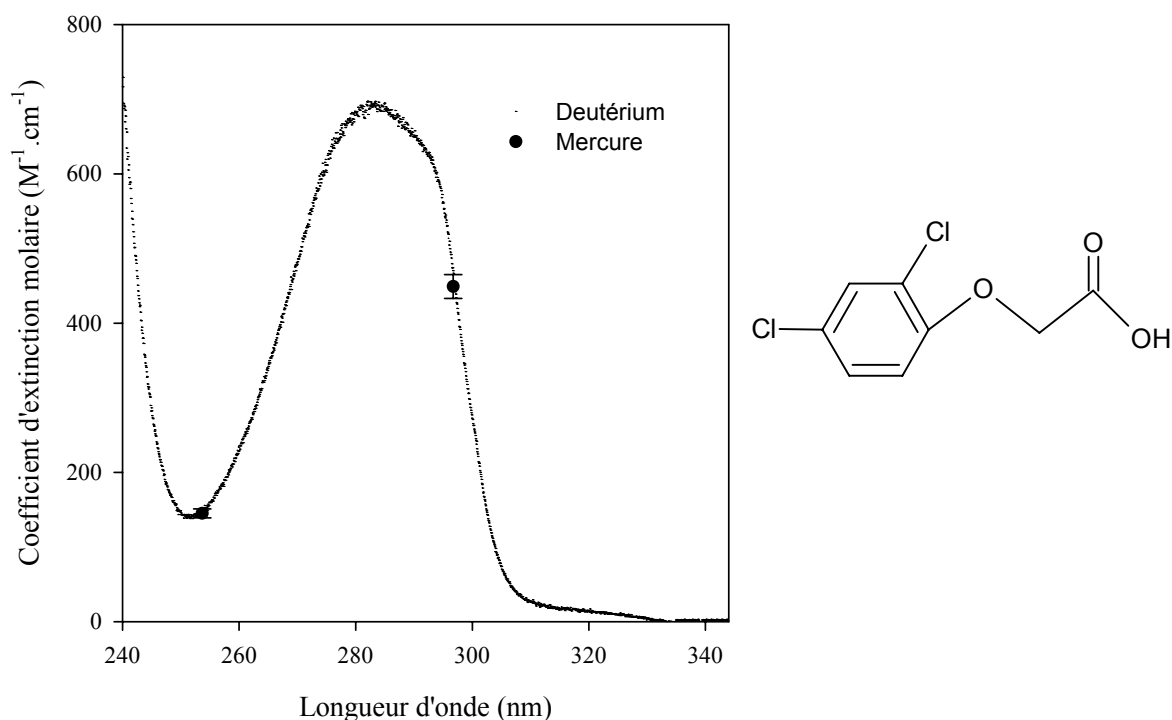


Figure IV.15: Spectre UV-visible dans l'eau à $298 \pm 2 \text{ K}$ et formule chimique semi développée du 2,4-D.

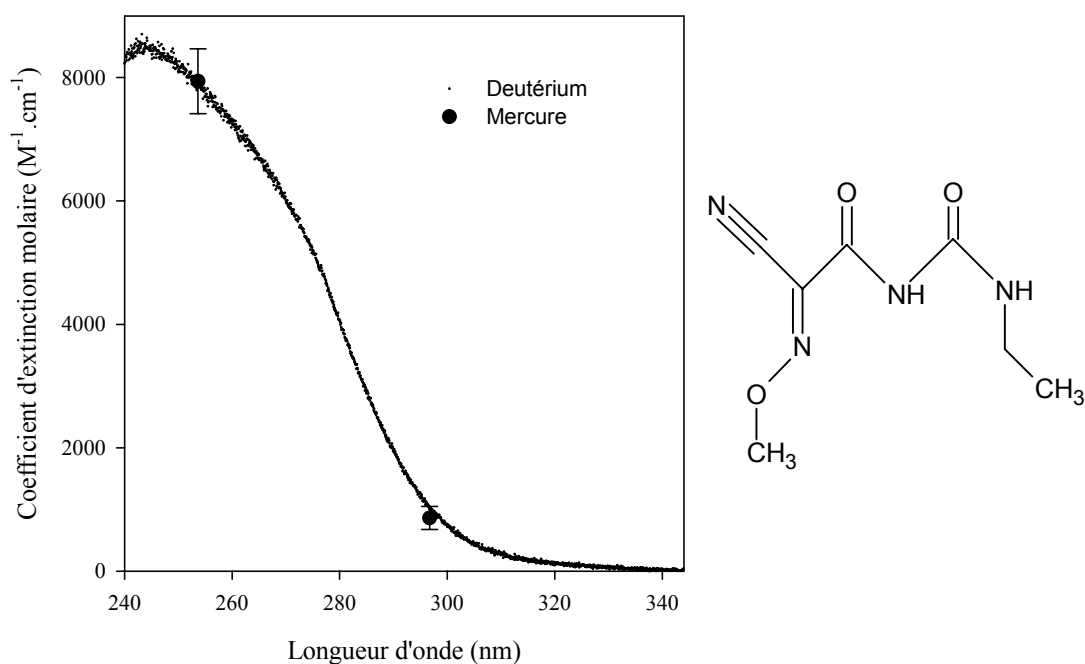
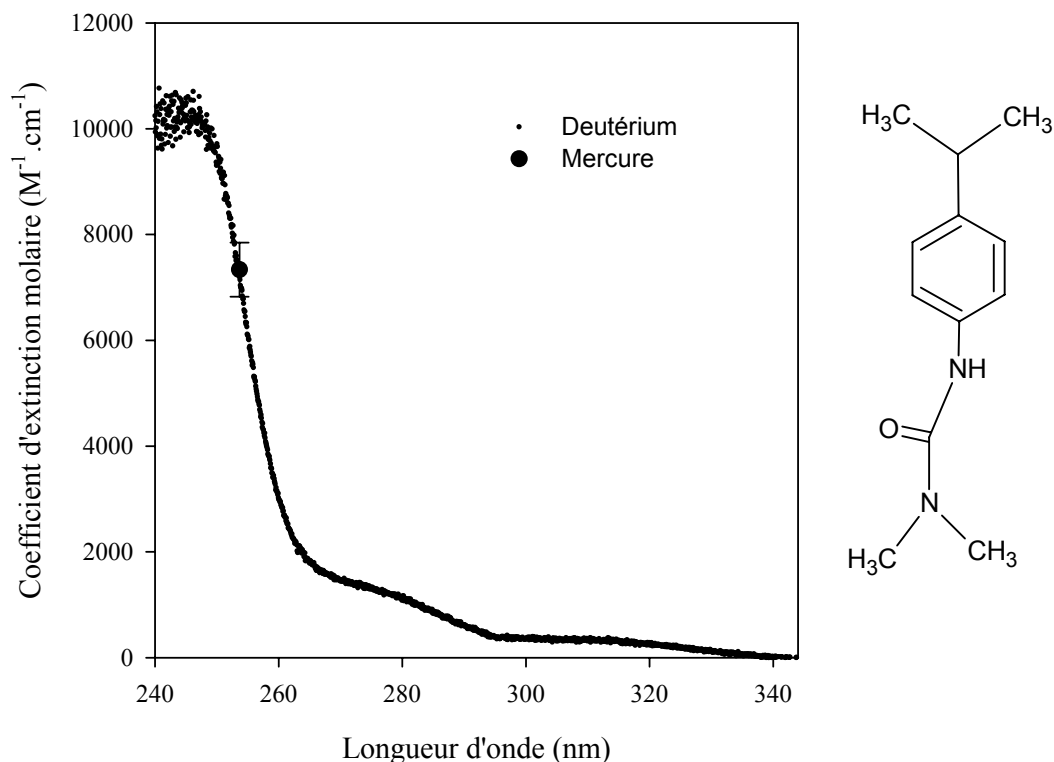


Figure IV.16: Spectre UV-visible dans l'eau à $298 \pm 2 \text{ K}$ et formule chimique semi développée du cymoxanil.

Le cymoxanil ne possède ni cycle aromatique, ni cycle azoté, mais présente une absorption importante vers 245 nm ($\epsilon \sim 8500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (figure IV.16). Le cymoxanil est une molécule fortement conjuguée : la triple liaison azote-carbone est conjuguée à la double liaison $>\text{C}=\text{N}<$, conjuguée à la double liaison $>\text{C}=\text{O}<$, elle-même conjuguée avec la paire d'électrons libres de l'atome d'azote de la liaison $-\text{NH}-$, à nouveau conjuguée au groupement carbonyle $>\text{C}=\text{O}<$ puis à la paire d'électrons libres de l'azote.



L'isoproturon présente une absorption importante vers 245 nm ($\epsilon \sim 10250 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), comme on peut le voir en figure IV.17. Cette molécule est fortement conjuguée : le cycle aromatique est conjugué avec la paire d'électrons libres de l'atome d'azote de la liaison $-\text{NH}-$, lui-même conjugué au groupement carbonyle $>\text{C}=\text{O}<$ puis à la paire d'électrons libres de l'azote. On peut également distinguer sur la figure IV.17 un épaulement vers 280 nm ($\epsilon \sim 1120 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

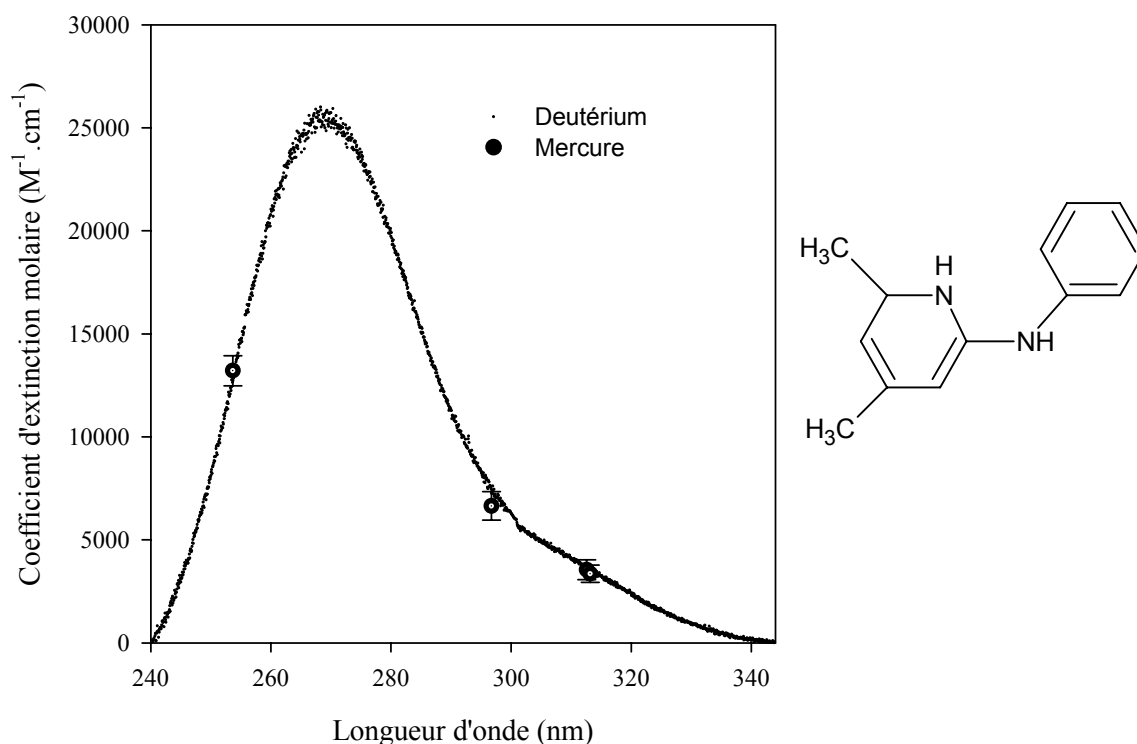


Figure IV.18 : Spectre UV-visible dans l'eau à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du pyriméthanol.

Le pyriméthanol est le composé qui présente la plus forte absorption de tous les composés étudiés (figure IV.18). Son spectre présente un pic large dont le maximum est situé à 270 nm ($\epsilon \sim 25400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et ressemble au spectre de la 2-amino pyridine [NIST, 2003] dont le pyriméthanol est un dérivé.

Pour tous les composés étudiés, les incertitudes sur les valeurs de ϵ entre 240 et 320 nm sont estimées à moins de 20%. Les valeurs absolues des coefficients molaires d'absorption sont reportées dans les tableaux 1 et 2 en annexe avec un intervalle de 2 nm sur la gamme 240-290 nm et un intervalle de 5 nm sur la gamme 290 - 344 nm.

3 Comparaison avec la littérature

A notre connaissance, nous présentons les premiers spectres et les premières valeurs de ϵ en phase aqueuse pour le 2,4-D, le cymoxanil, le diazinon, le dichlorvos, la fenpropidine, le métolachlore et le pyriméthanol. C'est pourquoi la comparaison de nos spectres et de nos valeurs de ϵ avec la littérature est limitée.

Pour l'isoprotruron, notre spectre UV est en bon accord avec celui de Millet et al. (1998) qui a été enregistré sur le domaine de longueur d'onde allant de 200 à 290 nm. Pour l'alachlore, nos valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par Wong et Chu (2003). Ils obtiennent $\epsilon_{254\text{nm}} = 428,0$ et $\epsilon_{300\text{nm}} = 3,0 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, alors que nos valeurs sont

respectivement de 467 et $2,0 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. D'après Kochany et Maguire (1994), la valeur de ϵ pour le métolachlore est inférieure à $750 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ entre 290 et 330 nm, ce qui correspond à nos mesures puisque nous avons trouvé que le coefficient d'absorption molaire varie de 24 à $0 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans ce domaine. Une étude récente sur le diazinon [Shemer et Linden, sous presse] a enregistré un spectre UV entre 200 et 350 nm. Leur détermination de $\epsilon \sim 4100 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 245 nm est en très bon accord avec la notre ($\epsilon \sim 4800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Notre dispositif, avec un trajet optique de 105 cm, permet de mesurer l'absorbance de composés très faiblement solubles dans l'eau comme les pesticides, ce que ne permettent pas les dispositifs traditionnels qui possèdent le plus souvent un trajet optique de 1 cm. Ceci pourrait expliquer le peu de littérature sur ce sujet, malgré l'importance évidente de ces données.

B Photolyse

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la capacité d'un composé à se photodissocier dans l'eau sous l'effet du rayonnement solaire dépend de son coefficient d'absorption molaire mais aussi du rendement quantique aux longueurs d'onde d'intérêt atmosphérique, à savoir entre 290 et 350 nm. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence que certains produits phytosanitaires absorbaient plus que d'autres. Cette seconde partie vise maintenant à vérifier que les pesticides qui présentent une absorption importante dans le domaine des irradiations solaires sont effectivement photolysés et qu'à l'inverse, ceux qui absorbent peu, ne sont pas dégradés sous irradiation. Ceci revient à déterminer qualitativement si les photons absorbés permettent ou non de dissocier la molécule.

1 Conditions expérimentales

Afin de simuler les conditions naturelles, nous avons utilisé une lampe Xénon pour irradier la cuve précédemment utilisée pour les déterminations de ϵ . Celle-ci contenait une solution diluée à des concentrations initiales variant entre 0,2 et $63,7 \text{ mg.L}^{-1}$ selon les composés. Les prélèvements réalisés au cours de l'expérience ont été analysés *a posteriori* par HPLC couplée à la détection UV. Toutes les molécules choisies absorbent plus ou moins dans l'UV et possèdent de ce fait des sensibilités très différentes en HPLC/UV ce qui nous a parfois obligé à utiliser des concentrations élevées comme pour l'acétophénone et le phénol. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante, à savoir $298 \pm 2 \text{ K}$.

Les composés étudiés, dont les formules semi-développées sont rappelées dans le tableau IV.2, sont le 2,4-D, l'acétophénone, l'alachlore, la fenpropidine, l'isoproturon, le métolachlore, le phénol et le pyriméthanil. L'acétophénone et le phénol sont pris comme composés de référence. La durée de chaque expérience variait entre 1 et 5 heures en fonction du composé. Les solutions aqueuses des composés étudiés ont été faites avec de l'eau ultra pure (Milli-Q; 18,2 mΩ.cm). Les concentrations initiales et finales des composés, leur consommation en fin d'expérience ainsi que la durée de celles-ci sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales pour les différents composés étudiés.

Composé	Concentrations initiales et finales (mg.L ⁻¹)	Consommation (%)	Durée de l'expérience (min)
2,4-D	21,7 - 20,8	4	140
Acétophénone	42,9 - 42,3	1	201
Alachlore	10,0 - 6,6	34	140
Fenpropidine	3,03 - 2,97	2	136
Isoproturon	1,60 - 1,51	6	168
Métolachlore	10,1 - 6,85	32	50
	6,50 - 3,94	39	110
	1,47 - 0,97	34	50
Phénol	63,7 - 62,8	1	291
Pyriméthanil	0,268 - 0,265	1	140

2 Résultats

Les figures IV.19 et IV.20 fournies à titre d'exemples présentent l'évolution de la concentration des pesticides étudiés, dans la cuve irradiée par une lampe Xénon. On peut voir que l'isoproturon, ou de manière plus prononcée, l'alachlore, sont photodissociés au cours du temps, tandis que les concentrations de pyriméthanil et de fenpropidine restent quasi-constantes durant l'expérience.

La constante de photolyse J des pesticides est obtenue en traçant $\ln([composé]_0/[composé]_t)$ en fonction du temps, formule dans laquelle $[composé]_0$ et $[composé]_t$ représentent les concentrations du composé respectivement au temps zéro et au temps t (voir figure IV.21). Pour toutes ces expériences, nous nous sommes placés dans des milieux dilués, où les cinétiques de photolyse sont typiquement du premier ordre. Lorsque les solutions sont très concentrées, on peut alors avoir des cinétiques d'ordre zéro.

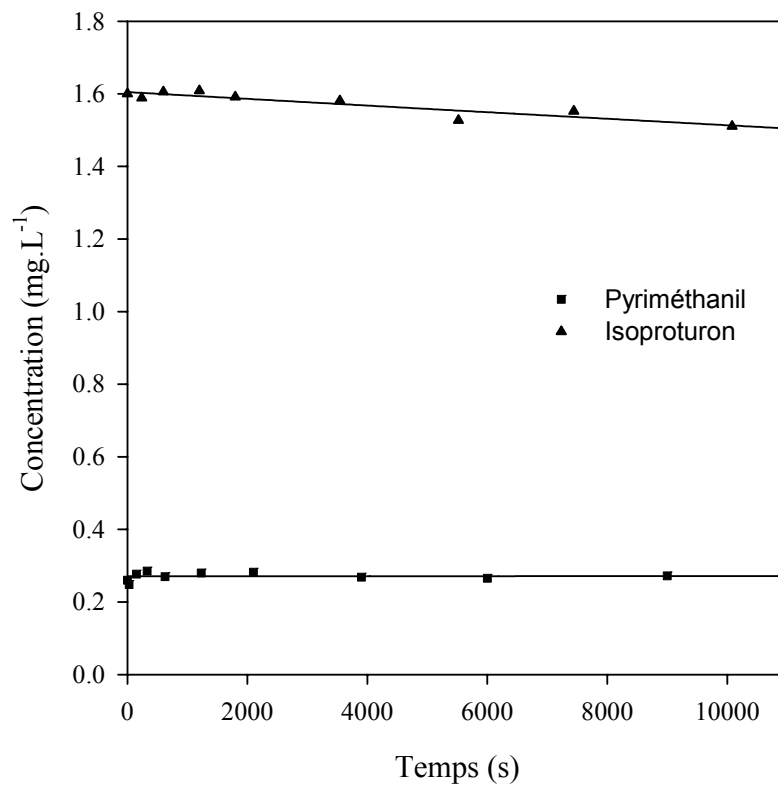


Figure IV.19 : Évolution de concentration de l'isoproturon et du pyriméthanil en fonction du temps sous irradiation de la lampe Xénon.

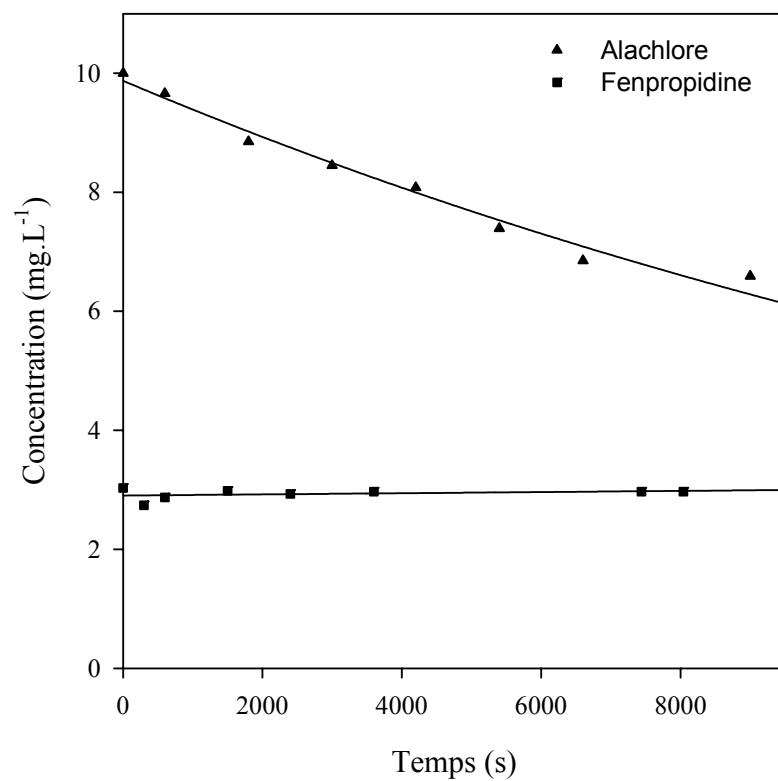


Figure IV.20 : Évolution de la concentration de l'alachlore et de la fenpropidine en fonction du temps sous irradiation de la lampe Xénon.

La pente de la droite obtenue est alors la constante de photolyse du composé dans nos conditions expérimentales. Les valeurs de constante de photolyse obtenues pour les différents composés étudiés sont données dans le tableau IV.2. Les erreurs données dans ce tableau sont calculées à 2σ sur la pente de la droite de régression auxquels sont ajoutés 5% d'erreur du fait des erreurs sur les concentrations au temps t et au temps zéro.

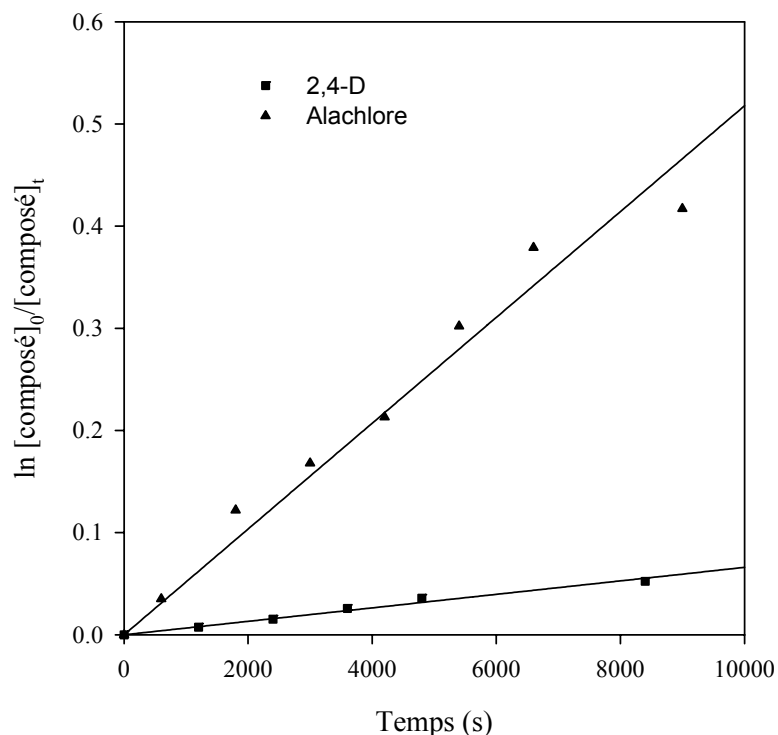
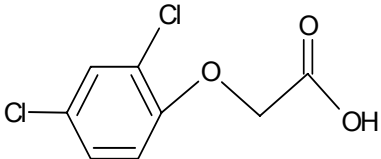
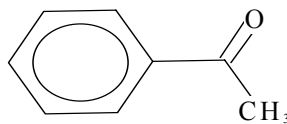
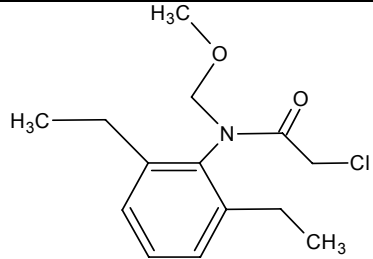
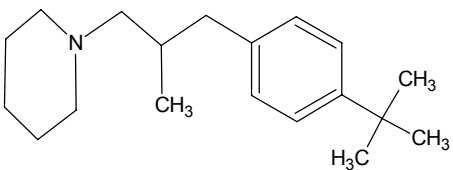
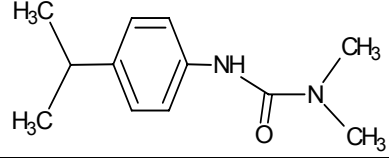
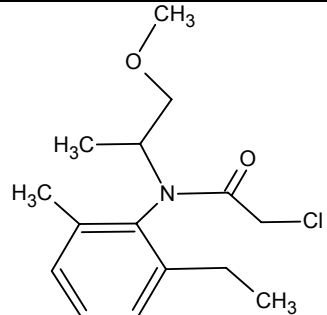
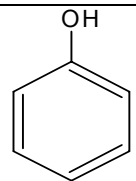
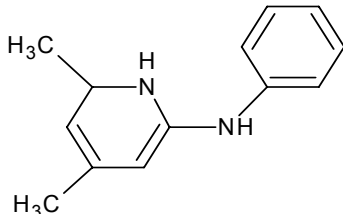


Figure IV.21 : Tracé de $\ln ([\text{composé}]_0/[\text{composé}]_t)$ en fonction du temps pour le 2,4-D et l'alachlore.

De manière qualitative, on peut classer les composés étudiés en deux catégories. Pour certains composés, la consommation observée était extrêmement faible. Dans ces cas là, nous n'avons pas donné une valeur de constante de photolyse mais simplement une limite supérieure. Cela signifie que dans nos conditions expérimentales la photolyse en phase aqueuse est un processus mineur pour ces composés. C'est le cas pour l'acétophénone, la fenpropidine, le phénol et le pyriméthanol. Le phénol et l'acétophénone ont servi de composés de références par rapport aux pesticides. Ces deux composés ont été choisis car leur concentration peut être aisément suivie en HPLC-UV/Vis. Le phénol est une espèce qui ne doit pas se photolyser dans le domaine de longueur d'onde d'irradiation de la lampe Xénon, entre 280 et 340 nm tandis que l'acétophénone (qui est une cétone) pourrait se photolyser dans le domaine, en raison de la présence d'une fonction carbonyle dans sa structure. L'absence de disparition du phénol nous permet de penser que notre système et notamment les impuretés qui pourraient être présentes dans l'eau ne génèrent pas d'espèces radicalaires. Pour les composés qui ne se photodissocient pas en environ 2h dans l'eau, on pourrait envisager des expériences avec des temps d'irradiation beaucoup plus longs (de l'ordre d'une dizaine d'heures).

Tableau IV.2 : Constantes de photolyse obtenues sous irradiation par une lampe Xénon pour les différents composés étudiés.

Composé	Formule semi développée	J (s ⁻¹)
2,4-D		$(6,9 \pm 1,4) \times 10^{-6}$
Acétophénone		$< 1,0 \times 10^{-6}$
Alachlore		$(5,2 \pm 0,7) \times 10^{-5}$
Fenpropidine		$< 2,9 \times 10^{-6}$
Isoproturon		$(5,5 \pm 1,6) \times 10^{-6}$
Métolachlore		$(14,0 \pm 2,0) \times 10^{-5}$ $(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-5}$ $(15,2 \pm 2,5) \times 10^{-5}$
Phénol		$< 7,8 \times 10^{-7}$
Pyriméthanyl		$< 1,7 \times 10^{-6}$

Au vu de ces observations, on peut conclure que les 4 composés (le 2,4-D, l'alachlore, l'isoproturon et le métolachlore) pour lesquels on observe une décroissance de la concentration, possèdent une constante de photolyse plus élevée que celle de l'acétophénone et du phénol. On observe que l'alachlore et le métolachlore qui sont tous deux de la famille des organochlorés possèdent les constantes de photolyse les plus élevées qui sont respectivement égales à $5,2 \times 10^{-5}$ et à $1,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ces deux composés ont des formules chimiques relativement similaires ce qui explique que tous deux se photo-dissocient à des vitesses semblables. On peut noter que les trois mesures obtenues pour le métolachlore diffèrent : les deux mesures avec des valeurs proches ont été effectuées à un jour d'intervalle, tandis que la mesure plus faible a été effectuée un mois avant.

Ces expériences de photolyse constituent la première étape préalable à l'étude de l'oxydation de ces composés par les radicaux OH. Lors d'une expérience d'oxydation en phase aqueuse initiée par les radicaux OH où le temps d'expérience sera a priori inférieur à une heure dans nos conditions expérimentales, il est en effet indispensable de connaître la contribution de la photolyse directe sur la consommation du pesticide et de pouvoir effectuer les corrections adéquates si c'est nécessaire. D'après nos résultats, on pourra considérer que la photolyse sera négligeable dans nos conditions d'irradiation, excepté pour l'alachlore et le métolachlore, en comparaison avec une réaction d'oxydation initiée par les radicaux OH.

3 Comparaison avec la littérature

• Le phénol et l'acétophénone

Les photolyses du phénol et de l'acétophénone ont été mesurées pour servir de références par rapport aux pesticides. Cependant, ces deux composés ne se photolysent pas dans les conditions de nos expériences et ne servent donc qu'à titre qualitatif. La photolyse directe du phénol dans des conditions environnementales dans l'eau est minime [Alnaizy et Akgerman, 2000; Chun et al., 2000], comme le corroborent nos résultats expérimentaux. La photolyse directe du phénol devient très importante avec des irradiations <250 nm, d'après Chun et al. (2000). La photolyse des cétones en phase gazeuse est un processus lent en général dans l'atmosphère [Stockwell et al., 1997].

• La fenpropidine et le pyriméthanil

D'après Tomlin (1997), la fenpropidine est stable sous irradiations UV en solution aqueuse. Pour le pyriméthanil, une étude pour son homologation dans l'Etat de New-York

montre qu'il est stable vis à vis de la photolyse en phase aqueuse [PMEP, 2005]. Cela concorde avec nos résultats puisque nous n'avons pas observé de photolyse ni pour la fenpropidine, ni pour le pyriméthanil pendant les durées des expériences.

• L'alachlore

La photolyse directe de l'alachlore a été réalisée précédemment par plusieurs auteurs [Penuela et Barcelo, 1996; Chiron et al., 1995; Wong et Chu, 2003]. Penuela et Barcelo (1996) ont réalisé leurs expériences avec des solutions diluées d'alachlore ($30\text{-}60 \mu\text{g.L}^{-1}$) en utilisant un photoréacteur à arc xénon [Chiron et al., 1995]. Ils obtiennent un temps de demi-vie pour l'alachlore de 40,8 min et une constante de photolyse de $0,0170 \text{ min}^{-1}$ ($2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Chiron et al. (1995), avec le même appareillage, obtenait $J = 0,0179 \text{ min}^{-1}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

La constante de photolyse et le temps de demi vie ont été calculés comme suit :

$$C_t = C_0 e^{-Jt} \text{ et } t_{1/2} = \frac{0,693}{J}$$

où C_t représente la concentration au temps t , C_0 la concentration initiale, $t_{1/2}$ le temps de demi vie (min) et J , la constante de photolyse (min^{-1}).

Wong et Chu (2003) ont mesuré expérimentalement les constantes de photolyse de l'alachlore à trois longueurs d'onde différentes. Ils obtiennent les valeurs expérimentales de J suivantes (en min^{-1}) : $J_{254\text{nm}} = 0,088$, $J_{300\text{nm}} = 0,012$ et $J_{350\text{nm}} = 0,005$.

Avec nos résultats expérimentaux pour l'alachlore, nous obtenons : $t_{1/2} = 239 \text{ min}$ et $J = 0,0029 \text{ min}^{-1}$, soit des valeurs six fois plus faibles pour J que Penuela et Barcelo (1996) et Chiron et al. (1995). Quelle que soit la longueur d'onde, nos valeurs pour J sont plus faibles que celles de Wong et Chu (2003), ce qui peut provenir de conditions expérimentales différentes.

Tomlin (1997) est en désaccord avec nos résultats expérimentaux pour l'alachlore ainsi qu'avec les auteurs précédemment cités puisque d'après lui, l'alachlore est stable par rapport à la lumière ultraviolette.

• Le métolachlore

Le métolachlore possède une structure chimique très voisine de celle de l'alachlore, et nous trouvons des temps de demi-vie pour le métolachlore entre 79 et 156 min qui sont proches de ceux obtenus pour l'alachlore. Dans la littérature, certains temps de demi-vie expérimentaux obtenus pour le métolachlore par plusieurs auteurs sont beaucoup plus longs. Ainsi, pour Wilson et Mabury (2000), le temps de demi-vie du métolachlore dans de l'eau distillée serait de près de 74 heures. Il chute à 9 heures dans de l'eau représentative de l'eau des champs. Ces résultats concordent avec ceux de Dimou et al. (2005), qui trouvent

un temps de demi-vie par photolyse directe, sous irradiation solaire, de 193 heures, et sous irradiation solaire simulée de 87 heures. Ainsi, le mode d'irradiation influe énormément sur les temps de demi-vie. Connaître précisément l'intensité d'irradiation du soleil ou de la lampe utilisée permettrait de s'affranchir de ce problème.

Nos résultats expérimentaux ($79 \text{ min} < t_{1/2} < 156 \text{ min}$) concordent avec ceux de Kochany et Maguire (1994), qui trouvent un temps de demi-vie expérimental de $88 (\pm 9) \text{ min}$ à $\text{pH} = 4$, pH de nos solutions et avec ceux de Mathew et Kahn (1996), qui trouvent un temps de demi-vie de 89 min. Kochany et Maguire (1994) ont, grâce aux mesures de laboratoire, estimés les temps de demi-vie du métolachlore dans les eaux de surface à 22 jours en été à une latitude de 40°N et 205 jours en hiver. Ils tiennent compte du flux actinique solaire, de la durée d'ensoleillement et de la composition des eaux de surface. Certains auteurs montrent que les temps de demi-vie du métolachlore sont rallongés dans les eaux naturelles, des lacs en l'occurrence [Kochany et Maguire, 1994; Dimou et al., 2005], d'autres qu'ils sont raccourcis [Wilson et Mabury, 2000]. La encore, les conditions expérimentales, variables selon les expériences réalisées par les différents auteurs, influent considérablement sur les temps de demi-vie obtenus.

Ainsi, dans la littérature, les temps de demi-vie du métolachlore sont très variables et couvrent plusieurs échelles de temps : de 1 heure à plus de 200 jours. Il semble difficile de dépasser l'aspect qualitatif du problème. Le métolachlore se photolyse certes dans l'environnement mais il est difficile d'estimer à quelle vitesse.

• Le 2,4-D

Pour le 2,4-D, plusieurs études ont été réalisées sur sa photolyse directe en phase aqueuse [Aly et Faust, 1964; Crosby et Wong, 1973; Zepp et al., 1975; Alfano et al., 2001]. D'après Aly et Faust (1964), la lumière solaire ne devrait pas décomposer le 2,4-D dans le milieu naturel. En effet, d'après leurs expériences, le 2,4-D ne se décompose que faiblement sous une irradiation avec une lampe au mercure qui émet dans des domaines de longueur d'onde plus énergétiques que la lumière solaire ($< 280 \text{ nm}$). Ces expériences concordent avec nos résultats expérimentaux pour le 2,4-D où l'on n'observe qu'une faible consommation (4%) du composé en plus de 2 heures (voir tableau IV.1). Ils concordent aussi avec les résultats de Zepp et al. (1975) qui affirme que s'il y a photolyse du 2,4-D dans l'eau, elle est faible. D'autres mesures expérimentales de laboratoire conduites par Alfano et al. (2001) et Crosby et Wong (1973) s'accordent sur des consommations de 2,4-D de 20% en 2h. La encore, ces différences entre Alfano et al. (2001), Crosby et Wong (1973) avec nos résultats, ceux de Aly et Faust (1964) et Zepp et al. (1975) peuvent provenir des différentes irradiations UV utilisées.

• L'isoproturon

D'après Tomlin (1997), l'isoproturon est très stable par rapport à la lumière. Cependant, nos résultats montrent une faible photolyse de l'isoproturon. Une autre étude montre que l'isoproturon se photolyserait dans l'eau [Mansour et al., 1997].

4 Conclusion

La connaissance des spectres d'absorption dans le proche UV des pesticides est importante pour connaître leur devenir vis à vis de la photolyse dans l'environnement et en particulier dans l'atmosphère. Le développement d'un nouveau dispositif expérimental au laboratoire nous a permis d'une part de déterminer les spectres UV de 9 pesticides et d'autre part, de réaliser des expériences préliminaires visant à déterminer les constantes de photolyse sous irradiation solaire simulée. Ainsi nous avons vu que la fenpropidine et le pyriméthanil, qui ont des fractions dissoutes en phase aqueuse importantes (> 68%), ne se photolysent pas à priori dans l'atmosphère. D'autres composés, comme l'alachlore et le métolachlore, que l'on retrouve fréquemment dans les échantillons naturels d'eau de pluie [Sauret, 2000 ; Scheyer, 2005], se photolysent rapidement.

Ainsi, l'alachlore et le métolachlore, et dans une moindre mesure le 2,4-D et l'isoproturon pourraient être photodissociés dans l'environnement que ce soit dans les eaux de surface ou dans les gouttelettes d'eau des nuages. Pour ces composés, il faudra tenir compte de la photolyse lors d'expériences d'oxydation en phase aqueuse par les radicaux OH.

Il reste cependant extrêmement difficile de déterminer précisément le temps de demi vie d'un composé dans l'atmosphère par rapport à la photolyse directe, celui-ci dépendant énormément des conditions expérimentales, comme le montrent les résultats obtenus pour le métolachlore. Il est également difficile de reproduire en laboratoire les conditions naturelles d'irradiation et de milieu.

Bibliographie – Chapitre 4

Alfano, O.M., Brandi, R.J., Cassano, R.E. **2001**. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, 82, 209-218.

Alnaizy, R. et Akgerman, A. **2000**. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244.

Aly, O.M. et Faust, S.D. **1964**. Studies on the Fate of 2,4-D and Ester Derivatives in Natural Surface Waters. *Agricultural and Food Chemistry*, 12, 541-546.

Bayliss, N. S . et McRae, E. G. **1954**. Solvent effects in organic spectra: dipole forces and the Franck-Condon principle. *Journal of Physical Chemistry*, 58, 1006.

Chiron, S., Abian, J., Ferrer, M., Sanchez-Baeza, F., Messegeur, A., Barcelo, D. **1995**. Comparative photodegradation rates of alachlor and bentazone in natural water and determination of breakdown products. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 1287-1298.

Chun, H., Yizhong, W., Hongxiao, T. **2000**. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere*, 41, 1205-1209.

Crosby, D.G. et Wong, A.S. **1973**. Photodecomposition of 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid (2,4,5-T) in Water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 21, 1052-1054.

Dimou, A.D., Sakkas, V.A., Albanis, T.A. **2005**. Metolachlor Photodegradation Study in Aqueous Media under Natural and Simulated Solar Irradiation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 694-701.

Dudik, J. M.; Johnson, C. R.; Asher, S.A. **1985**. UV Resonance Raman studies of acetone, acetamide, and n-methylacetamide. Models for the peptide bond. *Journal of Physical Chemistry*, 89, 3805-3814.

Gautier, C., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2003**. Henry's law constants measurements of alachlor and dichlorvos between 283 and 298 K. *Atmospheric Environment*, 37, 2347-2353.

Kochany, J. et Maguire, J. **1994**. Sunlight Photodegradation of Metolachlor in Water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 406-412.

Mansour, M., Feicht, E.A., Behechti, A., Scheunert, I. **1997**. Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. *Chemosphere*, 35, 39-50.

Mathew, R. et Khan, S.U. **1996**. Photodegradation of Metolachlor in Water in the Presence of Soil Mineral and Organic Constituents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 3996-4000.

Millet M., Palm W.U., Zetzsch C. **1998**. Investigation of the photochemistry of urea herbicides (chlorotoluron and isoproturon) and quantum yields using polychromatic irradiation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 258.

NIST, *NIST Standard Reference Database Number 69 (2003)*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Penuela, G.A. et Barcelo, D. **1996**. Comparative degradation kinetics of alachlor in water by photocatalysis with FeC13, TiO 2 and photolysis, studied by solidphase disk extraction followed by gas chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*, 754, 187-195.

PMEP. **2005**. Pesticide Management Education Program. Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, Contained in the Pesticide Product Scala Brand SC Fungicide. <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/fung-nemat/febuconazole-sulfur/pyrimethanil/>

Sauret N. **2002**. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques : incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Scheyer, A. **2005**. 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 doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Shemer, H. et Linden, K.G. **sous presse**. Degradation and byproduct formation of diazinon in water during UV and UV/H2O2 treatment. *Journal of Hazardous Materials*.

Stefan, M. I.; Hoy, A. R.; Bolton, J. R. **1996**. Kinetics and Mechanism of the Degradation and Mineralization of Acetone in Dilute Aqueous Solution Sensitized by the UV Photolysis of Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*, 30, 2382-2390.

Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M. **1997**. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102, 25,847-25,879.

Tomlin CDS (Ed.), **1997**. *The Pesticide Manual*. British Crop Protection Council (BCPC).

Wilson, R.I. et Mabury, S.A. **2000**. Photodegradation of Metolachlor: Isolation, Identification, and Quantification of Monochloroacetic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 944-950.

Wong, C.C. et Chu, W. **2003**. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO2 and UV sources. *Chemosphere*, 50, 981-987.

Yujing, M. et Mellouki, A. **2000**. The near-UV absorption cross sections for several ketones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 134, 31-36.

Zepp, R.G., Wolfe, N.L., Gordon, J.A., Baughman, G.L. **1975**. Dynamics of 2,4-D Esters in Surface Waters : Hydrolysis, Photolysis, and Vaporization. *Environmental Science and Technology*, 9, 1144-1150.

Chapitre 5

Résultats expérimentaux :

Photooxydation en phase gazeuse

Nous avons montré dans les chapitres précédents que le dichlorvos était majoritairement présent en phase gazeuse au vu de sa constante de Henry (chapitre 3) et de sa pression de vapeur (chapitre 1). Ainsi, ce chapitre sera consacré aux résultats obtenus pour l'étude de l'oxydation photochimique par les radicaux OH du dichlorvos en phase gazeuse dans une chambre de simulation atmosphérique à irradiation naturelle (EUPHORE). Cinq expériences ont été effectuées en collaboration avec le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR Orléans) du 31 mai au 4 juin 2004 à Valence en Espagne.

Tout d'abord, une expérience de photolyse a été réalisée le premier jour. Ensuite, d'une part, la constante de vitesse de réaction OH + dichlorvos a été mesurée par une méthode relative à température ambiante en prenant comme composés de référence le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) et le cyclohexane, et d'autre part, une étude mécanistique a été conduite sur la réaction OH + dichlorvos et ses principaux produits d'oxydation ont été identifiés et quantifiés.

A Photolyse

A notre connaissance, les expériences détaillées dans ce chapitre, qui présentent une étude complète sur l'oxydation en phase gazeuse du dichlorvos par les radicaux OH, constituent une étude pilote. En effet, aucune étude complète sur l'oxydation des pesticides dans l'atmosphère sous irradiation naturelle n'a, à notre connaissance, été menée à ce jour.

Le dispositif utilisé dans ce chapitre a été détaillé dans le chapitre 2. L'expérience de photolyse du dichlorvos constitue l'étape préliminaire à toute détermination de sa constante de vitesse de réaction. En premier lieu, il faut en effet connaître le comportement de ce composé lorsqu'il est exposé aux irradiations solaires pour ainsi déterminer sa constante de photodissociation en phase gazeuse. Ceci est indispensable pour déterminer sa constante de vitesse de réaction avec les radicaux OH, car les deux processus de dégradation peuvent être en compétition lors de l'expérience de cinétique relative.

1 Conditions expérimentales

Une expérience de photolyse a été effectuée avant les études de cinétiques et de mécanismes. On a introduit 193,6 ppbv de dichlorvos et 24,5 ppbv d'hexafluorure de soufre (SF_6) dans la chambre (longitude = $-0,5^\circ$; latitude = $39,5^\circ$) sous les mêmes conditions expérimentales que pour les expériences de cinétiques et de mécanismes afin de vérifier que le dichlorvos ne se photodissociait pas sous l'effet de l'irradiation solaire. Afin de supprimer la réaction entre le dichlorvos et les radicaux Cl qui pourraient être formés par l'éventuelle photolyse du dichlorvos, l'expérience de photolyse a été menée en présence d'un large excès (11,0 ppmv) d'un piègeur de radicaux Cl, à savoir le cyclohexane.

La chambre a été maintenue fermée pendant 90 minutes afin de quantifier l'adsorption possible du dichlorvos sur les parois en teflon, puis la chambre a été ouverte pendant environ 4 heures pour observer une éventuelle photolyse. La concentration de dichlorvos a baissé de près de 30 ppbv en 5 heures et 30 minutes.

Lors de cette expérience, un spectre IR était enregistré toutes les 5 minutes pour obtenir un total d'environ 80 spectres. Le suivi de la concentration d'un composé nécessite 3 opérations : la soustraction du composé au spectre brut initial, la soustraction du spectre obtenu au spectre initial pour obtenir un spectre avec seulement le composé étudié et finalement l'intégration du composé étudié. Lors de l'expérience de photolyse, nous avons suivi les concentrations du dichlorvos et de SF_6 . Nous avons donc effectué un total de 480 soustractions ou intégrations sur les spectres infrarouges de l'expérience de photolyse.

2 Résultats

La perte par dilution, qui est suivie grâce à SF_6 , est égale à $(7,5 \pm 0,4) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ où les erreurs sont données à 2σ . Nos résultats pour l'expérience de photolyse montrent que la concentration en dichlorvos ne décroît pas plus rapidement lorsque la chambre est ouverte comme on peut le voir en figure V.1. Ainsi, la photolyse du dichlorvos, si elle existe, est faible comparée à la dilution et la perte aux parois. En figure V.1, les concentrations de dichlorvos ont été corrigées en tenant compte de la dilution. La perte aux parois du dichlorvos, avant et après l'ouverture de la chambre, correspond à la pente de la figure V.1 et est égale à $(9,3 \pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ où l'erreur correspond à 2σ .

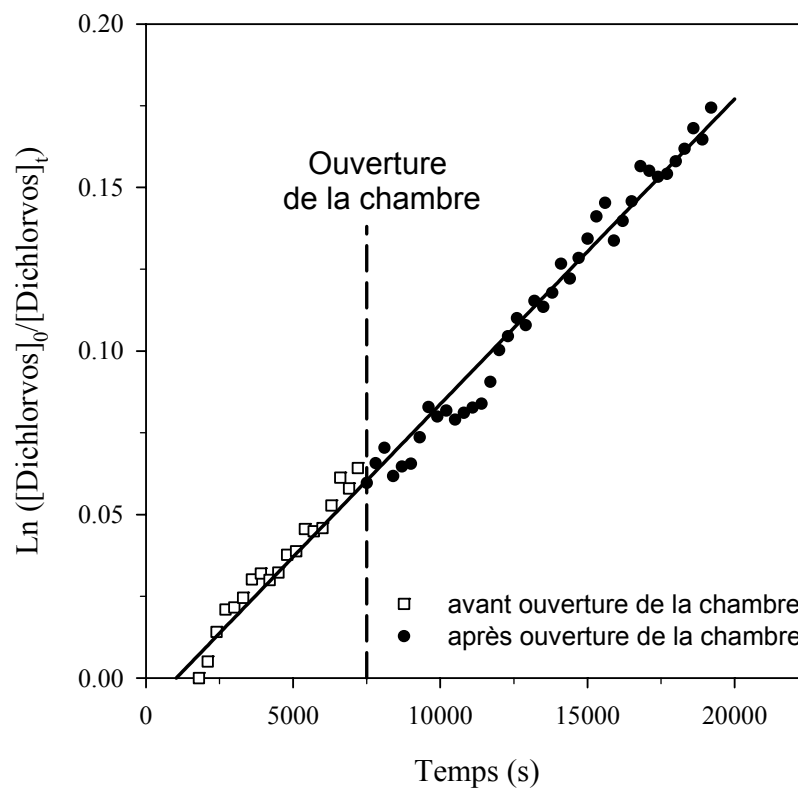


Figure V.1 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction du temps pour l'expérience de photolyse.

Aux vues de nos résultats, on a estimé une valeur supérieure de constante de photolyse du dichlorvos à $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ce qui correspond à la moitié de la perte aux parois. En effet, si le dichlorvos était photolysé à cette vitesse, on observerait une décroissance de sa concentration selon deux pentes distinctes avant et après ouverture de la chambre, ce qui n'a pas été observé.

B Cinétique relative

Le principe de détermination des cinétiques relatives par réaction avec les radicaux OH a été décrit dans le chapitre 2. La détermination de la constante de vitesse de la réaction du dichlorvos avec les radicaux OH en phase gazeuse va nous permettre de calculer sa durée de vie dans l'atmosphère vis-à-vis des radicaux OH.

1 Conditions expérimentales

Pour vérifier la validité de la constante de vitesse mesurée, nous avons introduit deux composés de référence, le TMB et le cyclohexane, et effectué l'expérience de cinétique relative deux fois, les 2 et 4 juin 2004. Le tableau V.1 récapitule les conditions expérimentales des expériences de cinétiques relatives les 2 et 4 juin.

Tableau V.1 : Cinétique relative du dichlorvos : Conditions expérimentales.

Conditions expérimentales ^(a)	02/06/04	04/06/04
[dichlorvos] ₀ (ppbv)	191,5	179,7
[cyclohexane] ₀ (ppbv)	173,3	157,3
[TMB] ₀ (ppbv)	136,3	176,9
O ₃ (ppbv)	0,4-247,9	0,5-250,4
NO (ppbv)	51,7-0	80,3-0,4
Source de OH	NO	NO

^(a) : à l'ouverture de la chambre

Les concentrations initiales de chaque espèce organique allaient de 130 à 190 ppbv. Les deux expériences ont eu lieu avec de faibles concentrations initiales de NO (entre 50 et 80 ppbv) et ont duré approximativement 3 heures au milieu de la journée. Le dichlorvos, le TMB et le cyclohexane ont été quantifiés en utilisant la spectroscopie IRTF.

Lors des deux expériences de cinétique relative, un spectre IR était enregistré toutes les 5 minutes pour obtenir environ 130 spectres sur les deux jours d'expérience. Pour les expériences de cinétique relative, nous avons suivi les concentrations en IRTF du dichlorvos, de SF₆, du TMB et du cyclohexane. Avec 3 manipulations pour chaque composé, on obtient un total de 1560 opérations sur les spectres infrarouge pour les expériences de cinétique relative, soit plus d'un mois d'analyse.

On peut noter la formation d'ozone lors des expériences d'oxydation du dichlorvos. En effet, sous l'irradiation solaire, la réaction d'équilibre entre NO et NO₂ conduit à la formation d'ozone.

2 Résultats

Le TMB et le cyclohexane ont été utilisés pour les deux mesures de cinétiques en tant que références pour la mesure de la constante de vitesse de réaction du dichlorvos avec les radicaux OH, car ils ont des réactivités différentes vis à vis des radicaux OH et Cl. Cela nous a permis de voir s'il y avait des interférences avec la réaction entre les radicaux Cl et le dichlorvos. Ainsi, la constante de vitesse de réaction entre les radicaux Cl et le TMB ($2,42 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [Wang et al., 2005] est proche de celle entre les radicaux Cl et le cyclohexane ($3,08 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [Aschmann et Atkinson, 1995] tandis que la réaction entre les radicaux OH et le TMB ($5,67 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est environ 7 fois plus rapide que celle entre les radicaux OH et le cyclohexane ($6,97 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [Kramp et Paulson, 1998]. Par conséquent, si des radicaux Cl sont formés dans la chambre lors de la réaction entre les radicaux OH et le dichlorvos, la décroissance du cyclohexane sera accélérée.

Les concentrations obtenues pour les différents composés ont été corrigées en tenant compte de la dilution. La concentration de dichlorvos a été de plus corrigée en considérant que le processus de perte aux parois avec une constante de $9,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ était égal à celui déterminé lors de l'expérience de photolyse. Les droites obtenues sur les figures V.2 à V.7 nous permettent de déterminer les valeurs de $k_{\text{Dichlorvos}}/k_{\text{TMB}}$, $k_{\text{Dichlorvos}}/k_{\text{Cyclohexane}}$ et de $k_{\text{Cyclohexane}}/k_{\text{TMB}}$.

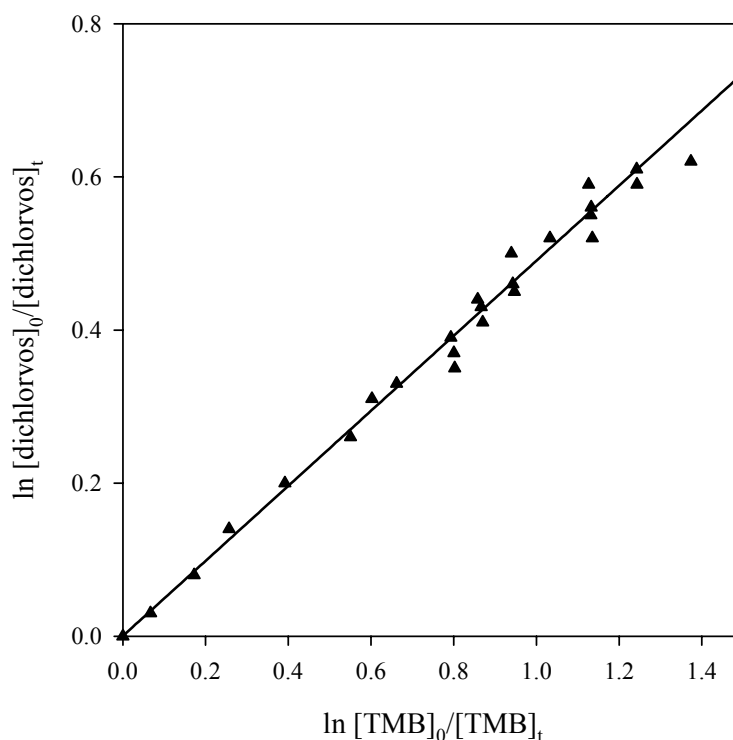


Figure V.2 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction de $\ln([TMB]_0/[TMB]_t)$ pour l'expérience du 2 juin 2004.

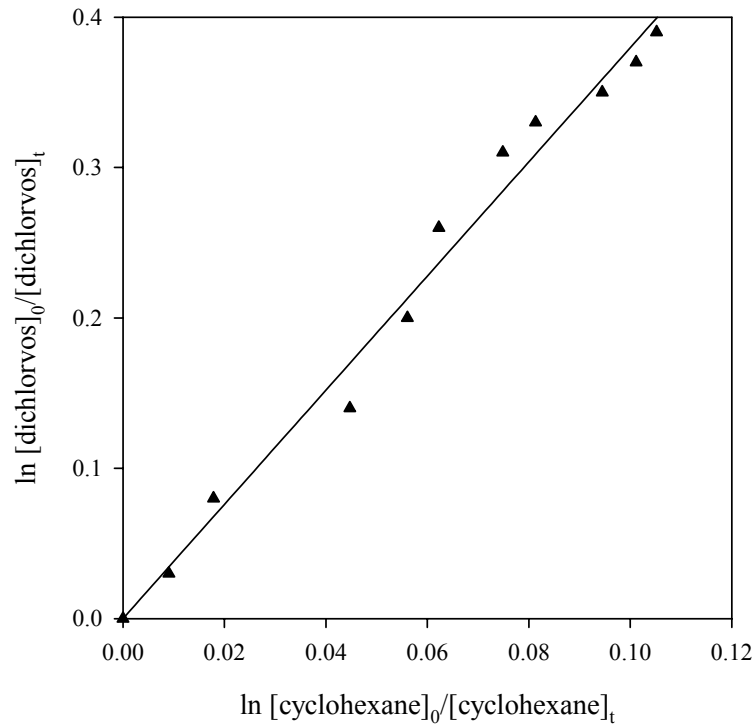


Figure V.3 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction de $\ln([cyclohexane]_0/[cyclohexane]_t)$ pour l'expérience du 2 juin 2004.

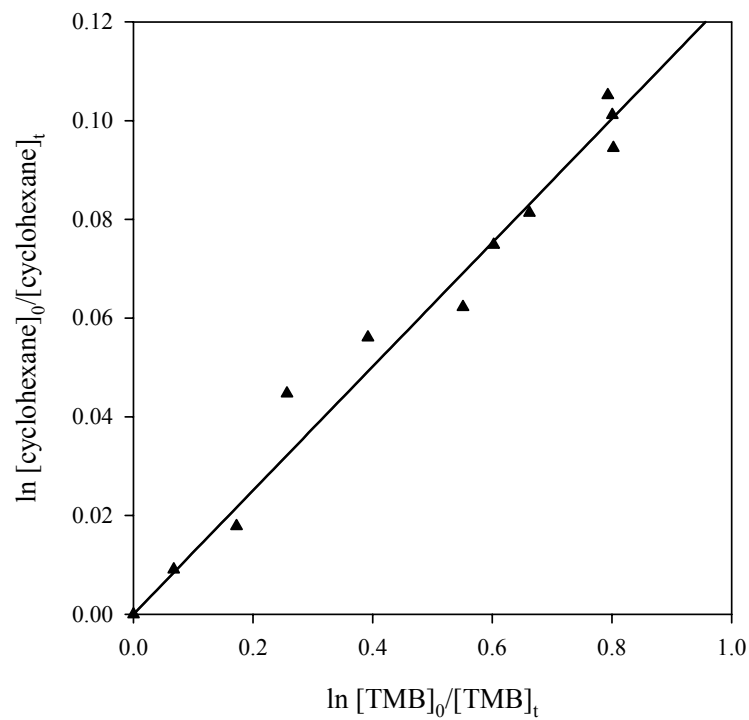


Figure V.4 : Tracé de $\ln([cyclohexane]_0/[cyclohexane]_t)$ en fonction de $\ln([TMB]_0/[TMB]_t)$ pour l'expérience du 2 juin 2004.

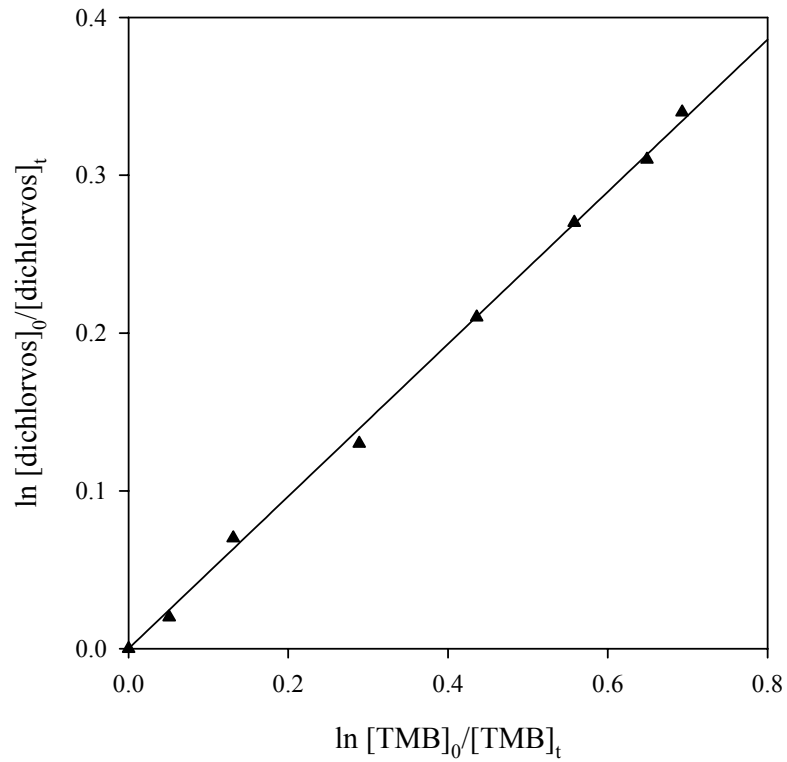


Figure V.5 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction de $\ln([TMB]_0/[TMB]_t)$ pour l'expérience du 4 juin 2004.

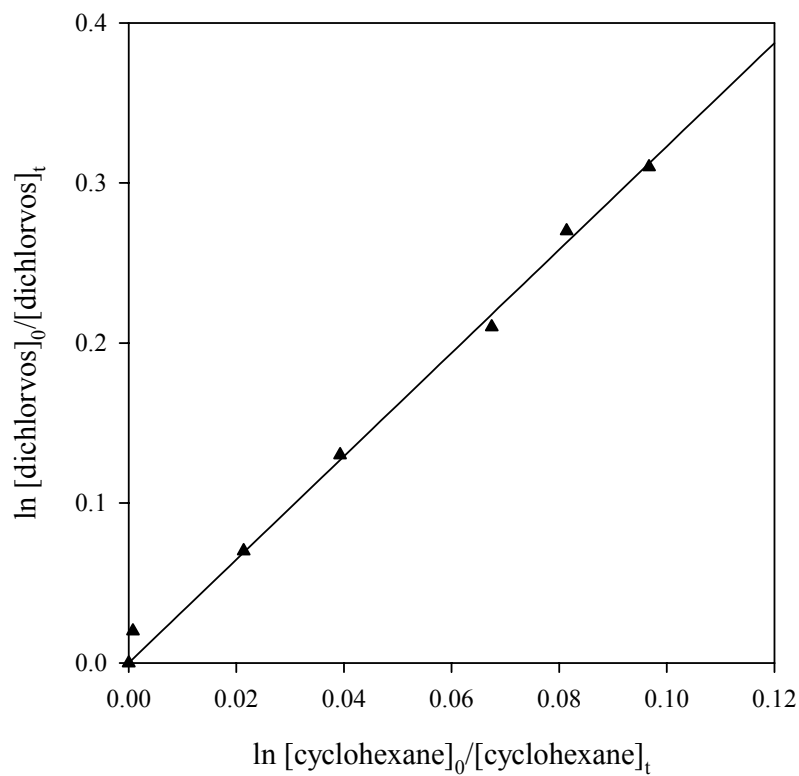


Figure V.6 : Tracé de $\ln([dichlorvos]_0/[dichlorvos]_t)$ en fonction de $\ln([cyclohexane]_0/[cyclohexane]_t)$ pour l'expérience du 4 juin 2004.

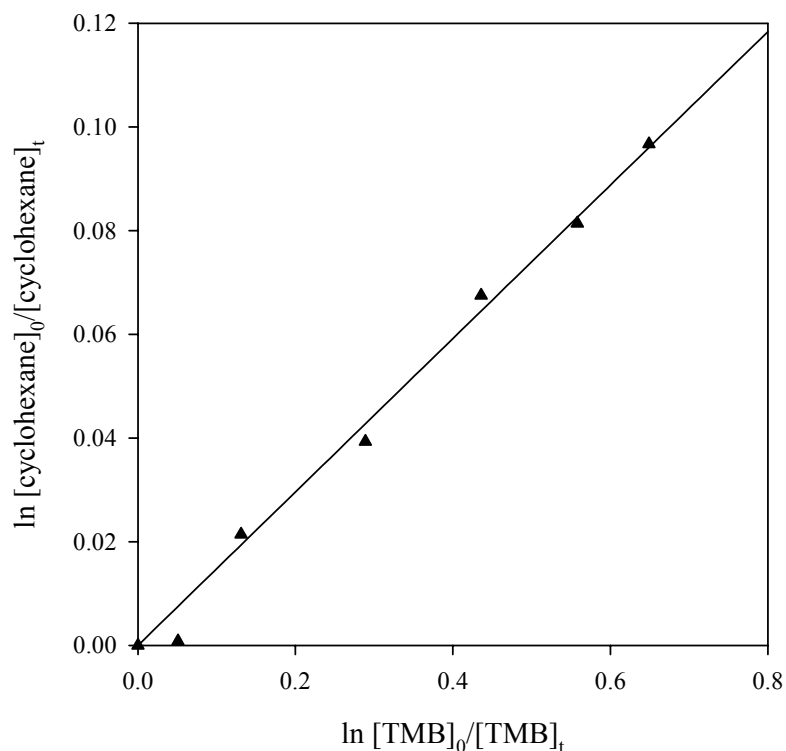


Figure V.7 : Tracé de $\ln([cyclohexane]_0/[cyclohexane]_t)$ en fonction de $\ln([TMB]_0/[TMB]_t)$ pour l'expérience du 4 juin 2004.

Les constantes de vitesse de réaction entre les radicaux OH et le TMB ou les radicaux OH et le cyclohexane sont relativement bien documentées et sont présentées dans le tableau V.2. Nous avons choisi d'utiliser la valeur de constante de vitesse de $6,97 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ de Atkinson et Arey (2003) pour la réaction OH + cyclohexane et celle de $5,67 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction OH + TMB de Atkinson et Arey (2003). Ces valeurs sont présentées dans le tableau V.2.

Ainsi, grâce aux pentes des droites présentées sur les figures V.2 à V.7, nous avons pu déterminer la constante de vitesse de la réaction du dichlorvos avec OH. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.3.

Les rapports $k_{cyclohexane}/k_{TMB}$ obtenus pour les composés de référence (0,126-0,148) sont en excellent accord avec la valeur de 0,139 de la littérature. Cela montre que les mesures et l'exploitation des données ont été correctement menées pour les deux expériences de cinétiques relatives.

Ensuite, les ratio $k_{dichlorvos}/k_{TMB}$ trouvés pour les deux expériences sont en très bon accord (voir tableau V.3) tandis que pour le ratio $k_{dichlorvos}/k_{cyclohexane}$, on observe une différence de 16% entre les deux expériences. Nous avons donc pris les valeurs moyennes sur les deux expériences pour $k_{dichlorvos}/k_{TMB}$ et $k_{dichlorvos}/k_{cyclohexane}$.

Tableau V.2 : Constantes de vitesse de réaction expérimentales (en $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$) entre les radicaux OH et le cyclohexane ou le TMB de la littérature.

OH + cyclohexane	Référence
$k = 6,97 \times 10^{-12}$	[Atkinson et Arey, 2003]
$k = 3,59 \times 10^{-11} \exp(-0,99/RT)$ à 300 K : $k = 6,77 \times 10^{-12}$	[DeMore et Bayes, 1999]
$k = 2,84 \times 10^{-11} \exp(-0,81/RT)$ à 300 K : $k = 7,29 \times 10^{-12}$	[Donahue et al., 1998]
$k = 7,21 \times 10^{-12}$	[Kramp et Paulson, 1998]
$k = 6,71 \times 10^{-12}$	[Saunders et al., 1994]
$k = 7,21 \times 10^{-12}$	[Atkinson et Aschmann, 1992]
$k = 7,36 \times 10^{-12}$	[Atkinson et Aschmann, 1989]
$k = 4,73 \times 10^{-12} (T/298)^{1,47} \exp(0,25/RT)$ à 300 K : $k = 7,25 \times 10^{-12}$	[Droege et Tully, 1987]
$k = 8,6 \times 10^{-12}$	[Bourmada et al., 1987]
$k = 5,25 \times 10^{-12}$	[Nielsen et al., 1986]
$k = 6,19 \times 10^{-12}$	[Edney et al., 1986]
$k = 6,79 \times 10^{-12}$	[Atkinson et al., 1983]
$k = 7,52 \times 10^{-12}$	[Atkinson et al., 1982]
$k = 6,71 \times 10^{-12}$	[Gorse et Volman, 1974]
$k = 2,34 \times 10^{-11} \exp(-0,63/RT)$ à 300 K : $k = 8,08 \times 10^{-12}$	[Greiner, 1970]
OH + TMB	Référence
$k = 5,67 \times 10^{-11}$	[Atkinson et Arey, 2003]
$k = 5,73 \times 10^{-11}$	[Kramp et Paulson, 1998]
$k = 5,75 \times 10^{-11}$	[Atkinson et Aschmann, 1989]
$k = 4,1 \times 10^{-11}$	[Ohta et Ohya, 1985]
$k = 6,24 \times 10^{-11}$	[Perry et al., 1977]
$k = 4,72 \times 10^{-11}$	[Hansen et al., 1975]
$k = 4,44 \times 10^{-11}$	[Doyle et al., 1975]

Tableau V.3 : Cinétique relative du dichlorvos : Résultats.

Résultats	02/06/04	04/06/04
$k_{\text{dichlorvos}}/k_{\text{TMB}}$	$0,49 \pm 0,04$ ^{a, b}	$0,48 \pm 0,03$ ^{a, b}
$k_{\text{dichlorvos}}/k_{\text{cyclohexane}}$	$3,80 \pm 0,35$ ^{a, b}	$3,22 \pm 0,27$ ^{a, b}
$k_{\text{cyclohexane}}/k_{\text{TMB}}$	$0,126 \pm 0,012$ ^b	$0,148 \pm 0,014$ ^b
$k_{\text{dichlorvos}}$ ^(c)	$(2,8 \pm 0,4) \times 10^{-11}$	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-11}$

^a données obtenues en corrigeant les mesures du dichlorvos par la dilution et la perte aux parois ^b L'erreur correspond à $2\sigma + 5\%$. ^c constante de vitesse de la réaction OH +

dichlorvos calculée à partir d'une valeur de $5,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction OH + TMB (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Ainsi, à partir des ratios de $k_{\text{dichlorvos}}/k_{\text{TMB}}$ ($0,49 \pm 0,04$) et $k_{\text{dichlorvos}}/k_{\text{cyclohexane}}$ ($3,51 \pm 0,35$) et des valeurs de $k_{\text{TMB}} = 5,67 \times 10^{-11}$ et $k_{\text{cyclohexane}} = 6,97 \times 10^{-12}$ (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les deux valeurs de $k_{\text{dichlorvos}}$ obtenues sont les suivantes (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) : ($2,78 \pm 0,23$) $\times 10^{-11}$ et ($2,45 \pm 0,24$) $\times 10^{-11}$, en utilisant respectivement le TMB et le cyclohexane comme références. Les incertitudes correspondent à 2σ auxquels sont ajoutées 5% d'erreur systématique. Les deux valeurs de $k_{\text{dichlorvos}}$ qui sont déduites de nos mesures sont en excellent accord, et nous préconisons l'utilisation de la valeur de $k_{\text{dichlorvos}}$: ($2,6 \pm 0,3$) $\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3 Comparaison avec la littérature

A notre connaissance, nous avons effectué les premières mesures expérimentales de la constante de vitesse de réaction du dichlorvos avec les radicaux OH. Notre valeur expérimentale peut néanmoins être comparée à celle estimée par la méthode utilisant la relation structure/activité (Structure Activity Relationships (SAR)) [Kwok et Atkinson, 1995]. Cette méthode se base sur la relation qui existe entre les propriétés de la molécule et sa structure chimique. En effet, les propriétés physico-chimiques d'un composé peuvent être prédites grâce à sa structure chimique et aux groupements qui le composent. Dans cette méthode, les propriétés des différentes classes ou groupements chimiques sont évaluées à partir des données expérimentales existantes. A 298 K, la constante de vitesse de réaction du dichlorvos avec les radicaux OH est estimée à $9,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le logiciel utilisé (Aopwin v1.90) considère deux contributions : l'abstraction d'atomes d'hydrogène qui est évaluée à $5,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et l'addition sur une double-liaison qui est évaluée à $3,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur de $9,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est 2,7 fois plus faible que notre détermination expérimentale. Le dichlorvos est un composé organique contenant plusieurs hétéro-atomes dont un atome de phosphore, et le peu de données expérimentales sur les constantes de vitesses de ce genre de composés implique une estimation par la méthode SAR avec une incertitude de plus de 50%.

C Mécanisme réactionnel

Le principe de détermination du mécanisme réactionnel de la réaction dichlorvos + OH a été décrit dans le chapitre 2. Ces expériences ont été entreprises afin de déterminer par quelles voies réactionnelles était dégradé le dichlorvos en présence de radicaux OH. Elles nous ont aussi permis d'identifier quels étaient les produits de dégradation principaux du dichlorvos dans l'air en présence de radicaux OH.

1 Conditions expérimentales

Seuls ont été introduits dans la chambre le précurseur de radicaux OH, le dichlorvos et le SF₆ pour les deux expériences d'étude du mécanisme de la réaction OH + dichlorvos. Les expériences ont été menées en utilisant NO ou HONO en tant que source de radicaux OH. Le tableau V.4 récapitule les conditions expérimentales de ces expériences.

Tableau V.4 : Conditions expérimentales pour l'étude du mécanisme de la réaction OH + dichlorvos les 1^{er} et 3 juin 2004.

date	1 juin 2004	3 juin 2004
[dichlorvos] ₀ (ppbv)	191,5	184,2
O ₃ (ppbv)	9,3 – 107,4	0,5 - 138,2
NO (ppbv)	57,1 – 17,8	75,2 – 5,6
Source de OH	HONO	NO

Les spectres infrarouges étaient enregistrés toutes les 5 minutes lors de la première expérience, et toutes les 3 minutes lors de la 2^e expérience. Nous avons ainsi obtenu environ 140 spectres sur les deux jours d'expériences. Le suivi de la concentration en IRTF d'un composé lors de l'expérience nécessite 3 manipulations. Pour les expériences de mécanisme, nous avons suivi les concentrations en IRTF du dichlorvos, de SF₆ et des produits de dégradation formés : le phosgène et CO. Nous avons donc effectué un total de 1680 opérations sur les spectres infrarouges pour les expériences de mécanisme, ce qui représente encore une fois plus d'un mois d'analyse.

2 Résultats

Il s'agit de suivre le profil du réactif et des produits de dégradation formés. Les concentrations des réactifs (NO et le dichlorvos) et des produits sont tracés en figure V.8 pour l'expérience du 3 juin 2004. Les principaux produits de dégradation observés pour les réactions OH + dichlorvos dans l'air sont le phosgène et le monoxyde de carbone.

On remarque que lorsque HONO est utilisé en tant que source de radicaux OH, la réaction OH + dichlorvos est extrêmement rapide puisque 90% du dichlorvos est consommé les 15 premières minutes. Par conséquent, nous n'avons pu utiliser que trois spectres infra-rouge le 1^{er} juin pour déterminer les rendements des produits. Ceci nous a amené à choisir une source de radicaux OH « plus lente » pour l'expérience du 3 juin 2004 qui consiste à introduire NO, qui réagit lentement sur les parois pour former HONO, qui est lui-même photodissocié pour générer des radicaux OH.

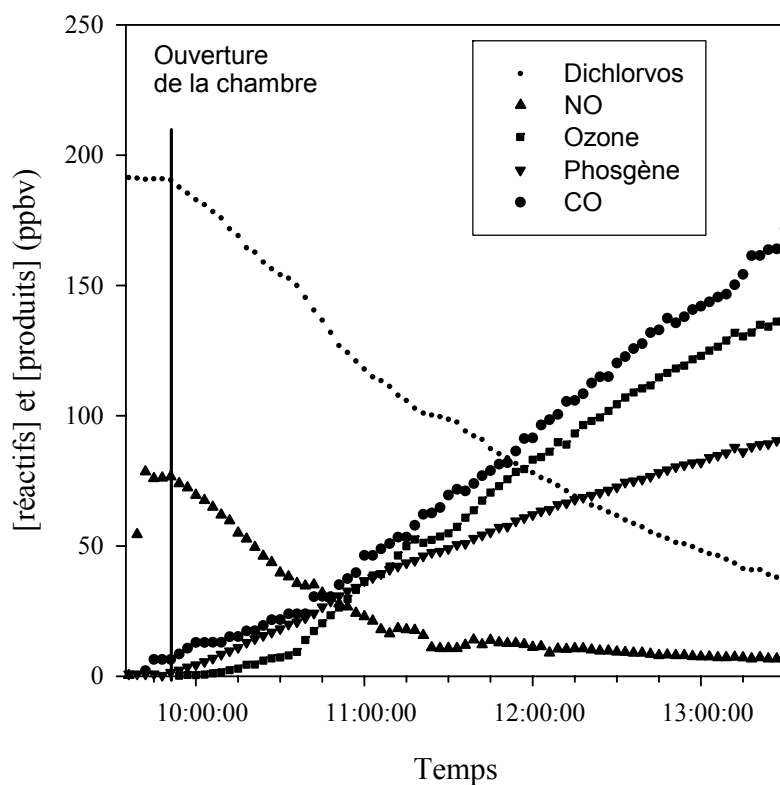


Figure V.8 : Concentrations des réactifs et produits lors de l'expérience du 3 juin 2004.

Les concentrations du dichlorvos et du phosgène présentées en figure V.8 sont déduites des spectres IR présentés en figure V.9. Sur cette dernière figure, le spectre IR (A) correspond au mélange présent dans la chambre le 3 juin 2004 à 12h. (B) est le spectre IR de référence du dichlorvos. (C) est le spectre IR résiduel obtenu par la soustraction (A)-(B). (D) est le spectre IR de référence de SF₆. (E) est le spectre IR résiduel obtenu par la soustraction de spectre (C)-(D), soit le spectre initial dont on a soustrait le dichlorvos et SF₆. (F) est le spectre IR de référence du phosgène. (G) est le spectre IR résiduel obtenu à 12h le 3 juin 2004 après soustractions successives du dichlorvos, de SF₆ et du phosgène.

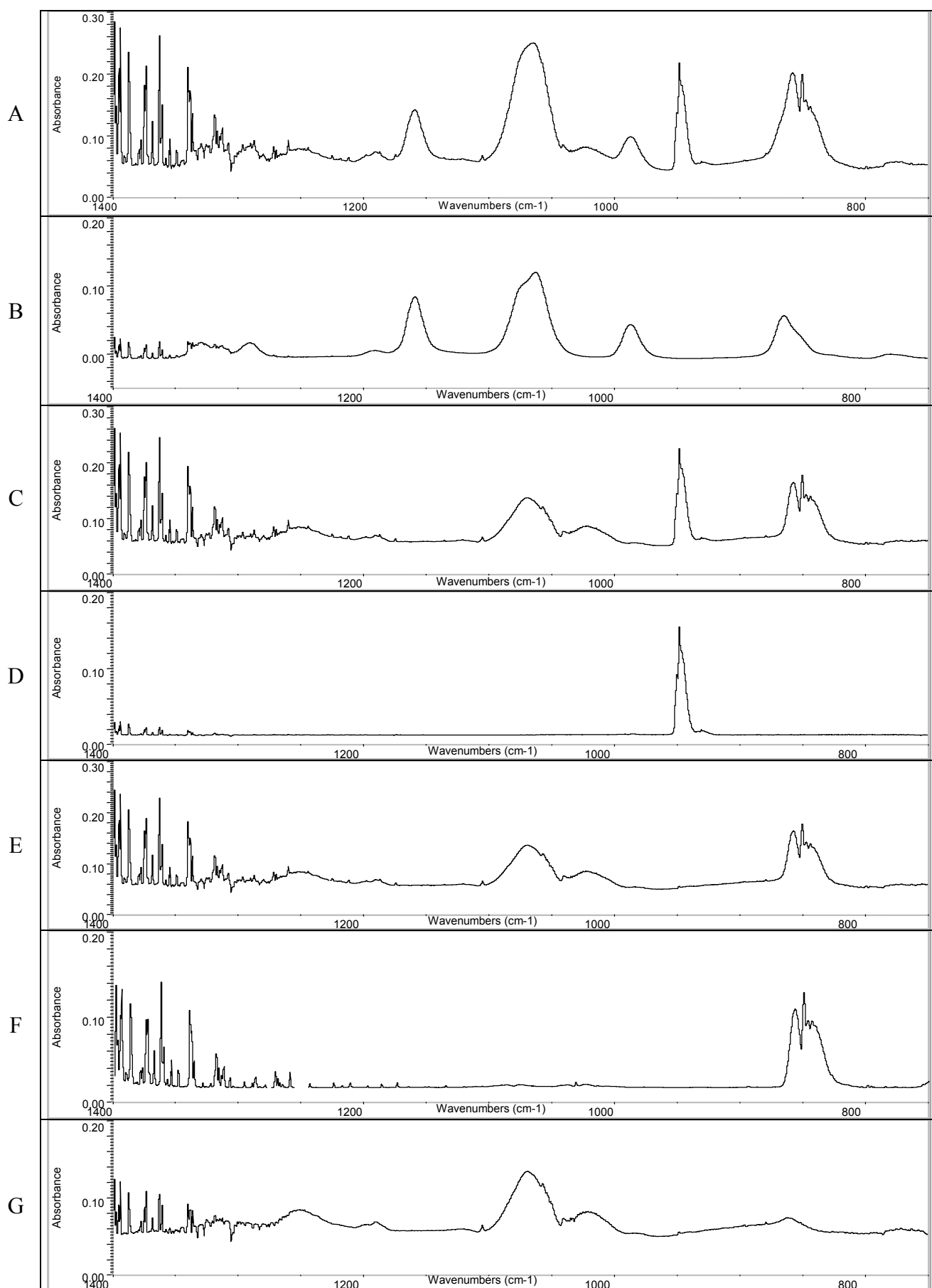


Figure V.9: Spectres IR correspondant au mélange dans la chambre à 12h00 le 3 juin 2004.

Les rendements obtenus pour la formation de phosgène et de CO ont été obtenus à partir des figures V.10 et V.11 et sont reportés dans le tableau V.5 pour les deux expériences où les erreurs mentionnées correspondent à 2σ sur la régression des moindres carrés plus une erreur systématique estimée à 5%. Notons qu'on observe en figure V.9 sur le spectre résiduel (G) la présence d'ozone vers 1050 cm^{-1} .

Tableau V.5 : Rendements en phosgène et CO pour la réaction du dichlorvos avec les radicaux OH les 1^{er} et 3 juin 2004.

Date	1 juin 2004	3 juin 2004
Rendement du phosgène, initial	$0,66 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,03$
Rendement du phosgène, final	0,69	0,57
Rendement de CO, initial	$0,20 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,06$
en début d'expérience	$0,73 \pm 0,05$	$1,49 \pm 0,11$
final	0,78	1,08

Nous avons distingué le rendement initial, qui est le rendement obtenu à l'ouverture de la chambre, le rendement en début d'expérience pour le CO qui correspond au rendement entre l'ouverture de la chambre et la quasi disparition du dichlorvos, et le rendement final qui correspond au rendement de fin d'expérience. On peut voir dans le tableau V.5 que les deux expériences conduisent à des rendements différents pour les deux produits. Pour la première expérience (01/06/04) où HONO est utilisé en tant que source de radicaux OH, les rendements initiaux des deux produits sont très différents soit respectivement 20% et 66% pour le CO et le phosgène. Dans la seconde expérience (03/06/04), les rendements initiaux des deux produits sont à peu près égaux, soit environ 45%, aux erreurs expérimentales près.

Dans les deux expériences, le phosgène et CO semblent être des produits primaires et secondaires de réaction comme on peut le voir sur les figures V.10 et V.11 où nous avons tracé la formation du phosgène et de CO en fonction de la disparition du dichlorvos.

Durant l'expérience où HONO a servi de source de radicaux OH (1^{er} juin 2004), la consommation de dichlorvos était extrêmement rapide (90% du dichlorvos consommés durant les 15 premières minutes). Les rendements dérivés de cette expérience correspondent d'après nous à la fois au rendement primaire et secondaire. Par conséquent, les rendements initiaux des produits ont été déterminés grâce à l'expérience où NO a été utilisé en tant que source de radicaux OH (3 juin 2004) et ils sont égaux à $(47 \pm 3)\%$ et $(43 \pm 6)\%$ respectivement pour le phosgène et pour CO.

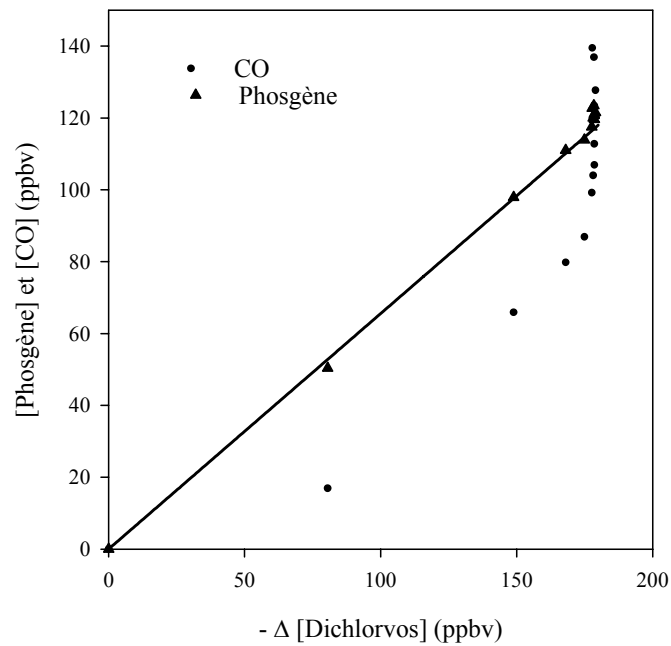


Figure V.10 : Rendement en phosgène et CO pour l'expérience du 1^{er} juin 2004.

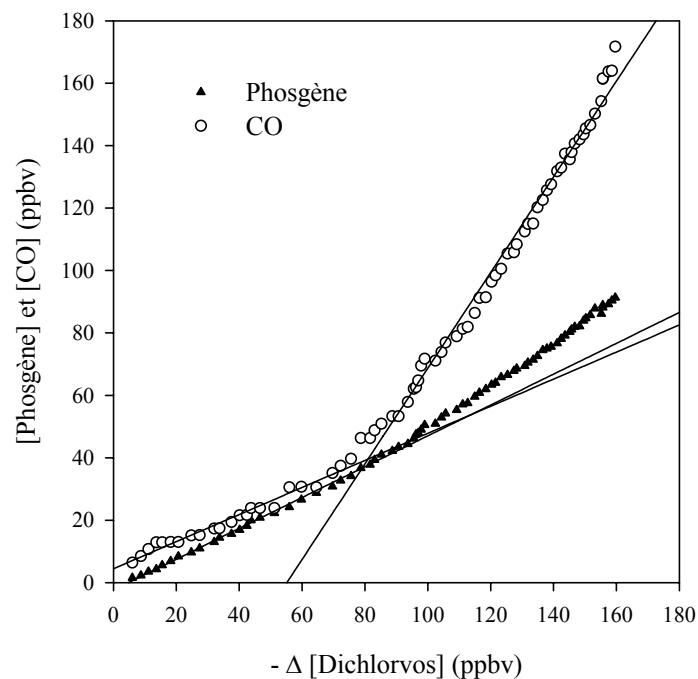
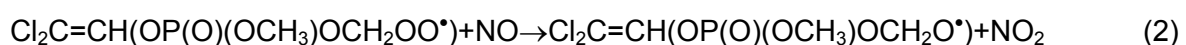
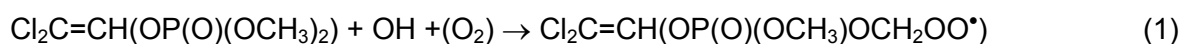
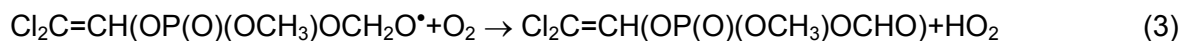


Figure V.11 : Rendement en phosgène et CO pour l'expérience du 3 juin 2004.

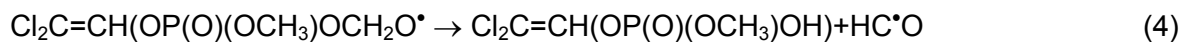
Les produits observés peuvent être expliqués en partie par un mécanisme englobant deux voies : les radicaux OH peuvent s'additionner sur la double liaison de la molécule de dichlorvos ou arracher un atome d'hydrogène à l'un des groupement $-OCH_3$ lié à l'atome de phosphore. Nous allons tout d'abord présenter le mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène au groupement methoxy (CH_3-O) :



Le radical alkoxy de la réaction (2) peut réagir avec O₂ et conduire à la formation d'un aldéhyde :



Ou par un processus de réarrangement :

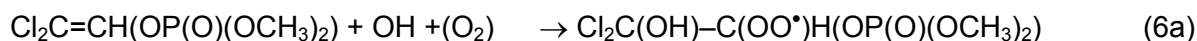


La récente étude d'Aschmann et al. (2005) suggère le réarrangement du radical alkoxy formé selon la réaction (4) d'après les dégradations de composés similaires ((C₂H₅O)₃PO). Ce réarrangement mène à la formation du radical HC[•]O qui réagit rapidement avec l'oxygène du milieu pour former CO :

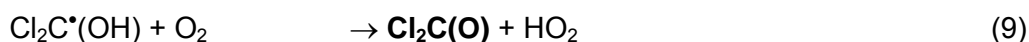
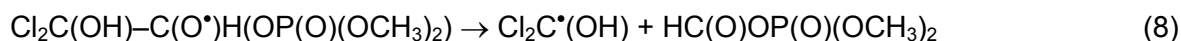
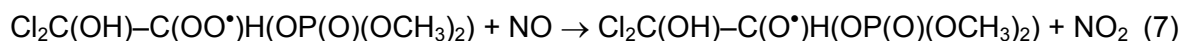


Si l'on considère que tout le CO observé provient de cette réaction, alors 43 ± 6% de la réaction totale sont dus à l'abstraction de H d'un groupement CH₃-O.

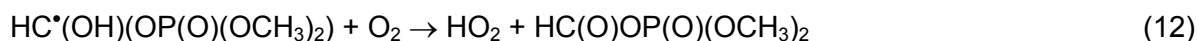
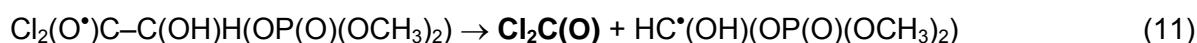
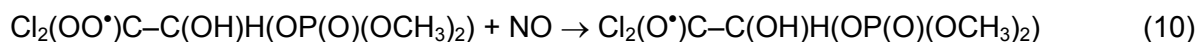
L'addition d'un radical OH sur la double liaison >C=C< peut conduire à la formation de phosgène selon deux voies de réaction :



En présence de NO, le radical peroxy obtenu par la réaction (6a) peut réagir comme suit :



Le second radical peroxy obtenu par la réaction (6b) peut réagir avec NO de la façon suivante :



Si le phosgène et le monoxyde de carbone sont les deux composés organiques majoritaires observés, de nombreux co-produits organiques de réaction n'ont pas été identifiés. De très faibles bandes infrarouges autour de 1700-1800 cm⁻¹, caractéristiques des composés organiques, ont été observées sur les spectres résiduels. Néanmoins, en l'absence des spectres de références de HC(O)-OP(O)(OCH₃)₂ et de Cl₂C=CH-OP(O)(OCH₃)(OCHO), les co-produits ne peuvent pas être identifiés et quantifiés. Notons

aussi que ces produits devraient rapidement réagir avec les radicaux OH. Leur oxydation, initiée par les radicaux OH, peut expliquer la formation de phosgène et de monoxyde de carbone en produits secondaires de réaction.

Le rendement obtenu pour la formation de phosgène, qui s'élève à $47 \pm 3\%$ de la réaction globale, montre l'importance de la voie d'addition du radical OH sur la double liaison $>C=C<$. Les rendements primaires expérimentaux de phosgène et de monoxyde de carbone montrent ainsi que les deux voies, que ce soit celle d'addition de OH sur la double liaison $>C=C<$ ou l'abstraction de H d'un groupement CH_3-O , contribuent à $90 \pm 9\%$ de la réaction globale. Cela implique que les constantes de vitesse d'addition de OH sur la double liaison $>C=C<$ et d'abstraction d'un atome d'hydrogène sont respectivement égales à $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-11}$ et $(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces deux valeurs de constantes de vitesse peuvent être comparées à d'autres valeurs de la littérature présentant des réactions entre des composés phosphorés ou des alcènes avec les radicaux OH. Tuazon et al. (1986) et Martin et al. (2002) ont respectivement mesuré les constantes de vitesse de OH avec le triméthylphosphonate, $(CH_3O)_3P(O)$, et avec le diméthylphosphonate, $(CH_3O)_2P(O)H$, qui s'élèvent à : $k = (7,70 \pm 0,47) \times 10^{-12}$ et $k = (5,08 \pm 0,53) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces données permettent aux auteurs d'en déduire la constante de vitesse d'abstraction d'un atome d'hydrogène au groupement CH_3O- qui s'élève à $2,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est environ deux fois plus faible que la valeur déduite de ce travail, de l'ordre de $5,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cela suggère que la présence d'un groupement $RO-$ ($R = Cl_2C=CH-$, dans le dichlorvos) active l'abstraction de H du groupement CH_3O- . La constante de vitesse ($(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) correspondant à l'addition de OH sur la double liaison $>C=C<$ contenu dans la molécule de dichlorvos est du même ordre de grandeur que celle mentionnée par Demore et al. (1997) pour la réaction $OH + CH_2=CCl_2$ ($1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Par conséquent, le groupement $O-P(O)-(OCH_3)_2$ ne modifie pas la réactivité de la double liaison envers les radicaux OH. Il faut cependant noter que ce ne sont que des spéculations aux vues des réactivités observées.

En conclusion, le phosgène est un produit de réaction majoritaire du dichlorvos en présence de radicaux OH. C'est un produit chimique majeur pour la fabrication de plastiques et de pesticides. A température ambiante, c'est un gaz très toxique, sans couleur et avec une odeur caractéristique de blés coupés. Il a été utilisé intensivement comme gaz de combat durant la Première Guerre Mondiale. Le phosgène étant plus dense que l'air, il s'accumule près du sol. Il est irritant sous forme gazeuse et liquide, et attaque la peau, les yeux, le nez, la gorge et les poumons. Il provoque des effets irréversibles à partir de la concentration de 500 ppbv inhalés sur une heure [Ineris, 2004].

3 Conclusion

Les expériences réalisées sous irradiation naturelle à EUPHORE sont transposables au milieu naturel. En effet, les concentrations utilisées, de l'ordre de la centaine de ppb, sont assez réalistes. Ensuite, les NO_x qui interviennent dans les expériences de mécanismes, se trouvent en quantité suffisantes dans l'atmosphère pour aboutir aux mêmes mécanismes que ceux de nos expériences.

Dans la phase gazeuse, les réactions avec le radical NO₃ ou l'ozone, sont en général des processus lents en ce qui concerne les pesticides. Nous avons montré dans ce travail que la constante de photolyse du dichlorvos J sous des conditions atmosphériques était inférieure à $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, ainsi la durée de vie associée à la photolyse ($\tau_{\text{photolyse}} = 1/J$) est supérieure à 56 heures.

Le monoxyde de carbone et le phosgène ont été identifiés dans ce travail comme les deux principaux produits de réaction carbonés. Le phosgène est extrêmement toxique par inhalation sur de courtes périodes. Le monoxyde de carbone réagira principalement avec les radicaux OH de l'atmosphère tandis que le phosgène sera surtout éliminé de l'atmosphère par dépôt humide. Ce dernier a une durée de vie de près de 70 jours [Kindler et al., 1995].

Comme le dichlorvos possède une durée de vie troposphérique relativement courte ($\tau_{\text{OH}} = 11,1$ heures) et forme un produit primaire, le phosgène, extrêmement stable et dangereux, son utilisation pour les traitements des surfaces agricoles peut apparaître dangereux pour l'homme, notamment pour les agriculteurs et la population environnant les lieux d'épandage.

Bibliographie – Chapitre 5

Aschmann, S.M. et Atkinson, R. **1995**. Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, 613 – 622.

Atkinson, R., Arey, J. **2003**. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Review*. 103, 4605-4638.

Atkinson, R.; Aschmann, S.M.; Carter, W.P.L.; Winer, A.M.; Pitts Jr., J.N. **1982**. Rate Constants for the Reaction of OH Radicals with a Series of Alkanes and Alkenes at 299 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 14, 781-788.

Atkinson, R.; Aschmann, S.M.; Pitts Jr., J.N. **1983**. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of alpha-, beta-unsaturated carbonyls at 299 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 15, 75-81.

Atkinson, R. et Aschmann, S.M. **1989**. Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of aromatic hydrocarbons at 296 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 21, 355.

Atkinson, R. et Aschmann, S.M. **1992**. OH radical reaction rate constants for polycyclic alkanes: effects of ring strain and consequences for estimation methods, *International Journal of Chemical Kinetics*, 24, 983 – 989.

Bourmada, N.; Lafage, C.; Devolder, P. **1987**. Absolute rate constants of the reactions of OH with cyclohexane and ethane at 296 ± 2 K by the discharge flow method, *Chemical Physics Letters*, 136, 209-214.

DeMore, W.B., Howard, C.J., Sander, S.P., Ravishankara, A.R., Golden, D.M., Kolb, C.E., Hampson, R.F., Molina, M.J. and Kurylo, M.J. **1997**. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, NASA, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California. jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/Atmos97_Anotated.pdf.

DeMore, W.B. et Bayes, K.D. **1999**. Rate constants for the reactions of hydroxyl radical with several alkanes, cycloalkanes, and dimethyl ether. *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 2649 – 2654.

Donahue, N.M.; Anderson, J.G.; Demerjian, K.L. **1998**. New rate constants for ten OH alkane reactions from 300 to 400 K: an assessment of accuracy. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 3121 – 3126.

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. *Environmental Science and Technology*, 9, 237.

Droege, A.T. et Tully, F.P. **1987**. Hydrogen-atom abstraction from alkanes by hydroxyl radical. 6. Cyclopentane and cyclohexane. *Journal of Physical Chemistry*, 91, 1222 - 1225.

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. *International Journal of Chemical Kinetics*, 18, 1355-1371.

Gorse, R.A. et Volman, D.H. **1974**. Photochemistry of the Gaseous Hydrogen Peroxide-Carbon Monoxide System. II: Rate Constants for Hydroxyl Radical Reactions with

Hydrocarbons and for Hydrogen Atom Reactions with Hydrogen Peroxide. *Journal of Photochemistry*, 3, 115.

Greiner, N.R. **1970**. Hydroxyl radical kinetics by kinetic spectroscopy. VI. Reactions with alkanes in the range 300-500 K. *Journal of Chemical Physics*, 53, 1070 -1076.

Hansen, D.A.; Atkinson, R.; Pitts, J.N., Jr. **1975**. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of aromatic hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry*, 79, 1763.

INERIS: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. **2004**. <http://www.ineris.fr>

Kindler, T.P., Chameides, W.L., Wine, P.H., Cunnold, D.M., Alyea, F.N. and Franklin, J.A. **1995**. The fate of atmospheric phosgene and the stratospheric chlorine loadings of its parent compounds: CCl₄, C₂Cl₄, C₂HCl₃, CH₃CCl₃, and CHCl₃. *Journal of Geophysical Research*, 100, 1235-1251.

Kramp, F. et 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. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 2685 – 2690.

Kwok, E.S.C. et 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.

Nielsen, O.J.; Munk, J.; Pagsberg, P.; Sillesen, A. **1986**. Absolute rate constants for the gas-phase reaction of OH radicals with cyclohexane and ethane at 295 K. *Chemical Physics Letters*, 128, 168-171.

Ohta, T. et Ohyama, T. **1985**. A set of rate constants for the reaction of OH radicals with aromatic hydrocarbons. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58, 3029.

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. *Journal of Physical Chemistry*, 81, 296.

Saunders, S.M.; Baulch, D.L.; Cooke, K.M.; Pilling, M.J.; Smurthwaite, P.I. **1994**. Kinetics and mechanisms of the reactions of OH with some oxygenated compounds of importance in tropospheric chemistry. *International Journal of Chemical Kinetics*, 26, 113 – 130.

Tuazon, E.C., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., Winer, A.M., Pitts, J.N. **1986**. Atmospheric loss processes of 1,2-dibromo-3-chloropropane and trimethyl phosphate. *Environmental Science and Technology*, 20, 1043-1046.

Wang, L., Arey, J., Atkinson, R. **2005**. Reactions of Chlorine Atoms with a Series of Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 39, 5302-5310.

Chapitre 6 : Implications atmosphériques

Les résultats présentés dans les chapitres 3, 4 et 5 vont nous permettre d'estimer la durée de vie dans l'atmosphère des composés étudiés. Tout d'abord, la durée de vie de ces composés a été estimée par rapport au dépôt humide en utilisant nos valeurs de constantes de Henry expérimentales obtenues dans le chapitre 3. En effet, les précipitations entraînent au sol les pesticides dissous dans les nuages, les éliminant ainsi de l'atmosphère.

Ensuite, les pesticides peuvent être dégradés dans l'atmosphère par photolyse directe, que ce soit dans les phases aqueuse ou gazeuse. Les spectres d'absorption obtenus dans le chapitre 5, l'étude de photolyse du dichlorvos en phase gazeuse présentée dans le chapitre 4 ainsi que les expériences de photolyse en phase aqueuse présentées dans le chapitre 5 vont nous permettre d'estimer l'importance de la photolyse directe des composés étudiés dans l'atmosphère.

Les pesticides peuvent être oxydés dans l'atmosphère dans les phases aqueuse ou gazeuse. Nous avons estimé leur durée de vie par rapport à l'oxydation photochimique par les radicaux OH, les plus abondants dans l'atmosphère, en distinguant deux scénarios : un temps clair ou un temps nuageux.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons estimé le sens des échanges de nonylphénols dans une région côtière : la baie de Hudson (New York, USA) en nous basant sur des travaux antérieurs.

A Durée de vie estimée par rapport au dépôt humide

L'élimination des produits phytosanitaires de l'atmosphère par dépôt humide peut avoir lieu de deux manières : soit par la précipitation d'un nuage contaminé, soit par lessivage des plus basses couches de l'atmosphère. Nous ne considérons pas dans ce paragraphe le lessivage des particules présentes sous le nuage.

1 Principe

Les processus qui forment les précipitations sont des processus très complexes qui englobent des réactions qui se produisent à la fois à l'intérieur du nuage et sous le nuage, entre les gouttelettes d'eau, les gaz et les aérosols [Seinfeld et Pandis, 1998].

Brimblecombe et Dawson (1984) ont essayé de créer un modèle simple permettant de prédire la durée de vie d'un composé dans l'atmosphère vis à vis du dépôt humide. D'après eux, le temps nécessaire à l'élimination des pesticides par les précipitations peut être estimé en supposant un mécanisme de disparition du premier ordre. En l'absence de réaction en phase aqueuse et en supposant un équilibre rapide entre les phases atmosphériques liquide et gazeuse, la constante de vitesse k_{dh} du premier ordre définissant le dépôt humide peut être calculée à partir de l'équation VI.1 [Brimblecombe et Dawson, 1984] :

$$k_{dh} = \frac{R_r \times E \times \exp\left(-\frac{z}{Z_x}\right)}{Z_x \times \left(\frac{1}{H \times R \times T} + L_{wc}\right)} \quad (\text{VI.1})$$

où R_r est le taux annuel de précipitations (estimé à 0,96 m/an à nos latitudes [Haurwitz et Austin, 1944] soit $R_r = 3,2 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$), E est un facteur correctif du à l'évaporation des gouttelettes d'eau (de l'ordre de 1,33), z est la hauteur caractéristique des nuages (de l'ordre de 3,5 km), Z_x est la hauteur moyenne où se trouvent les composés étudiés (de l'ordre de 2,3 km à nos latitudes [Oort et Rasmussen, 1971]), H est la constante de Henry (M.atm^{-1}), R est la constante des gaz parfaits ($0,08205 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et L_{wc} est la constante sans dimension représentant la quantité moyenne d'eau liquide contenue dans les nuages ($4,2 \times 10^{-7}$) [Kolb et al., 1994].

Cette relation n'est cependant valable que pour les composés présentant une constante de Henry supérieure à 10^5 M.atm^{-1} à 283K d'après Brimblecombe et Dawson (1984).

Cette constante de vitesse k_{dh} permet de calculer la durée de vie τ_{dh} du composé liée au dépôt humide selon l'équation suivante:

$$\tau_{dh} = \frac{1}{k_{dh}} \quad (\text{VI.2})$$

La durée de vie se définit en effet comme le temps nécessaire pour que le dépôt humide entraîne une diminution d'un facteur 1/e de la concentration initiale du composé (soit 37% de sa valeur initiale).

2 Calcul des durées de vie

D'après le chapitre 3, les pesticides suivants correspondent au critère $H > 10^5$ M.atm⁻¹ : l'alachlore, le cymoxanil, la fenpropidine, l'isoproturon, le métolachlore et le pyriméthanol.

Les valeurs de H en M.atm⁻¹ à 283 K de ces composés, les valeurs de k_{dh} ainsi que les durées de vies associées au processus de dépôt humide pour des nuages précipitant sont reportées dans le tableau VI.1.

On peut raisonnablement penser que ces composés qui présentent une grande affinité avec l'eau ($H > 10^5$ M.atm⁻¹) seront efficacement éliminés par les précipitations.

Tableau VI.1 : Valeurs des durées de vie des composés étudiés vis-à-vis du dépôt humide à 283 K.

Composé	H (M.atm ⁻¹) à 283 K	Référence	Constante de vitesse k_{dh} (s ⁻¹)	Durée de vie τ_{dh} (h)
Alachlore	$1,05 \times 10^5$	[Gautier et al., 2003]	$4,82 \times 10^{-6}$	57,6
Cymoxanil	$6,3 \times 10^6$ $3,1 \times 10^{11}$	[Agritox, 1998]	$9,38 \times 10^{-6}$ $9,53 \times 10^{-6}$	29,6 29,1
Fenpropidine	$2,18 \times 10^5$	Ce travail	$6,48 \times 10^{-6}$	42,8
Isoproturon	$8,7 \times 10^6$	[Otto et al., 1997] [Nicholls et al., 1993]	$9,42 \times 10^{-6}$	29,5
Métolachlore	$1,35 \times 10^5$	Ce travail [Feigenbrugel et al., 2004b]	$5,42 \times 10^{-6}$	51,3
Pyriméthanol	$4,81 \times 10^5$	Ce travail	$7,86 \times 10^{-6}$	35,4

On remarque, dans le tableau VI.1, que les durées de vie par rapport au dépôt humide des composés étudiés varient entre 29 et 58 heures. Ainsi pour des pesticides hautement solubles dans l'eau, en se plaçant dans des conditions atmosphériques typiques, leurs durées de vie par rapport au dépôt humide est estimé environ entre 1 et 2 jours. Ces durées de vie semblent néanmoins être surestimées, car comme nous l'avons précisé, nous

ne tenons pas compte dans ces calculs du lessivage des pesticides présents sous les nuages. Ceux-ci, très solubles ($H > 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$), seront vraisemblablement facilement entraînés au sol durant les précipitations. Les auteurs qui ont créés ce modèle [Brimblecombe et Dawson, 1984] estiment que le lessivage des couches de l'atmosphère situées sous le nuage contribue pour 10 à 20% à la concentration des précipitations recueillies au sol.

3 Compétition entre H et L_{wc}

L'équation VI.1 peut aussi s'écrire de la manière suivante :

$$k_{dh} = \frac{R_r \times E \times \exp\left(-\frac{Z}{Z_x}\right)}{Z_x \times (H_{sd} + L_{wc})} \quad (\text{VI.3})$$

où la constante de Henry H en M.atm^{-1} a été remplacée par la constante de Henry sans dimension H_{sd} qui est définie comme suit :

$$H_{sd} = \frac{1}{\text{HRT}}$$

Dans l'équation VI.3, on peut directement comparer H_{sd} à L_{wc} et ainsi déterminer lequel de ces deux termes est prédominant dans le calcul de k_{dh} .

Les valeurs de H_{sd} ont été calculées pour les différents composés à partir des valeurs de H en M.atm^{-1} présentées dans le tableau VI.1 et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Valeurs des durées de vie des composés étudiés vis-à-vis du dépôt humide à 283 K.

Composé	$H_{\text{sans dimension}}$ à 283 K	Durée de vie τ_{dh} (jours) avec $L_{wc}=5 \times 10^{-8}$	Durée de vie τ_{dh} (jours) avec $L_{wc}=3 \times 10^{-6}$
Alachlore	$3,9 \times 10^{-7}$	1,3	9,7
Cymoxanil	$6,5 \times 10^{-9}$ $1,3 \times 10^{-13}$	0,2 0,1	8,6 8,6
Fenpropidine	$1,9 \times 10^{-7}$	0,7	9,1
Isoproturon	$4,7 \times 10^{-9}$	0,2	8,6
Métolachlore	$3,0 \times 10^{-7}$	1,0	9,5
Pyriméthanil	$8,5 \times 10^{-8}$	0,4	8,8

D'après Seinfeld et Pandis (1998), le contenu en eau liquide de nuages typiques varie approximativement entre $0,05$ et 3 g.m^{-3} selon la région considérée. En considérant que la masse volumique de l'eau liquide est de 1000 kg.m^{-3} , L_{wc} est ainsi compris entre 5×10^{-8} et 3×10^{-6} . Ces valeurs de L_{wc} peuvent être comparées à celles de H_{sd} . Ainsi, pour le cymoxanil, H_{sd} varie entre $6,5 \times 10^{-9}$ et $1,3 \times 10^{-13}$, d'après les différentes valeurs que nous avons trouvé dans la littérature qui sont négligeables devant L_{wc} , qui a une valeur moyenne de $4,2 \times 10^{-7}$. De même, pour l'isoproturon, H_{sd} ($4,7 \times 10^{-9}$) est négligeable devant L_{wc} ($4,2 \times 10^{-7}$). Pour ces deux composés, le terme ($H_{sd}+L_{wc}$) de l'équation VI.3 qui sert à calculer k_{dh} est dominé par L_{wc} . Par conséquent, pour le cymoxanil et l'isoproturon, la constante de Henry n'influera que très peu leur durée de vie relative au dépôt humide.

Pour les autres composés, avec des valeurs comprises entre $8,5 \times 10^{-8}$ et $3,9 \times 10^{-7}$, H_{sd} est en compétition avec L_{wc} dans le terme ($H_{sd}+L_{wc}$) de l'équation VI.3, et aura plus ou moins d'importance sur la durée de vie par rapport au dépôt humide.

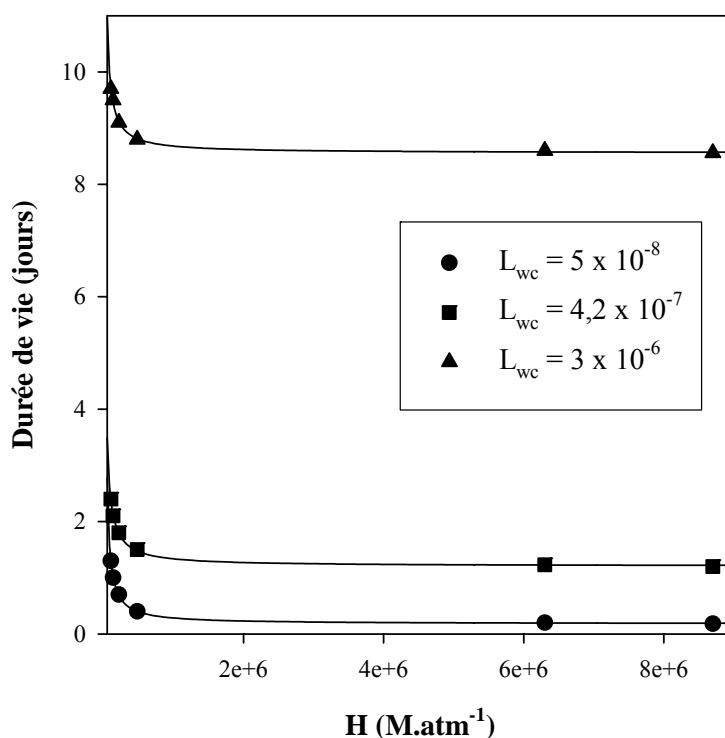


Figure VI.1 : Durées de vie des composés étudiés en fonction de H et de L_{wc} .

En conclusion, la durée de vie par rapport au dépôt humide est largement influencée par le contenu en eau liquide du nuage, comme on peut le voir sur la figure VI.1. Ceci est cohérent car c'est la quantité d'eau dans les nuages qui les rend précipitant, ou non, et plus L_{wc} est grand, plus on peut adsorber de pesticides. Les durées de vie typiques pour nos composés sont présentées dans le tableau VI.1, et sont comprises entre 1 et 2 jours environ ($L_{wc} = 4,2 \times 10^{-7}$), mais ces durées de vie, avec L_{wc} qui peut varier entre 5×10^{-8} et 3×10^{-6} selon le type de nuage et la région considérée, peuvent varier entre quelques heures et une dizaine de jours.

B Par photolyse directe

La photolyse directe, dans les phases aqueuse ou gazeuse, est une voie de dégradation des pesticides dans l'environnement et plus particulièrement dans l'atmosphère. Nous allons dans ce paragraphe commenter les résultats sur les expériences de photolyse en phase aqueuse et les comparer aux spectres d'absorption obtenus dans le chapitre 5 de la présente thèse.

1 Photolyse en phase aqueuse

Les fractions en phase aqueuse de l'alachlore (51%), du métolachlore (57%), de la fenpropidine (68%), de l'isoproturon (99%) et du pyriméthanil (82%) sont relativement élevées et montrent que ces composés seront, pour la plupart, essentiellement présents en phase aqueuse. De plus, les spectres UV du 2,4-D, de l'alachlore et du métolachlore, de la fenpropidine, de l'isoproturon et du pyriméthanil présentent tous une absorbance au-dessus de 280 nm, comme on peut le voir sur les figures IV-11 à IV-18 qui seront commentées ci-dessous. On peut en déduire que ces composés sont susceptibles d'être photolysés dans les gouttelettes d'eau des nuages.

Le 2,4-D

Le 2,4-D présente une large bande d'absorption avec un maximum à 285 nm ($\epsilon \sim 690 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette bande décroît rapidement vers 300 nm, et il présente une absorption de $14 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 320 nm. Ce composé absorbe donc dans le domaine de longueurs d'onde qui arrivent dans la basse troposphère. On peut donc dire qu'il est susceptible d'être photodissocié dans la phase aqueuse de l'atmosphère. Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre 3 que sa fraction en phase aqueuse est variable selon les auteurs et est comprise entre 0,3 et 99% [Rice et al., 1997 ; Suntio et al., 1988 ; Kennedy et al., 2000]. Il est ainsi difficile de se prononcer sur l'importance de la photolyse en phase aqueuse du 2,4-D.

L'alachlore et le métolachlore

Du fait de leurs structures chimiques très similaires, ces deux composés possèdent des spectres d'absorption très proches. Leurs coefficients d'absorption molaire décroissent très rapidement pour $\lambda > 280 \text{ nm}$, longueur d'onde à laquelle ils sont égaux respectivement à

82 et $157 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour l'alachlore et le métolachlore. L'absorption de l'alachlore et du métolachlore au dessus de 290 et 305 nm peut être considérée comme négligeable puisque $\varepsilon \leq 5 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Les valeurs de ε de l'alachlore, que ce soit à 290 ou à 300 nm, sont similaires à celles de l'acétone, qui est un composé ayant une longue durée de vie photochimique dans la basse troposphère, de l'ordre de 60 jours dans la phase gazeuse [Atkinson, 2000]. Pour le métolachlore, la durée de vie associée à la photolyse serait probablement réduite par rapport à celle de l'alachlore ou de l'acétone. Ainsi, comparé à l'alachlore, son spectre UV montre un petit déplacement bathochromique vers les longueurs d'onde plus élevées, ce qui a pour effet d'augmenter les valeurs de ε entre 290 et 305 nm d'un facteur 5 à 7 par rapport à celui de l'acétone.

Les expériences de photolyse en phase aqueuse montrent que ces deux composés se photodissocient relativement rapidement ($5,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour l'alachlore et $1,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le métolachlore) dans l'eau par rapport aux autres composés étudiés. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, surtout dans le cas du métolachlore, ces composés se photodissocient dans la phase aqueuse atmosphérique, mais leurs temps de demi vie varient selon les auteurs.

Pour être photolysé par la lumière solaire, un composé doit avoir une valeur de ε et un rendement quantique non nuls à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. Le rendement quantique se définit comme le rapport entre le nombre de moles de composé transformées sur le nombre de photons absorbés. Wong et Chu (2003) ont mesuré le rendement quantique de l'alachlore à trois longueurs d'onde, 254, 300 et 350, et ils obtiennent respectivement $\Phi_{254\text{nm}}=0,095$, $\Phi_{300\text{nm}}=0,051$, $\Phi_{350\text{nm}}= 0,008 \text{ mol.einstein}^{-1}$. Ces mesures expliquent que malgré la faible absorption de l'alachlore après 290 nm, on observe une photolyse directe en phase aqueuse.

La fenpropidine

La fenpropidine absorbe entre 280 et 320 nm, avec un maximum à 310 nm ($\varepsilon \sim 90 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ce composé est donc susceptible d'être photodissocié dans l'eau. Or notre expérience de photolyse en phase aqueuse n'a pas montré de photodissociation marquée de ce composé. Nous n'avons pu déterminer qu'une limite supérieure de photolyse : $2,9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'alachlore se photodissociait malgré des absorbances faibles ($< 82 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ après 280 nm). Il semble que le rendement quantique de la fenpropidine en phase aqueuse soit très faible au delà de 280 nm (inférieur à celui de l'alachlore), mais il n'existe pas, à notre connaissance, de publication sur le sujet.

L'isoproturon

L'isoproturon absorbe relativement fortement entre 280 nm ($\epsilon \sim 1120 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 320 nm ($\epsilon \sim 259 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Il est donc susceptible de se photolyser dans l'eau. Cependant, nos expériences de photolyse en phase aqueuse ont montré qu'il se photodissociait assez lentement dans l'eau avec une constante de photolyse s'élevant à $5,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Son rendement quantique entre 280 nm et 320 nm semble donc être assez faible. En effet, d'après Tixier et al. (2000), le rendement quantique de l'isoproturon à 275 nm n'est que de $4,5 \times 10^{-3}$ et de $2 \times 10^{-3} \text{ mol.einstein}^{-1}$ à 254 nm, soit 48 fois plus faible que celui de l'alachlore à 254 nm.

Le pyriméthanil

Le pyriméthanil est le composé qui présente la plus forte absorption de tous les composés étudiés et son coefficient d'absorption molaire décroît de 19800 à 2400 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ entre 280 et 320 nm. Nos expériences de photolyse en phase aqueuse ont montré qu'il est très peu sensible aux radiations solaires. Nous avons en effet déterminé une limite supérieure de photolyse s'élevant à $1,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Le rendement quantique dans l'eau semble donc être très faible.

2 Photolyse en phase gazeuse

Les fractions en phase gazeuse calculées dans le chapitre 1 s'élèvent à 100% pour le dichlorvos, 99,8% pour le diazinon et 99,8% pour la fenpropidine, ce qui tend à démontrer que ces composés sont majoritairement en phase gazeuse par rapport à la phase particulaire. Des expériences ont de ce fait été réalisées dans la chambre EUPHORE (Valence, Espagne) en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Systèmes Réactifs (LCSR) d'Orléans pour étudier leur comportement en phase gazeuse sous l'effet des radiations solaires. En juin 2004, j'ai participé à la première campagne pendant laquelle nous sommes focalisés sur le dichlorvos. Les deux autres composés ont quant à eux été étudiés en juin 2005 lors d'une seconde campagne à laquelle notre équipe a participé par l'intermédiaire de S. Le Calvé. Ainsi, des résultats préliminaires seront mentionnés ici et seront détaillés dans la thèse d'Annaïck Le Person (LCSR Orléans).

Le dichlorvos

Comme nous l'avons précédemment démontré dans le chapitre 5 au moyen d'une expérience réalisée dans la chambre Euphore, le dichlorvos n'est pas ou est très peu sensible aux radiations solaires. Nous avons en effet déterminé une limite supérieure de photolyse en phase gazeuse s'élevant à $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Cela concorde avec le spectre d'absorption molaire obtenu en phase aqueuse puisque le dichlorvos est le composé dont les coefficients d'absorption molaires en phase aqueuse sont les plus faibles parmi tous les composés étudiés (cf. chapitre 4). Il possède en effet des valeurs de ϵ inférieures à $2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour des longueurs d'onde supérieures à 260 nm.

Le diazinon

De la même façon que pour le dichlorvos, le diazinon qui appartient également à la famille des organo-phosphorés semble être assez peu sensible aux irradiations solaires [Le Person et al., 2005], même si dans ce cas, cela reste plus difficile à déterminer car ce composé semble s'adsorber sur les parois. Ainsi la constante de vitesse du premier ordre qui englobe la perte sur les parois et la possible photolyse est de l'ordre de $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Il semble malgré tout difficile de déconvoluer les deux processus, hormis peut être en modélisant les données obtenues. Ces résultats ne sont pas contradictoires avec le spectre UV en phase aqueuse de ce composé qui montre qu'il absorbe assez peu entre 280 et 320 nm avec un maximum à 295 nm ($\epsilon \sim 150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mais tout de même bien plus largement que le dichlorvos.

La fenpropidine

L'expérience effectuée dans la chambre Euphore sous irradiation naturelle montre clairement que la fenpropidine se photolyse très rapidement avec une valeur de J proche de $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Le temps de vie associé à la photolyse en phase gazeuse serait alors de 1,4 heure.

Ceci n'est pas totalement cohérent avec le spectre UV en phase aqueuse de la fenpropidine qui présente certes un épaulement entre 280 et 320 nm dont le maximum est situé à 310 nm, mais qui est relativement peu intense ($\epsilon \sim 90 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). L'expérience de photolyse dans l'eau ne montrait d'ailleurs pas de photodissociation marquée de la fenpropidine.

Les spectres UV obtenus en phase aqueuse ou en phase gazeuse sont très proches pour de nombreux composés, mais un déplacement des valeurs vers les longueurs d'onde plus élevées est généralement observé pour les spectres UV pris dans la phase gazeuse comparés à ceux pris dans la phase aqueuse comme on peut le voir pour le spectre de l'acétone (chapitre 2). Par conséquent, le spectre UV d'une substance donnée mesuré en phase aqueuse peut fournir des informations sur la photolyse potentielle du-dit composé en phase gazeuse. Il n'est néanmoins pas possible d'exclure un comportement différent en phases aqueuse et gazeuse comme c'est ici le cas pour la fenpropidine. En effet, les rendements quantiques en phases aqueuse et gazeuse peuvent également être très différents.

C Par oxydation photochimique

Hormis pour les composés organiques qui se photodissocient rapidement sous l'effet de l'irradiation solaire, la réaction avec OH est considérée comme le puits principal des pesticides dans l'atmosphère. La réaction peut avoir lieu en phase gazeuse mais également dans les gouttelettes d'eau des nuages.

L'importance relative de ces réactions en phases gazeuse ou aqueuse dépend fortement de la distribution du composé (entre les deux phases) et aussi de l'efficacité des réactions OH + composé dans les deux phases. Si le dichlorvos (77%), le diazinon (89%) ainsi que tous les dérivés phénoliques sont majoritairement en phase gazeuse, l'isoproturon (99%), le cymoxanil (100%), le 2,4-D (99%) et la fenpropidine (68%) sont quant à eux préférentiellement en phase aqueuse. Avec des fractions dissoutes respectivement égales à 51 et 57 %, l'alachlore et le métolachlore seront présents dans les deux phases. Pour simplifier, notez que nous avons ici fait abstraction de la phase particulaire sur laquelle peuvent s'être adsorbées des molécules de faible tension de vapeur comme le 2,4-D et l'isoproturon.

De manière à comparer l'importance relative des réactions dans les deux phases et ainsi mieux appréhender le devenir de ces composés une fois dans l'atmosphère, leurs durées de vie par rapport aux radicaux OH ont été calculées en envisageant deux scénarios: un temps clair (sans nuages), et un temps nuageux, où coexistent les phases aqueuse et gazeuse dans l'atmosphère.

1 Par temps clair

Dans ce paragraphe, nous envisageons le cas de réactions photochimiques dans un ciel exempt de nuages, c'est à dire uniquement en présence de la phase gazeuse atmosphérique.

I Principe

D'après Atkinson (1994), la réaction avec les radicaux OH constitue la principale voie d'oxydation des composés organiques. Ainsi, nous considérons ici que la dégradation des produits phytosanitaires en phase gazeuse est uniquement attribuée aux radicaux OH, et négligeons les réactions avec les autres oxydants atmosphériques tels que les radicaux (NO_3) et l'ozone (O_3).

Le temps de vie τ_{OH} d'un composé en phase gazeuse vis-à-vis des radicaux OH est donné par l'équation suivante :

$$\tau_{\text{Composé,gas}} = \frac{[\text{Composé}]_g}{-\left(\frac{d[\text{Composé}]_g}{dt}\right)} = \frac{1}{k_{\text{OH,g}} \times [\text{OH}]_g} \quad (\text{VI.4})$$

où $k_{\text{OH,g}}$ est la constante de vitesse en phase gazeuse des radicaux OH avec le composé étudié ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et $[\text{OH}]_g$ est la concentration moyenne des radicaux OH dans la phase gazeuse de l'atmosphère ($\text{radicaux} \cdot \text{cm}^{-3}$). Pour normaliser tous les résultats entre eux, une concentration moyenne $[\text{OH}] = 10^6 \text{ radicaux} \cdot \text{cm}^{-3}$ est utilisée.

II Calcul des durées de vie

Les cinétiques des réactions des radicaux OH avec le phénol et les crésols sont relativement bien connues [Semadeni et al., 1995]. A notre connaissance, les cinétiques des réactions des radicaux OH avec les pesticides en phase gazeuse ont en revanche été relativement peu étudiées. Dans le chapitre 5, nous avons déterminé, par une méthode de cinétiques compétitives, la constante de vitesse de la réaction du dichlorvos avec les radicaux OH en phase gazeuse : $k_{\text{Dichlorvos}} = (2,6 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour les autres pesticides, les cinétiques de dégradation sont inconnues.

Malgré tout, il est possible d'estimer la constante de vitesse k_{OH} en utilisant des méthodes semi-empiriques telles que les relations structure-réactivité « Structure Activity Relationships » (SAR) [Kwok et Atkinson, 1995]. Cette méthode, qui calcule k_{OH} pour des composés organiques à partir d'une approche structure-réactivité a été proposée par Atkinson en 1986 puis améliorée à plusieurs reprises [Atkinson, 1987 et 1988 ; Kwok et Atkinson, 1995]. Il existe d'autres méthodes d'estimation de k_{OH} et on pourrait citer à titre d'exemple celles utilisant les énergies d'ionisation [Güsten et Klasinc, 1986 ; Grosjean et Williams, 1992], celles utilisant les déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire [Hodson, 1988] ou encore les méthodes qui se basent sur les fréquences d'absorption infrarouges [Jolly et al., 1985]. La méthode SAR a le grand avantage d'utiliser une base de données qui comprend plus de 500 mesures expérimentales de k_{OH} [Atkinson, 1989 et 1994]. Cette méthode d'estimation présente des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux (en général à moins d'un facteur 2) pour plus de 400 composés [Atkinson, 1987 et 1988 ; Müller et Klein, 1991 ; Meylan et Howard, 1993].

Le programme Aopwin v1.90 qui a été utilisé pour calculer k_{OH} est basé sur la méthode SAR et a été développé par l'agence de protection de l'environnement américaine (EPA). La méthode SAR –et le programme Aopwin- se basent sur l'hypothèse que les réactions en phase gazeuse entre les radicaux OH et les produits organiques se produisent selon 4 voies réactionnelles, présumées additives :

- l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'un groupement C-H ou O-H
- l'addition radicalaire de OH sur les liaisons $>C=C<$ et $-C\equiv C-$
- l'addition radicalaire de OH sur les groupements aromatiques
- les interactions radicalaires entre OH et les atomes de soufre, d'oxygène et de phosphore (et dans des structures plus complexes, l'interaction avec le groupements P=S [Goodman et al., 1988 ; Atkinson, 1988] et $>NC(O)S-$ [Kwok et al., 1992])

Dans la plupart des cas, plus d'une voie réactionnelle entre en considération dans le calcul de k_{OH} .

Cependant, cette méthode présente des résultats variables pour les fluoroethers [Zhang et al., 1992], pour les éthers [Atkinson, 1987 ; Wallington et al., 1988 ; Dagaut et al., 1989 et 1990], certains alcènes halogénés [Atkinson, 1987] et des alcanes contenant des groupements $-CF_3$ [Atkinson, 1986]. Cette méthode est relativement inadaptée pour les pesticides : les phénomènes d'encombrement stérique et les effets inductifs ne sont en effet pas pris en compte. Ces différences sont visibles pour le dichlorvos, mais la marge d'erreur sur l'estimation reste tout à fait acceptable. Ainsi, nous avons comparé notre mesure expérimentale $k_{Dichlorvos} = (2,6 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec sa valeur SAR, dont l'obtention a été détaillée dans le chapitre 5 : $9,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur

obtenue par SAR est environ 2,7 fois plus faible que notre valeur expérimentale (ce qui n'est pas loin du facteur 2 généralement observé).

Ainsi, nous avons privilégié les mesures expérimentales lorsqu'elles existaient. Dans le cas contraire, nous avons calculé les constantes de vitesse k_{OH} en phase gazeuse avec la méthode de Kwok et Atkinson (1995). Les constantes de vitesse des réactions OH + composé ainsi estimées sont reportées dans le tableau VI.3 ainsi que les valeurs expérimentales de k_{OH} pour le dichlorvos, le phénol et les crésols. Nous pouvons cependant formuler quelques remarques concernant ces estimations de k_{OH} .

Tableau VI.3 : Valeurs des durées de vie des composés étudiés vis-à-vis de la dégradation par les radicaux OH à 283 K.

Composé	k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence	Durée de vie $\tau_{OH,g}$ (heures)
2,4-D	$6,6 \times 10^{-12}$	SAR	42,1
Alachlore	$4,5 \times 10^{-11}$	SAR	6,2
<i>o</i> -crésol	$4,9 \times 10^{-11}$	[Semadeni et al., 1995]	5,7
<i>m</i> -crésol	$5,2 \times 10^{-11}$		5,3
<i>p</i> -crésol	$5,2 \times 10^{-11}$		5,3
Cymoxanil	$4,0 \times 10^{-12}$	SAR	69,4
Diazinon	$9,7 \times 10^{-11}$	SAR	2,9
Dichlorvos	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	Ce travail	11,1
Fenpropidine	$1,1 \times 10^{-10}$	SAR	2,5
Isoproturon	$5,6 \times 10^{-11}$	SAR	5,0
Métolachlore	$5,6 \times 10^{-11}$	SAR	5,0
Nonylphénol	$5,2 \times 10^{-11}$	SAR	5,3
Phénol	$2,6 \times 10^{-11 b}$	[Semadeni et al., 1995]	10,7
Pyriméthanil	$2,0 \times 10^{-10}$	SAR	1,4
<i>t</i> -OP	$4,2 \times 10^{-11}$	SAR	6,6

Pour l'alachlore et le métolachlore, la réactivité du groupement >CH-CH₂- entre un groupement éther (-OCH₃) et un groupement amide (-NC(O)R) est probablement plus faible que celle calculée comme cela a été démontré pour les acétals [Le Calvé et al., 2002]. Pour le diazinon, la constante de vitesse k_{OH} semble particulièrement inexacte avec cette méthode à cause du groupement (P=S) qui contribue à lui seul à hauteur de 55% de la valeur totale de k_{OH} . De la même façon, le groupement pipéridine de la fenpropidine contribue pour plus de 58% à la valeur totale de k_{OH} . Pour le pyriméthanil, l'addition sur les groupements

aromatiques contribue presque entièrement à la valeur totale de k_{OH} (99,9%). Nous observons le même phénomène pour l'isoproturon : l'addition sur le groupement aromatique contribue à plus de 92% à k_{OH} . Ces deux dernières constantes de vitesse semblent particulièrement sujettes à caution.

A partir des constantes de vitesse k_{OH} des réactions OH + composé en phase gazeuse, les durées de vie $\tau_{OH,g}$ ont été évaluées dans le tableau VI.3, en supposant une concentration moyenne des radicaux OH de l'ordre de 10^6 radicaux.cm⁻³ en phase gazeuse [Seinfeld et Pandis, 1998]. Les durées de vie par rapport aux radicaux OH des composés étudiés varient entre une heure et demi et 70 heures.

2 Par temps nuageux

Une fois dans l'atmosphère, les composés organiques et notamment les pesticides peuvent réagir dans la phase gazeuse ou peuvent être incorporés dans des gouttelettes d'eau où ils peuvent aussi être oxydés. Le radical OH est l'espèce oxydante la plus efficace dans la phase gazeuse [Atkinson, 2000] ainsi que dans la phase aqueuse [Ervens et al., 2003]. Nous allons maintenant calculer les durées de vie par temps nuageux ($\tau_{multiphase}$), puis les comparer aux durées de vie obtenues par temps clair (τ_{gaz}) afin d'évaluer l'impact d'un nuage sur la chimie atmosphérique des composés étudiés.

I Définition de la durée de vie multiphasique

La durée de vie du composé A dans la phase gazeuse ($\tau_{A,g}$) en ne tenant compte que de la réaction de A avec le radical OH, a été définie dans le paragraphe précédent et s'écrit :

$$\tau_{A,g} = \frac{[A]_g}{-\frac{d[A]_g}{dt}} = \frac{1}{k_{OH,g} \times [OH]_g} \quad (VI.5)$$

où $k_{OH,g}$ est la constante de vitesse de la réaction de A avec les radicaux OH dans la phase gazeuse, $[OH]_g$ est la concentration moyenne de radicaux OH en phase gazeuse et $[A]_g$ est la concentration du composé A en phase gazeuse dans la troposphère.

Considérons maintenant une atmosphère nuageuse comme un réacteur où coexisteraient les phases gazeuse et aqueuse. On parle alors de durée de vie multiphasique. Elle s'exprime selon l'équation VI.6 pour une espèce A [Monod et al., 2005]:

$$\tau_{A,\text{multiphase}} = \frac{[A]_g + [A]_{aq}}{-\frac{d[A]_g}{dt} - \frac{d[A]_{aq}}{dt}} \quad (\text{VI.6})$$

où $[A]_{aq}$ est la concentration de A dans la phase aqueuse.

Cette durée de vie dépendra de la fraction de composé A contenu dans les phases liquide et gazeuse. Lorsque l'équilibre de Henry est atteint, la fraction de A aqueuse ($f_{A,aq}$) peut s'écrire, d'après Seinfeld et Pandis (1998) :

$$f_{A,aq} = \frac{[A]_{aq}}{[A]_g + [A]_{aq}} = \frac{HRL_{wc} T}{1 + HRL_{wc} T} \quad (\text{VI.7})$$

Nous ne considérons que les phases aqueuse et gazeuse atmosphériques, sans tenir compte de la phase particulaire. On a donc :

$$f_{A,aq} + f_{A,g} = 1$$

La fraction de A gazeuse ($f_{A,g}$) peut donc s'écrire, grâce à l'équation VI.6 :

$$f_{A,g} = 1 - f_{A,aq} = \frac{[A]_g}{[A]_g + [A]_{aq}} = \frac{1}{1 + HRL_{wc} T} \quad (\text{VI.8})$$

En considérant que l'équilibre de Henry est rapidement atteint, et en prenant :

$$\begin{aligned} \frac{-d[A]_g}{dt} &= [A]_g \times (k_{OH,g} [OH]_g) \\ \frac{-d[A]_{aq}}{dt} &= [A]_{aq} \times (k_{OH,aq} [OH]_{aq}) \end{aligned}$$

où $k_{OH,aq}$ est la constante de vitesse de la réaction du radical OH avec le composé A dans la phase aqueuse et $[OH]_{aq}$ la concentration moyenne de radicaux OH dans la phase aqueuse troposphérique.

L'expression de la durée de vie multiphasique décrite dans l'équation VI.6 devient :

$$\begin{aligned} \tau_{A,\text{multiphase}} &= \frac{[A]_g + [A]_{\text{aq}}}{[A]_g \times (k_{\text{OH},g} [\text{OH}]_g) + [A]_{\text{aq}} \times (k_{\text{OH},g} [\text{OH}]_{\text{aq}})} \quad (\text{VI.9}) \\ &= \frac{[A]_g + [A]_{\text{aq}}}{[A]_g ((k_{\text{OH},g} [\text{OH}]_g) + \frac{[A]_{\text{aq}}}{[A]_g} \times (k_{\text{OH},\text{aq}} [\text{OH}]_{\text{aq}}))} \end{aligned}$$

Or, d'après les équations VI.7 et VI.8, on peut écrire :

$$\frac{[A]_g + [A]_{\text{aq}}}{[A]_g} = 1 + \text{HRL}_{\text{WC}}$$

et

$$\frac{[A]_{\text{aq}}}{[A]_g} = \text{HRL}_{\text{WC}}$$

Finalement, on obtient l'expression suivante pour la durée de vie multiphasique :

$$\tau_{A,\text{multiphase}} = \frac{1 + \text{HRL}_{\text{WC}} T}{(k_{\text{OH},g} [\text{OH}]_g) + \text{HRL}_{\text{WC}} T \times (k_{\text{OH},\text{aq}} [\text{OH}]_{\text{aq}})} \quad (\text{VI.10})$$

II Calcul des durées de vie multiphasiques pour les composés étudiés

Nous avons établi dans le paragraphe précédent que pour calculer la durée de vie multiphasique d'un composé, il est nécessaire de connaître $k_{\text{OH},g}$, $k_{\text{OH},\text{aq}}$ et H . Les constantes de vitesse des réactions des radicaux OH avec les composés étudiés en phases aqueuse et gazeuse sont listées dans le tableau VI.5 avec les constantes de Henry déterminées dans ce travail ou trouvées dans la littérature, à 298K, température à laquelle sont généralement données les constantes de vitesse.

Les concentrations typiques de radicaux OH dans les phases gazeuse et aqueuse ont été données par Monod et al. (2005): $[\text{OH}]_g = 10^6$ radicaux.cm⁻³ et $[\text{OH}]_{\text{aq}} = 10^{-13}$ M. Nous

considérons ici que la concentration en radicaux OH dans la phase gazeuse est la même par temps clair et par temps nuageux, même si celle-ci diminue dès la formation de nuages. L'amplitude de la décroissance dépend grandement du pH des gouttelettes du nuage [Monod et Carlier, 1999].

Pour de nombreux composés, les constantes de vitesse de réaction des radicaux OH en phase aqueuse sont inconnues. Malgré tout, il est possible d'estimer $k_{OH,aq}$ à partir de $k_{OH,g}$ en utilisant la relation détaillée dans l'équation VI.11 déterminée à partir de 47 composés pour lesquels les valeurs expérimentales de constantes de vitesse avec les radicaux OH ont été mesurées dans les deux phases [Monod et al., 2005] :

$$\log(k_{OH,aq}) = (0,73 \pm 0,09) \times \log(k_{OH,g}) + (17,4 \pm 1,0) \quad (\text{VI.11})$$

Pour le m-crésol, par analogie avec les deux autres crésols, sa constante de vitesse de réaction avec les radicaux OH en phase aqueuse a été estimée à $1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Le détail des calculs de H à 283K est présenté dans le chapitre 3, et nous avons reportés ces valeurs dans le tableau VI.4. Les durées de vie ont été calculées tout d'abord à 298K, température à laquelle sont données les constantes de vitesse. Mais en supposant que les constantes de vitesse $k_{OH,g}$ et $k_{OH,aq}$ varient peu entre 298 et 283 K comme cela a été observé pour de nombreux composés organiques volatils, nous pouvons calculer les durées de vie des composés étudiés à 283 K (tableau VI.4).

Nos résultats montrent que les durées de vie calculées dans une atmosphère nuageuse (tableau VI.5) varient, à 298K, entre une vingtaine de minutes et plusieurs heures (9,1 heures au maximum). Si l'on se place à 283K, température typique des nuages atmosphériques, ces durées de vie sont nettement plus courtes, comme le montre la figure VI.1, et comprises entre une dizaine de minutes et plus de 6 heures. On peut noter dans le tableau VI.4 que les durées de vie du 2,4-D, du cymoxanil et de l'isoproturon ne changent pas à 283 K, car nous n'avons pas de dépendance en température de H pour ces composés.

Tableau VI.4 : Constantes de vitesse de la réaction du radical OH avec les différents composés étudiés en phases gazeuse et aqueuse, et leurs durées de vie respectives.

Composé	$k_{OH,g}^{298 K}$ ($cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$)	$k_{OH,aq}^{298 K}$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	$H^{298 K}$ ($M \cdot atm^{-1}$)	$H^{283 K}$ ($M \cdot atm^{-1}$)	$\tau_{multiphase, 298K}$ (heures)	$\tau_{multiphase, 283K}$ (heures)
2,4-D	$6,6 \times 10^{-12 a}$	$2,3 \times 10^{9 b}$	$7,8 \times 10^{6 c}$	$7,8 \times 10^{6 c}$	1,2	1,2
Alachlore	$4,5 \times 10^{-11 a}$	$7,0 \times 10^{9 d}$	$1,4 \times 10^{4 e}$	$1,1 \times 10^{5 e}$	2,2	0,7
o-crésol	$4,9 \times 10^{-11 f}$	$1,1 \times 10^{10 g}$	$4,3 \times 10^{2 h}$	$1,9 \times 10^{3 h}$	5,2	4,1
m-crésol	$5,2 \times 10^{-11 f}$	$1,2 \times 10^{10}$	$7,9 \times 10^{2 h}$	$3,9 \times 10^{3 h}$	4,5	3,0
p-crésol	$5,2 \times 10^{-11 f}$	$1,2 \times 10^{10 i}$	$1,1 \times 10^{3 h}$	$5,3 \times 10^{3 h}$	4,3	2,6
Cymoxanil	$4,0 \times 10^{-12 a}$	$1,2 \times 10^{9 e}$	$6,3 \times 10^{6 c}$	$6,3 \times 10^{6 c}$	2,4	2,4
Diazinon	$9,7 \times 10^{-11 a}$	$8,2 \times 10^{9 e}$	$1,5 \times 10^{3 j}$	$1,3 \times 10^{4 j}$	2,6	1,6
Dichlorvos	$2,5 \pm 0,3) \times 10^{-11 k}$	$4,6 \times 10^{9 e}$	$4,0 \times 10^{3 d}$	$3,0 \times 10^{4 d}$	6,6	2,3
Fenpropidine	$1,1 \times 10^{-10 a}$	$1,4 \times 10^{10 e}$	$7,4 \times 10^{4 k}$	$2,2 \times 10^{5 k}$	0,4	0,3
Isoproturon	$1,2 \times 10^{-11 a}$	$2,7 \times 10^{9 e}$	$8,7 \times 10^{6 m}$	$8,7 \times 10^{6 m}$	1,0	1,0
Métolachlore	$5,6 \times 10^{-11 a}$	$1,2 \times 10^{10 e}$	$2,6 \times 10^{4 j}$	$1,4 \times 10^{5 d}$	0,9	0,4
Nonylphénol	$5,2 \times 10^{-11 a}$	$7,8 \times 10^{9 e}$	$3,1 \times 10^{2 n}$	$1,5 \times 10^{3 n}$	5,1	4,4
Phénol	$2,6 \times 10^{-11 f}$	$6,7 \times 10^{9 o}$	$6,3 \times 10^{2 h}$	$2,5 \times 10^{3 h}$	9,2	6,7
Pyriméthanol	$2,0 \times 10^{-10 a}$	$2,1 \times 10^{10 e}$	$3,6 \times 10^{4 k}$	$4,8 \times 10^{5 k}$	0,4	0,2
t-OP	$4,2 \times 10^{-11 a}$	$6,7 \times 10^{9 e}$	$2,4 \times 10^{2 p}$	$1,2 \times 10^{3 p}$	6,4	5,6

^a SAR : AOPWin, 2000; ^b Mabury et Crosby, 1994; ^c Agritox, 1998; ^d D'après Monod et al., 2005; ^e Gautier et al., 2003; ^f Semadeni et al., 1995; ^g Savel'eva et al., 1972; ^h Ce travail, Feigenbrugel et al., 2004a; ⁱ Feitelson et Hayon, 1973; ^j Ce travail, Feigenbrugel et al., 2004b; ^k Ce travail; ^m Otto et al., 1997 et Nicholls et al., 1993; ⁿ Ce travail, valeur moyenne de H de NP353(+) et NP353(-); ^o Field et al. (1982); ^p Ce travail, Xie et al., 2004.

On remarque sur la figure VI.4 que le changement de température (298 à 283K) affecte plus certains composés comme l'alachlore et le dichlorvos, tandis qu'il n'y a qu'une faible différence dans les durées de vie du nonylphénol et de l'octylphénol tertiaire.

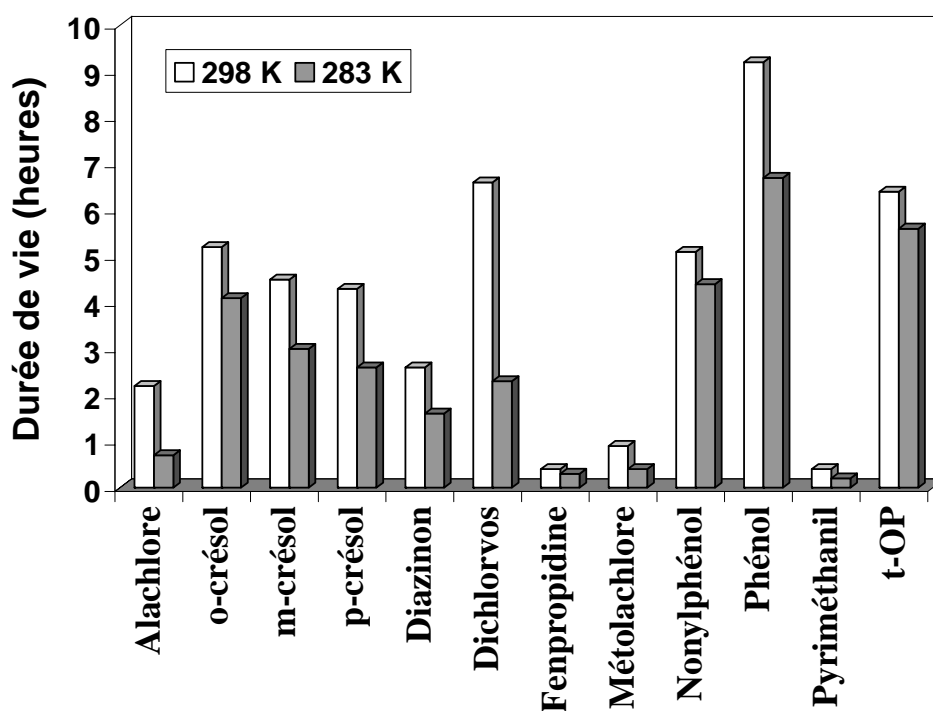


Figure VI.2 : Durée de vie multiphasique à 298 et 283K des composés étudiés.

III Comparaison des durées de vie par temps clair et par temps nuageux

On constate sur la figure VI.2, et cela pour tous les composés étudiés, que les durées de vie dans une atmosphère sans nuages sont plus longues que les durées de vie multiphasiques. Ce phénomène est encore plus marqué lorsque l'on se place à une température de 283 K.

La présence de nuages ne modifie pas significativement les temps de vie des composés phénoliques et du diazinon lorsque l'on se place à une température de 298 K (figure VI.2), par contre, ils sont considérablement réduits par temps nuageux à 283K, excepté pour le nonylphénol et l'octylphénol tertiaire, qui ne sont pas trop affectés. Nous pouvons en conclure que l'oxydation des composés phénoliques et du diazinon dans les phases gazeuse et aqueuse sont du même ordre et sont compétitives.

Pour les autres pesticides, la présence de nuages réduit leurs temps de vie dans des proportions variables selon les composés. On distingue en particulier deux composés sur la figure VI.2, le 2,4-D et le cymoxanil, dont les durées de vie par temps nuageux sont extrêmement réduites par rapport à leur durée de vie par temps clair (respectivement 35 et 29 fois plus faible à 283 K par temps nuageux). Pour les autres composés, leur oxydation par temps nuageux à 283 K est plus efficace que par temps clair : 9 fois pour l'alachlore, 5 fois pour le dichlorvos, 8 fois pour la fenpropidine, 5 fois pour l'isoproturon, 13 fois pour le

métolachlore et 7 fois pour le pyriméthanol. L'oxydation en phase aqueuse de tous ces composés semble donc privilégiée en comparaison avec la phase gazeuse.

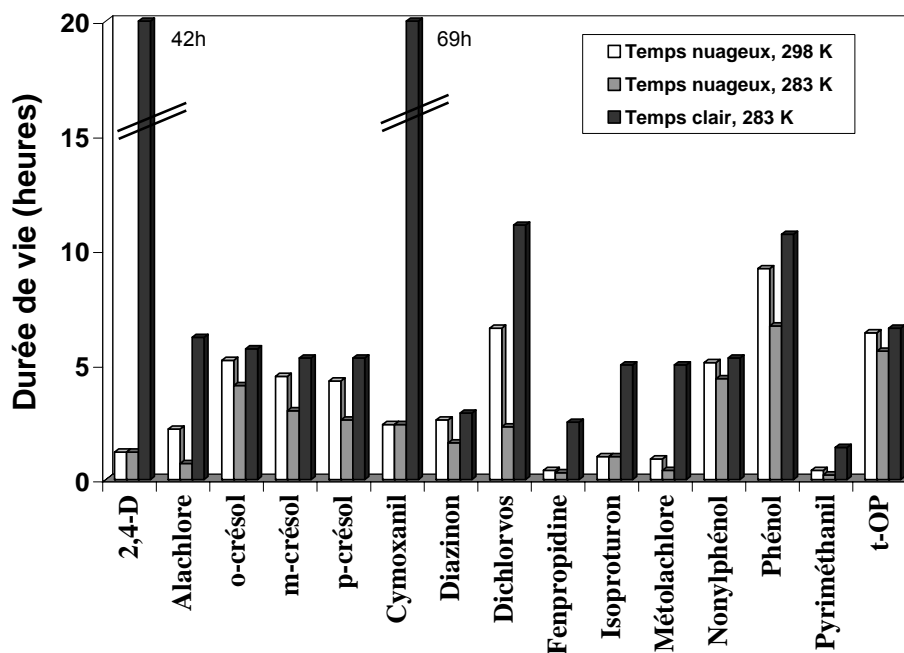


Figure VI.3 : Durées de vie des composés étudiés par temps clair à 283 K et par temps nuageux à 283 et 298 K.

IV Comparaison des durées de vie par rapport à la photolyse, au dépôt humide et à l'oxydation par les radicaux OH

Au vu des nombreuses estimations et approximations effectuées ci-dessus pour déterminer les durées de vie par temps clair et nuageux, il convient d'utiliser ces données avec prudence. Néanmoins, les durées de vie associées aux différents puits de pesticides dans l'atmosphère peuvent être comparées les unes aux autres de façon à déterminer les puits principaux.

Nous avons représenté sur la figure VI.4 les durées de vie par rapport aux valeurs mesurées de photolyse en phase aqueuse pour 7 composés, et en phase gazeuse pour le dichlorvos. Ces durées de vie ont été calculées de la manière suivante : $\tau_{\text{photolyse}} = 1/J$, grâce aux résultats présentés dans les chapitres 4 et 5. Sont aussi présentées les durées de vie par rapport au dépôt humide et celles par rapport aux radicaux OH, par temps clair et par temps nuageux à 283 K, que nous avons calculées dans les paragraphes précédents.

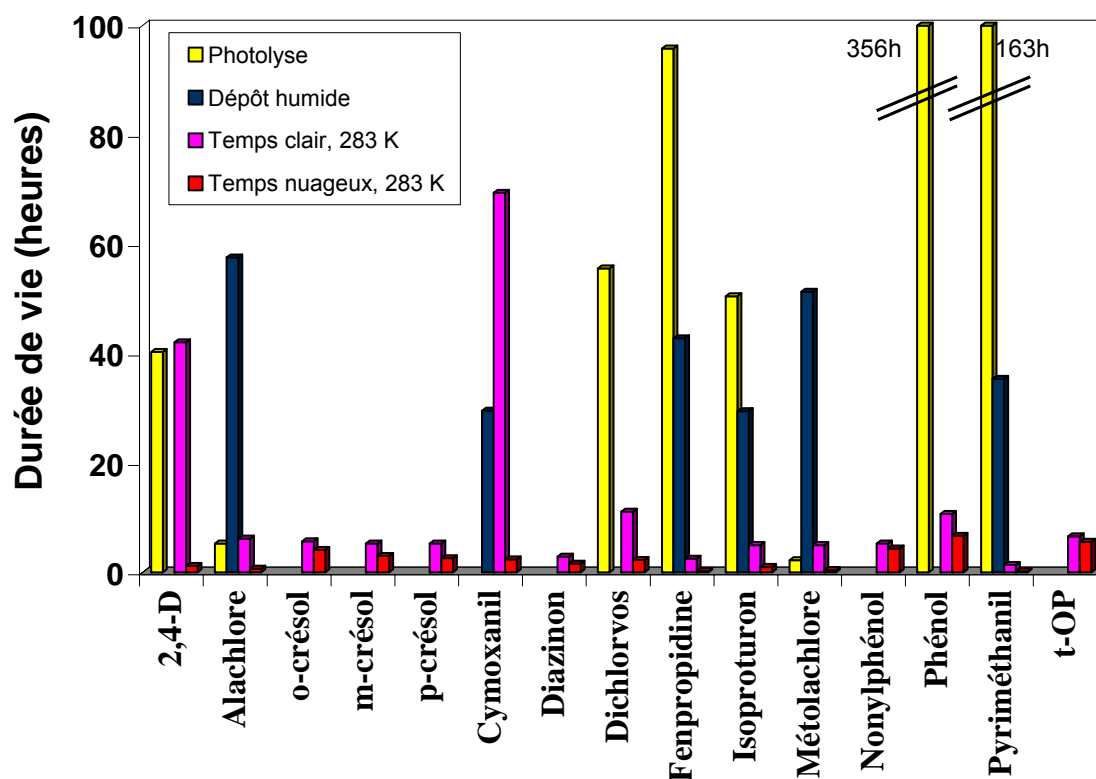


Figure VI.4 : Durées de vie estimées par rapport à la photolyse, au dépôt humide et à l'oxydation par les radicaux OH.

On peut voir sur la figure VI.4 que pour le dichlorvos, la fenpropidine, l'isoproturon, le phénol et le pyriméthanyl, la photolyse directe en phase aqueuse ou gazeuse n'est pas compétitive par rapport à l'oxydation par les radicaux OH. Pour le 2,4-D, la photolyse est du même ordre que la dégradation par les radicaux OH par temps clair. Par temps nuageux, la réaction avec les radicaux OH est prépondérante. Par contre pour l'alachlore et le métolachlore, la photolyse semble être compétitive par rapport à l'oxydation par les radicaux OH.

Pour tous les composés étudiés, le dépôt humide est beaucoup plus élevé que la dégradation par les radicaux OH par temps nuageux et par temps clair, excepté pour le cymoxanil, où le dépôt humide est 2,3 fois plus faible que l'oxydation par temps clair, mais reste près de 12 fois plus élevé que l'oxydation par temps nuageux.

On peut voir sur la figure VI.4 que, pour tous les composés étudiés, leurs durées de vie par temps nuageux dans l'atmosphère ne dépassent pas quelques heures. Ils seront principalement éliminés de l'atmosphère par réactions avec les radicaux OH en phase gazeuse et aqueuse. Ces durées de vie sont allongées par temps clair, et dans le cas du 2,4-D et de l'alachlore, par temps clair, la photolyse devient alors une voie de dégradation compétitive par rapport à l'oxydation par les radicaux OH.

D Flux de nonylphénol en région côtière

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier qualitativement les échanges de nonylphénol entre l'eau et l'air en région côtière: Est-ce l'eau des rivières polluées qui contamine l'atmosphère ou l'inverse?

Les flux de nonylphénol pour l'estuaire de la rivière Hudson (New York, New Jersey, USA) ont été préalablement estimés par Dachs et al. (1999) et par Van Ry et al. (2000). Cependant, ces auteurs utilisaient une valeur de H calculée par la méthode de la pression de vapeur sur la solubilité ($H = 27 \text{ M.atm}^{-1}$ à 298 K) beaucoup plus faible que notre valeur expérimentale ($H = 315 \text{ M.atm}^{-1}$ à 298 K).

A partir de notre détermination de H à 298 K pour le nonylphénol, nous allons réévaluer les flux de nonylphénol entre l'air et l'eau dans le cas de la rivière Hudson.

1 Principe de calcul des échanges air/eau

Afin de déterminer l'état d'équilibre d'un composé organique semi volatil entre les phases liquide et gazeuse, le rapport des fugacités dans l'eau (f_w) et dans l'air (f_a) est souvent employé [Jantunen et Bidleman, 1997]. Les fugacités f_w et f_a ont été calculées de la manière suivante :

$$f_a = C_a \frac{RT_a}{M}$$

$$f_w = C_w \frac{H'}{M}$$

où C_a et C_w sont respectivement les concentrations de nonylphénol gazeux dans l'air et dissout dans les eaux de surface (g.m^{-3}), M est sa masse molaire (g.mol^{-1}), $R = 8,314 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T_a (K) est la température de l'air et H' est la constante de Henry en $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ à la température de l'eau ($H'(\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}) = 101,325/H(\text{M.atm}^{-1})$) [Schwarzenbach et al., 1993].

Nous avons pris pour valeur de H pour le nonylphénol la valeur moyenne des constantes de Henry obtenues pour les diastéréoisomères du NP353 à 298 K ($H = 315 \text{ M.atm}^{-1}$), température utilisée par Van Ry et al. (2000) pour le calcul de Ff_w .

En normalisant les fugacités de l'eau et de l'air, on obtient :

$$Ff_a = \frac{f_a}{(f_a + f_w)}$$

$$Ff_w = \frac{f_w}{(f_a + f_w)}$$

Lorsque $Ff_w = Ff_a = 0,5$, la déposition et la volatilisation du composé se compensent. Lorsque $Ff_w < 0,5$, le nonylphénol se dépose et ainsi il y a transfert du nonylphénol depuis la phase gazeuse vers l'eau. Dans le cas contraire, le composé se volatilise [Lakaschus et al., 2002].

2 Calcul des incertitudes

Les incertitudes sur les fugacités ont été estimées à partir des incertitudes sur C_w , C_a et H . Hoff (1994) donne une analyse détaillée des incertitudes associées à la détermination des flux air/eau pour les produits organiques. D'après Hoff (1994), et en supposant que les erreurs sur T sont négligeables, Bruhn et al. (2003) en déduisent :

$$\varepsilon_{f_w}^2 = \varepsilon_{C_w}^2 + \varepsilon_H^2$$

$$\varepsilon_{f_a}^2 = \varepsilon_{C_a}^2$$

Une estimation raisonnable de l'erreur sur C_w , ε_{C_w} , et de l'erreur sur C_a , ε_{C_a} , qui considère l'échantillonnage aléatoire et les mesures analytiques s'élève à 15%. L'erreur sur nos mesures de H a été estimée à 35%.

Ainsi, on obtient :

$$\varepsilon_{f_w} = \sqrt{15^2 + 35^2}$$

$$\varepsilon_{f_a} = \sqrt{15^2}$$

Les incertitudes sont donc estimées à 38% pour f_w et à 15% pour f_a , et à 91% sur Ff_w et 68% sur Ff_a . Ces dernières sont très élevées et nous montrent qu'il faut être prudent sur le sens des échanges de nonylphénol pour des valeurs de Ff_w ou Ff_a proches de 0,5.

3 Résultats

La figure VI.5 présente une carte de la baie de la rivière Hudson afin de mieux comprendre les résultats obtenus.

Les calculs ont été effectués en prenant les concentrations de nonylphénol dans l'air et dans la phase aqueuse de la partie basse de l'estuaire de la rivière Hudson, dans la publication de Van Ry et al. (2000). Dans le tableau VI.7 sont présentés les flux obtenus pour le nonylphénol dans les parties basse et haute de la baie, calculés à partir de notre valeur expérimentale de H ($H = 315 \text{ M.atm}^{-1}$ à 298 K) et à partir de celle utilisée par Van Ry

et al. (2000) ($H = 27 \text{ M.atm}^{-1}$ à 298 K). C_w et C_a représentent respectivement les concentrations de nonylphénol dans l'eau et dans l'air.

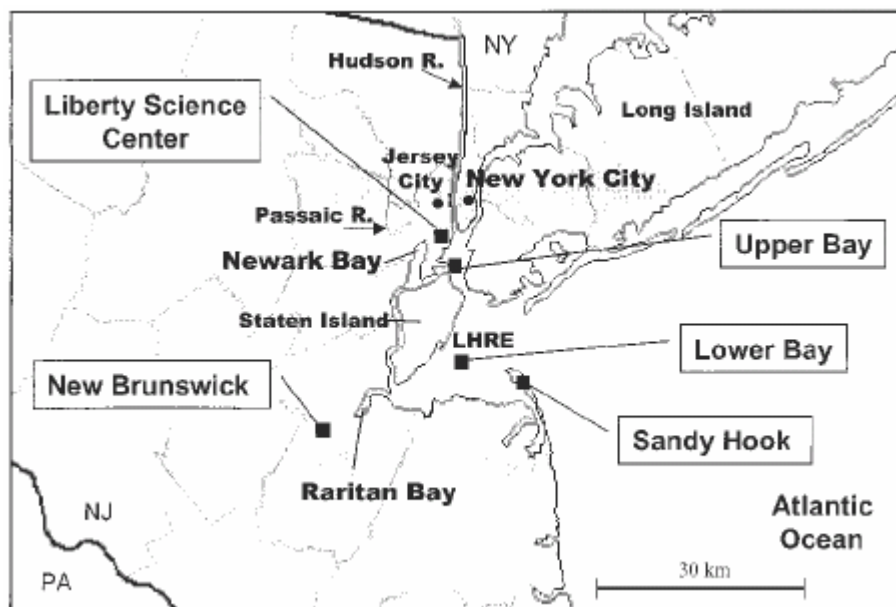


Figure VI.5 : Carte de la baie de la rivière Hudson [Van Ry et al., 2000] située près de New York (USA).

Tableau VI.5 : Estimation des flux du nonylphénol entre l'air et l'eau pour l'estuaire de la rivière Hudson.

Date de l'échantillonnage	Partie basse			Partie haute	
	7/5/98	7/6/98	7/7/98	7/10/98	7/10/98
C_w (ng.L ⁻¹)	12	24	49	61	94
C_a (ng.m ⁻³)	2,6	1,5	69	21	2,2
F_{fw} (Van Ry)	0,87	0,96	0,52	0,81	0,98
F_{fw} (Ce travail)	0,37	0,68	0,08	0,27	0,85

A partir de leurs estimations de la constante de Henry du nonylphénol, Van Ry et al. (2000) prédisaient une volatilisation du nonylphénol (car $F_{fw} > 0,5$) depuis l'eau de la rivière qui contaminait ainsi l'air environnant, et ceci à la fois dans les parties basse et haute de la baie de la rivière Hudson.

Les valeurs de F_{fw} recalculées avec notre détermination de H sont plus faibles que celles rapportées par Van Ry et al. (2000). Dans certains cas où F_{fw} devient inférieur à 0,5, il n'est pas à exclure que ce soit le nonylphénol présent dans l'air qui contamine les eaux de surfaces de la rivière Hudson. Néanmoins, il est très difficile de conclure car les concentrations de nonylphénol dans l'eau et dans l'air variaient grandement, respectivement

entre 12 et 94 ng.L⁻¹ et 1,5 et 69 ng.m⁻³. Ainsi selon le moment et le lieu du prélèvement, les flux pourraient être dans un sens ou dans l'autre.

Nos résultats laissent envisager que les applications terrestres de produits se dégradant en nonylphénol pourraient être des sources significatives de contamination de l'atmosphère en nonylphénol. Cette observation est cohérente avec les résultats de Van Ry et al. (2000), qui trouvaient des concentrations élevées de nonylphénol sur un site terrestre à New Brunswick, qui n'était pas influencé par les émissions aquatiques. Par conséquent, on peut conclure que l'atmosphère pourrait jouer un rôle important dans le transport du nonylphénol des régions contaminées vers les sites côtiers et la pleine mer.

Bibliographie – Chapitre 6

AGRITOX. **1998**. Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques de l'INRA. <http://www.inra.fr/agritox/>

Aopwin. **2000**. v1.90. U.S. Environmental Protection Agency.

Atkinson, R. **1986**. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical Reviews*, 86, 69-201.

Atkinson, R. **1987**. A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds. *International Journal of Chemical Kinetics*, 19, 799-828.

Atkinson, R. **1988**. Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants for organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 435-442.

Atkinson, R. **1989**. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Journal of Physical Chemistry. Reference Data, Monograph 1*, 1-246.

Atkinson, R. **1994**. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Journal of Physical Chemistry. Reference Data, Monograph 2*, 1-216.

Atkinson, R. **2000**. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, 34, 2063–2101.

Brimblecombe, P. et Dawson, G.A. **1984**. Wet removal of highly soluble gases. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2, 95-107.

Bruhn, R., Lakaschus, S., Mclachlan, M.S. **2003**. Air/sea gas exchange of PCBs in the southern Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, 37, 3445–3454.

Dachs, J., Van Ry, D.A, Eisenreich, S.J. **1999**. Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary. *Environmental Science and Technology*, 33, 2676–2679.

Dagaut, P., Liu, R., Wallington, T.J., Kurylo, M.J. **1989**. The gas phase reactivity of aliphatic polyethers towards OH radicals: measurements and predictions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 21, 1173-1180.

Dagaut, P., Liu, R., Wallington, T.J., Kurylo, M.J. **1990**. Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 1881-1883.

Evens, B., Gligorovski, S., Herrmann, S. **2003**. Temperature dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 1811–1824.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P., Louis, F. **2004a**. Henry's law constants measurements for phenol, *o*-, *m*-, and *p*-cresol as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 38, 5577-5588.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2004b**. Henry's law constants measurements of metolachlor and diazinon between 283 and 298 K. *Chemosphere*, 57, 319-327.

Feitelson, J. et Hayon, E. **1973**. Electron ejection and electron capture by phenolic compounds. *Journal of Physical Chemistry*, 73, 10–15.

Field, R.J., Raghavan, N.V., Brummer, J.G. **1982**. A pulse radiolysis investigation of the reactions of BrO, with Fe(CN)₄⁻, Mn(II), Phenoxide ion, and phenol. *Journal of Physical Chemistry*, 86, 2443–2449.

Gautier, C., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2003**. Henry's law constants measurements of alachlor and dichlorvos between 283 and 298 K. *Atmospheric Environment*, 37, 2347-2353.

Goodman, M.A., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Winer, A.M. **1988**. Atmospheric reactions of a series of dimethyl phosphoramidates and dimethyl phosphorothioamidates. *Environmental Science and Technology*, 22, 578-583.

Grosjean, D. et Williams, E.L.II. **1992**. Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships - unsaturated aliphatics. *Atmospheric Environment*, 26A, 1395-1405.

Güsten, H. et Klasinc, L. **1986**. Eine voraussagemethode zum abiotischen abbauverhalten von organischen chemikalien in der umwelt. *Naturwissenschaft*, 73, 129-135.

Haurwitz, B. et Austin, J.M. **1944**. *Climatology*. McGraw-Hill, New-York, 410 pp.

Hodson, J. **1988**. The estimation of the photodegradation of organic compounds by hydroxyl radical reaction rate constants obtained from nuclear magnetic resonance spectroscopy chemical shift data. *Chemosphere*, 17, 2339-2348.

Hoff, R.M. **1994**. An error budget for the determination of the atmospheric mass loading of the toxic chemicals in the Great Lakes. *Journal of Great Lakes Research*, 20, 229–239.

Jantunen, L.M., Bidleman, T.F., Wania, F. **2000**. Temperature dependent Henry's law constant for technical toxaphene. *Chemosphere—Global Change Science*, 2, 225–231.

Jolly, G.S., Paraskevopoulos, G., Singleton, D.L. **1985**. Rates of OH radical reactions. XII. The reactions of OH with *c*-C₃H₆, *c*-C₅H₁₀, and *c*-C₇H₁₄. Correlation of hydroxyl rate constants with bond dissociation energies. *International Journal of Chemical Kinetics*, 17, 1-10.

Kennedy, I.R., Sanchez-Bayo, F., Lee, N, Shivaramaiah, H.M., Crossan, A., Baskaran, S., Hill, A.S. **2000**. Protection of the Environment and Produce from Contamination with Pesticide Residues Quality assurance in agricultural produce. Edited by G.I. Johnson, Le Van To, Nguyen Duy Duc and M.C. Webb.

Kolb, C.E., et al. **1994**. Laboratory studies of atmospheric heterogeneous chemistry. In: Barker, J.R. (Ed.), *Advances in Physical Chemistry Series*. World Scientific, Singapore, pp. 771-875.

Kwok, E.S.C. et 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.

Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Arey, J. **1992**. Gas-phase atmospheric chemistry of selected thiocarbamates. *Environmental Science and Technology*, 26, 1798-1807.

Lakaschus, S., Weber, K., Wania, F., Bruhn, R., Schrems, O. **2002**. The air-sea equilibrium and time trend of hexachlorocyclohexanes in the Atlantic Ocean between the Arctic and Antarctic. *Environmental Science and Technology*, 36, 138–145.

Le Calvé, S., Mellouki, A., Le Bras, G. **2002**. Kinetic studies of OH reactions with propylal, butylal and 1,3-dioxolane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 5622–5626.

Le Person, A., Le Calvé, S., Daële, V., Mellouki, A., Munoz, A. et Wirtz, K. **2005**. Photolysis and OH kinetic of fenpropidin and of diazinon under atmospheric conditions. Private communication.

Mabury, S.A. et Crosby, D.G. **1994**. The relationship of hydroxyl reactivity to pesticide persistence. *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp et Crosby (eds.); CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. pp: 149-161.

Meylan, W.M. et Howard, P.H. **1993**. Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere*, 26, 2293-2299.

Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D., Wortham, H. **2005**. Kinetics of OH-initiated oxidation of some oxygenated organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions—1—New results. Private communication.

Monod, A., Carlier, P. **1999**. Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds. *Atmospheric Environment*, 33, 4431–4446.

Müller, M. et Klein, W. **1991**. estimating atmospheric degradation processes by SARs. *Science of Total Environment*, 109/110, 261-273.

Nicholls, P. H., Evans, A. A., Bromilow, R. H., Howse, K. R., Harris, G. L., Rose, S. C., Pepper, T. J., Mason, D. J. **1993**. Persistence and Leaching of Isoproturon and Mecoprop in the Brimstone Farm Plots. *British Crop Protection Conference-Weeds; BCPC Publications: Farnham, U.K.*, pp 849-854.

Oort, A.H. et Rasmussen, E.M. **1971**. Atmospheric circulation statistics. NOAA Professional Paper 5, U.S. Dept. of Commerce.

Otto, S., Riello, L., Düring, R-A., Hummel, H.E., Zanin, G. **1997**. Herbicide dissipation and dynamics modelling tillage systems. *Chemosphere*, 34, 163-178.

Palm, W.-U., Millet, M., Zetzsch, C. **1998**. OH Radical Reactivity of Pesticides Adsorbed on Aerosol Materials: First Results of Experiments with Filter Samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 41, 36-43.

Rice, C.P., Chernyak, S.M., Mc Connell, L.L. 1997. Henry's Law Constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2291-2298.

Savel'eva, O.S., Shevchuk, L.G., Vysotskaya, N.A. **1972**. Reactions of substituted phenols with hydroxyl radicals and their dissociated form O. *Journal of Organic Chemistry of the USSR*, 8, 283–286.

Schwarzenbach, R.P, Gschwend, P.M., Imboden, D.M. **1993**. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, New York.

Seinfeld, J.H. et Pandis, S.N. **1998**. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley-Interscience, New York.

Semadeni, M., Stocker, D.W., Kerr, J.A. **1995**. The temperature dependence of OH radical reactions with aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, 287–304.

Suntio, L.R., Shiu, W.Y., Mackay, D., Seiber, J.N., Glotfeldy, D. **1988**. Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 103, 1-59.

Tixier, C., Meunier, L., Bonnemoy, F., Boule, P. **2000**. Phototransformation of three herbicides : chlorbufam, isoproturon and chlorotoluron. Influence of irradiation on toxicity. *Intelligent Journal of Photoenergy*, 2000, 2, 1-8.

Van Ry, D.A., Dachs, J., Gigliotti, C.L., Brunciak, P.A., Nelson, E.D., Eisenreich, S.J. **2000**. Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the lower Hudson River estuary. *Environmental Science and Technology*, 34, 2410–2417.

Wallington, T.J., Dagaut, P., Liu, R., Kurylo, M.J. **1988**. Rate constants for the gas phase reactions of OH with C₅ through C₇ aliphatic alcohols and ethers: predicted and experimental values. *International Journal of Chemical Kinetics*, 20, 541-547.

Wong, C.C. et Chu, W. **2003**. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere*, 50, 981-987.

Xie, Z., Le Calvé, S., Feigenbrugel, V., Preuß, T.G., Vinken, R., Ebinghaus, R., Ruck, W. **2004**. Henry's law constants measurements of the nonylphénol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and γ -hexachlorocyclohexane between 278 and 298K. *Atmospheric Environment*, 38, 4859-4868.

Zhang, Z., Saini, R.D., Kurylo, M.J., Huie, R.E. **1992**. Rate constants for the reactions of the hydroxyl radical with several partially fluorinated ethers. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 9301-9304.

Conclusion

Ce travail a eu pour objectif d'étudier le devenir atmosphérique des pesticides, notamment en déterminant leur distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et leur oxydation photochimique. Certains des composés étudiés, comme les composés phénoliques, sont utilisés comme adjuvants dans les formulations de pesticides. Emis dans l'atmosphère, ces composés contribuent dès lors à la pollution de l'air et des eaux de surface.

Dans la première partie du travail, les constantes de Henry de pesticides et de phénols ont été mesurées en fonction de la température (278 – 301 K), et pour certains en fonction de la salinité, à l'aide d'un dispositif basé sur un système à équilibre dynamique. Les résultats obtenus constituent les premières déterminations expérimentales pour un certain nombre de composés, en particulier pour les dépendances en température. Par ailleurs, ces résultats ont permis de déterminer la distribution de ces composés entre les phases aqueuse et gazeuse de l'atmosphère. Par le calcul de leurs fractions en phase aqueuse, on a mis ainsi en évidence que les composés phénoliques sont peu influencés par la phase aqueuse atmosphérique, tandis que la plupart des pesticides étudiés seront essentiellement présents dans les nuages.

La seconde partie du travail s'est focalisée sur l'étude des pesticides dans l'eau, la première partie du travail ayant révélé l'importance de la phase aqueuse pour leur devenir dans l'atmosphère. Un nouvel appareillage a ainsi été élaboré, mis en place au laboratoire, puis validé avec l'acétone. Il a permis la mesure des spectres d'absorption de 9 pesticides entre 240 et 344 nm par spectrométrie UV-visible avec une irradiation par une lampe au deutérium et une lampe au mercure. Ensuite, les constantes de photodissociation de 8 composés ont été mesurées sous irradiation solaire simulée par une lampe xénon. Ces mesures peuvent en partie indiquer si les pesticides sont susceptibles d'être dégradés par photolyse directe dans l'environnement et en particulier dans l'atmosphère. Il serait intéressant de poursuivre ce travail en déterminant la constante de photodissociation par une méthode relative, en mettant un composé de référence, avec J connue, dans la seconde cuve. Il serait également intéressant de mesurer l'intensité absolue de l'irradiation délivrée par la lampe Xénon, afin de pouvoir déterminer le rendement quantique de photolyse du pesticide. Enfin, ces études de photolyse sont les préliminaires pour des études d'oxydation par les radicaux OH dans l'eau, qui sont d'importants puits de pesticides dans l'atmosphère.

La troisième partie du travail relative aux études d'oxydation photochimique, a consisté à effectuer des expériences sur le dichlorvos au moyen d'une chambre de simulation atmosphérique à irradiation naturelle (EUPHORE). L'analyse par infra-rouge à transformée de Fourier nous a permis de suivre l'évolution du mélange réactionnel dans la chambre. Une étude cinétique, par méthode relative, a permis de déterminer la constante de vitesse de réaction du dichlorvos avec les radicaux OH. L'étude du mécanisme de la réaction dichlorvos + OH a permis d'identifier leurs produits de dégradation majeures, qui sont le monoxyde de carbone et le phosgène.

Enfin, les valeurs expérimentales de H, les données cinétiques sur le dichlorvos ainsi que les valeurs de J que nous avons obtenues ont été utilisées pour calculer les durées de vie des composés étudiés par rapport au dépôt humide, à la photolyse et à l'oxydation par les radicaux OH par temps clair et par temps nuageux. Les calculs montrent que la voie principale de dégradation des composés étudiés est due aux radicaux OH, et cette dégradation est de l'ordre de quelques heures. De plus, elle est accélérée par la présence de nuages. Cependant, la dégradation des pesticides conduit à la formation de composés organiques pour la plupart toxiques, et qui sont souvent mal définis. Ainsi, l'évaluation précise de l'impact des pesticides sur l'environnement est complexe et nécessite encore de nombreuses études, en particulier, sur leurs produits de dégradation.

Publications relatives à cette thèse

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2004**. Henry's law constants measurements of metolachlor and diazinon between 283 and 298 K. *Chemosphere*, 57, 319-327.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P., Louis, F. **2004**. Henry's law constants measurements for phenol, *o*-, *m*-, and *p*-cresol as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 38, 5577-5588.

Xie, Z., Le Calvé, S., Feigenbrugel, V., Preuß, T.G., Vinken, R., Ebinghaus, R., Ruck, W. **2004**. Henry's law constants measurements of the nonylphenol isomer 4(3',5'-dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and γ -hexachlorocyclohexane between 278 and 298 K. *Atmospheric Environment*, 38, 4859 – 4868.

Feigenbrugel, V., Loew, C., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2005**. Near-UV molar absorptivities of acetone, alachlor, metolachlor, diazinon and dichlorvos in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174, 76-81.

Feigenbrugel, V., Le Calvé, S., Mirabel, P. **sous presse**. Molar absorptivities of 2,4-D, cymoxanil, fenpropidin, isoproturon and pyrimethanil in aqueous solution in the near-UV. *Spectrochimica Acta Part A*.

Feigenbrugel, V., Le Person, A., Le Calvé, S., Mellouki, A., Muñoz, A., Wirtz, K. **accepté**. Photolysis and OH-initiated oxidation of dichlorvos. *Environmental Science and Technology*.

Annexe

Tableau 1: Coefficient d'absorption molaire ε de l'acétone, de l'alachlore, du métolachlore, du diazinon et du dichlorvos.

λ (nm)	ε (acétone) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a	ε (alachlore) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a	ε (métolachlore) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a	ε (diazinon) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a	ε (dichlorvos) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a
240	7,88	872	1203	3670	20,0
242	8,81	765	1130	4175	20,3
244	9,80	672	1015	4560	19,9
246	10,7	592	902	4779	17,8
248	11,7	535	797	4759	14,2
250	12,6	492	717	4536	10,6
252	13,4	471	657	4086	7,57
253,7 ^b	13,9 ± 0,3	466 ± 18	615 ± 32	3558 ± 146	5,54 ± 0,24
254	14,0	467	617	3448	5,29
256	14,7	472	599	2689	3,63
258	15,1	484	594	1866	2,47
260	15,4	503	602	1153	1,70
262	15,4	522	616	677	1,16
264	15,4	545	633	404	0,85
266	15,2	548	646	244	0,61
268	15,0	520	632	138	0,47
270	14,6	488	591	99	0,36
272	14,2	461	568	71	0,31
274	13,7	405	537	62	0,27
276	13,1	284	426	63	0,22
278	12,2	162	278	70	0,19
280	11,1	82	157	78	0,16
282	10,0	39	86	87	0,14
284	8,95	20	51	95	0,13
286	7,85	13	36	110	0,12
288	6,79	9	29	115	0,10
290	5,74	5	24	136	0,08
295	3,50	3	18	138	0,03
300	1,88	2	13	131	0,00
305	0,90	0	5	93	0,00
310	0,38	0	2	87	0,00
315	0,12	0	1	38	0,00
320	0,02	0	4	0	0,00
320-344	0,00	0	0	0	0,00

^a Les valeurs mentionnées sont une moyenne sur 2 nm d'intervalle pour la gamme 240 - 344 nm ; ^b Les valeurs sont obtenues en utilisant une lampe au mercure. Les erreurs mentionnées sont à 2 σ sur la régression linéaire.

Tableau 2 : Coefficient d'absorption molaire ε du 2,4-D, du cymoxanil, de la fenpropidine, de l'isoproturon et du pyriméthanil.

λ (nm)	ε (2,4-D) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a	ε (cymoxanil) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a	ε (fenpropidine) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a	ε (isoproturon) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a	ε (pyriméthanil) ($M^{-1}.cm^{-1}$) ^a
240	708	8303	9	10053	0
242	508	8448	22	10164	934
244	344	8493	41	10251	2340
246	236	8417	63	10235	3886
248	174	8338	94	10018	5949
250	146	8193	126	9489	8135
252	142	8040	165	8429	10593
253,7 ^b	145 \pm 6	7940 \pm 526	195,6 \pm 3,7	7334 \pm 511	13209 \pm 735
254	151	7841	204	6925	13315
256	171	7659	241	5366	15993
258	197	7461	272	4041	18426
260	232	7274	304	3044	20786
262	270	7042	329	2373	22525
264	318	6832	334	1955	24005
266	369	6583	308	1712	24852
268	425	6328	295	1572	25442
270	483	6024	284	1472	25371
272	541	5717	239	1400	24836
274	593	5376	168	1348	24097
276	635	4997	107	1274	22899
278	661	4558	79	1207	21373
280	680	4074	70	1126	19757
282	688	3604	66	1029	17945
284	690	3162	65	915	16086
286	680	2748	66	811	14348
288	668	2357	69	707	12712
290	650	2006	74	607	11230
295	558	1285	82	392	8339
300	271	790	87	361	6265
305	65	468	91	345	4943
310	27	291	90	338	4112
315	17	189	88	310	3236
320	14	134	85	259	2394
322	12	111	83	231	2024
324	10	95	81	208	1706
326	9	87	79	177	1432
328	6	71	77	148	1157
330	4	64	75	126	948
332	2	53	74	95	734

334	0	38	71	74	554
336	0	34	70	53	400
338	0	23	68	24	248
340	0	13	67	9	164
342	0	14	66	0	76
344	0	9	65	0	29

^a Les valeurs mentionnées sont une moyenne sur 2 nm d'intervalle pour la gamme 240 - 344 nm ; ^b Les valeurs sont obtenues en utilisant une lampe au mercure. Les erreurs mentionnées sont à 2σ sur la régression linéaire.

Résumé de la thèse

Cette thèse porte sur le devenir atmosphérique des pesticides. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à leur distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et à leur oxydation photochimique.

La distribution des pesticides entre les phases aqueuse et gazeuse de l'atmosphère dépend de leur constante de Henry tandis que leur distribution entre les phases gazeuse et particulaires de l'atmosphère dépend de leur pression de vapeur.

Les constantes de Henry de pesticides et de composés phénoliques, utilisés comme adjuvants dans les formulations de pesticides, ont été déterminées en fonction de la température (278 – 301 K) et pour certains en fonction de la salinité à l'aide d'un dispositif basé sur un équilibre dynamique. Les résultats obtenus constituent des premières déterminations expérimentales pour un certain nombre de composés, en particulier pour les dépendances en température de la constante de Henry. Des mesures de pression de vapeur du phénol ont permis de vérifier le bon fonctionnement du dispositif de mesures de pression de vapeur.

Une autre partie de ce travail a consisté à élaborer, mettre en place et valider un appareillage de mesure des coefficients d'absorption molaire et des spectres d'absorption des pesticides. Le bon fonctionnement du nouveau dispositif expérimental a été vérifié par le bon accord de nos spectres d'absorption de l'acétone avec la littérature. Ce même dispositif a permis de suivre la photolyse en phase aqueuse de plusieurs composés. Ces résultats expérimentaux nous permettent de prédire quels pesticides sont susceptibles d'être dégradés par photolyse directe dans l'environnement et en particulier dans l'atmosphère.

La constante de photolyse du dichlorvos, la constante de vitesse de réaction du radical OH avec le dichlorvos ainsi que son mécanisme de dégradation par les radicaux OH ont été déterminés dans une chambre de simulation atmosphérique à irradiation naturelle (Euphore, Valence, Espagne). Nos résultats expérimentaux ont mis en évidence la formation de monoxyde de carbone et de phosgène, ce dernier étant un composé particulièrement toxique et stable dans l'atmosphère.

Les implications atmosphériques sont discutées en terme de durée de vie des pesticides et des phénols étudiés, ceci de manière à évaluer leur impact sur la qualité de l'air.

MOTS CLES : pesticides, phénols, constante de Henry, pression de vapeur, coefficient d'absorption molaire, spectre d'absorption, radical OH, photolyse, durée de vie.

Thesis Abstract

The purpose of this thesis was to determine the atmospheric fate of pesticides: we focused on their atmospheric partitioning and on their photochemical oxidation.

The atmospheric partitioning of pesticides between the aqueous and the gaseous phases depends on the Henry's law constant, while their partitioning between the gaseous and the particular phases depends on the vapour pressure.

Henry's law constants of pesticides and of phenolic compounds have been measured as a function of temperature (278 – 301 K) and as a function of salinity. The obtained experimental results are the first temperature dependence for most compounds. Our results have been used to estimate their fractions in both gas and aqueous phases. Experimental vapour pressure measurements of phenol were in good agreement with literature.

The molar extinction coefficient of 9 compounds have been measured with a new set-up by UV absorption spectroscopy under deuterium- and mercury-lamp irradiation. Molar extinction coefficient measurements of acetone were carried out to validate the new set-up. Direct photolysis of 8 compounds has been investigated with the same set-up under a Xenon lamp irradiation. Our results have been used to estimate if the studied compounds could be photodissociated in the environment.

The photolysis rate constant of dichlorvos, the rate constant of OH reaction with dichlorvos and the oxidation mechanism of dichlorvos with the OH radicals have been determined in the Euphore photoreactor (Valencia, Spain). Phosgen and CO have been found as the major oxidation products of the OH reaction with dichlorvos.

The atmospheric implications are discussed in term of lifetimes, in order to assess the impact of these studied pesticides and phenols on air quality.

KEYWORDS : pesticides, phenols, Henry's law constant, vapour pressure, molar extinction coefficient, absorption spectra, OH radical, photolysis, lifetime.