



THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

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

Discipline : Chimie

présentée par
Eneida REYES-PEREZ

CHIMIE MULTIPHASIQUE DES PESTICIDES DANS L'AIR : DISTRIBUTION ET PHOTOREACTIVITE

Soutenue publiquement le 20 mai 2009 devant la commission d'examen :

LE CALVE S.	<i>Chargé de recherche au CNRS à Strasbourg</i>	<i>Directeur de thèse</i>
LOUIS F.	<i>Maître de conférences à l'université de Lille 1</i>	<i>Rapporteur externe</i>
MARTINEZ L.	<i>Professeur à l'Université de Nancy 1</i>	<i>Rapporteur externe</i>
POILLERAT G.	<i>Professeur à l'Université de Strasbourg</i>	<i>Examineur</i>

à ma Maman,
à toute ma famille.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr Philippe Mirabel, professeur à l'Université de Strasbourg, de m'avoir accueillie au sein de son équipe.

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 son aide qui m'a permis de progresser dans les meilleures conditions pendant cette thèse.

Je suis très reconnaissante envers les membres du jury, Mr Gérard Poillerat, Mr Luis Martinez, Mr Florent Louis qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à ma soutenance de thèse.

Je tiens également à remercier les autres membres du laboratoire : Mélanie, Wuyin, Pierre Edouard et tous les autres.

Merci à tous, très sincèrement

Eneida

Table des matières

<i>Table des matières</i>	1
<i>Liste des figures</i>	4
<i>Liste des tableaux</i>	6
<i>Introduction</i>	7
Chapitre 1 : Les produits phytosanitaires dans l'atmosphère	9
A Les pesticides dans l'atmosphère	10
1 Un constat : présence de pesticides dans les trois phases de l'atmosphère	10
2 Les sources de pesticides	11
I Dérive lors de l'épandage	11
a Méthodes d'application	11
b Formulations	12
II Volatilisation	12
a Volatilisation post-application	13
b L'érosion éolienne	13
3 Les différentes phases de l'atmosphère	14
I Distribution gaz/particules	14
II Distribution gaz/liquide	17
III Le transport	17
4 L'élimination des pesticides de l'atmosphère	18
I Le dépôt sec	19
II Le dépôt humide	20
III Les réactions photochimiques	20
a La photolyse	21
b Les réactions de photo-oxydation	21
c Les produits de dégradation	23
B Les produits phytosanitaires étudiés	24
1 L'agriculture en Alsace et en France	24
I Les différents types de cultures en Alsace	24
II Les différents types de cultures en France	26
2 Caractéristiques agricoles des pesticides étudiés	27
I Les herbicides étudiés	29
II Les fongicides étudiés	30
III Les insecticides étudiés	31
IV Les réglementations en vigueur	31
3 Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés	33
4 Toxicité	35
I Les herbicides étudiés	36
II Les fongicides étudiés	37
III Les insecticides étudiés	38
C Conclusion	38
Bibliographie – Chapitre 1	39

Chapitre 2 : Techniques expérimentales	52
A Mesure des constantes de Henry	53
1 Définition de la constante de Henry	53
2 Les différentes méthodes de détermination des constantes de Henry	53
I Estimation de la constante de Henry	54
II Méthodes expérimentales	54
3 Dispositif expérimental utilisé	56
I Description du dispositif	57
II Cartouches	58
III Tube microporeux	58
IV Détermination de la constante de Henry	59
4 Analyse des pesticides étudiés	60
I Analyse par GC-NPD	60
II Analyse par GC-PID	62
III Réactifs	63
B Mesures de pressions de vapeur	64
1 Dispositif expérimental	64
I Appareillage	64
II Procédure expérimentale	66
2 Principe des mesures de pressions de vapeur	67
I Détermination du taux de fuite	67
II Détermination expérimentale de la pression de vapeur saturante	67
3 Validation du dispositif	67
C Cellules d'absorption	71
1 Dispositif expérimental	71
2 Mesures de coefficient d'absorption molaire	73
I Définition	73
II Procédure expérimentale	73
III Validation de la méthode	74
D Conclusion	75
Bibliographie – Chapitre 2	76
Chapitre 3 : Résultats expérimentaux - Constante de Henry	79
A L'EPTC	80
1 Conditions expérimentales	80
2 Résultats	81
3 Comparaison avec la littérature	84
B La trifluraline	86
1 Conditions expérimentales	86
2 Résultats	87
3 Comparaison avec la littérature	89
C Distribution entre les phases liquide et gazeuse de l'atmosphère	91
Bibliographie – Chapitre 3	92

<i>Chapitre 4 : Résultats expérimentaux - Spectres d'absorption</i>	94
<i>A Conditions expérimentales</i>	95
1 Les réactifs	95
2 Les domaines de concentrations utilisées	95
<i>B Résultats</i>	96
1 Détermination absolue des coefficients d'absorption molaire à une longueur d'onde donnée	96
2 Détermination des spectres entiers	98
<i>C Comparaison avec la littérature</i>	110
<i>D Conclusion</i>	112
<i>Bibliographie – Chapitre 4</i>	113
<i>Conclusion</i>	114
<i>Publications relatives à cette thèse</i>	117
<i>Résumé de la thèse</i>	118
<i>Thesis Abstract</i>	120

Liste des figures

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

Figure I.2 : Evolution des matières actives dans les substances utilisées en France. [INERIS, 2000]

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 : Schéma du principe de fonctionnement du détecteur NPD.

Figure II.6 : Schéma de principe d'un détecteur PID. [1] Les molécules de gaz/vapeur pénètrent dans l'appareil. [2] Les molécules de gaz/vapeur sont ionisées par le rayonnement UV produit par la lampe. [3] Les molécules ionisées sont collectées par une électrode, induisant un très faible courant. [4] Les molécules sortent de l'appareil.

Figure II.7 : Dispositif expérimental de mesure de pressions de vapeur.

Figure II.8 : Évolution de la pression de vapeur au dessus de l'éthylène glycol à 344,9 K, en fonction du temps de l'expérience. Les triangles rouges correspondent aux valeurs expérimentales non corrigées alors que les triangles en bleu sont les valeurs corrigées par le taux de fuite (voir texte).

Figure II.9 : Représentation de $\ln P_0$ en fonction de $1/T$. Comparaison des pressions de vapeur saturantes déterminées expérimentalement dans ce travail avec les valeurs de la littérature [Handbook, 1997-1998]. Les lignes correspondant aux régressions linéaires en accord avec l'équation d'Antoine (voir Eq.II-5).

Figure II.10 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectres UV-visible (vue de dessus).

Figure II.11 : Comparaison des coefficients d'extinction molaire ϵ (en $M^{-1} cm^{-1}$) de l'alachlore entre 240 et 340 nm mesuré à $298 \pm 2K$ dans ce travail dans le méthanol et dans un précédent travail en solution aqueuse [Feigenbrugel et al 2005] : (—) Ce travail en utilisant une lampe deutérium ; (●) Ce travail en utilisant une lampe Hg-Ar ; (· · ·) Feigenbrugel et al. (2005) en utilisant une lampe deutérium ; (▲) Feigenbrugel et al. (2005) en utilisant une lampe Hg.

Figure III.1 : Constantes de Henry de l'EPTC en fonction du débit à 293 K.

Figure III.2 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour l'EPTC.

Figure III.3 : Constante de Henry de la trifluraline en fonction du débit à 293 K.

Figure III.4 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour la trifluraline entre 278 et 293 K.

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

Figure IV.2 : Absorbance à 240 et 280 nm pour le mecoprop-p.

Figure IV.3 : Absorbance à 253,7 nm pour la pendiméthaline.

Figure IV.4 : Absorbance à 253.7 nm pour le propanil.

Figure IV.5 : Absorbance à 253,7 nm pour la trifluraline.

Figure VI.6 : Absorbance à 253.7 nm pour la chloropicrine.

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

Figure IV.8 : Absorbance à 253,7 nm pour le naled.

Figure IV.9 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée de l'EPTC.

Figure IV.10 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du mecoprop-p.

Figure IV.11 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée de la pendiméthaline.

Figure IV.12 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du propanil.

Figure IV.13 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée de la trifluraline.

Figure IV.14 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique développée de la chloropicrine.

Figure IV.15 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du chlorotalonil.

Figure IV.16 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du naled.

Figure IV.17 : Spectre UV-visible de la chloropicrine dans le méthanol à 298 ± 2 K (Ce travail) et comparaison avec le spectre obtenu en phase gazeuse par Carter et al. (1997). Les données de Carter et al. ont été extraites à partir de la figure 1 de leurs travaux [Carter et al., 1997].

Liste des tableaux

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

Tableau I.2 : Principales activités agricoles de la France [FAO, 2004].

Tableau I.3 : Principales caractéristiques d'utilisation agricole des pesticides étudiés.

Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés.

Tableau II.1 : Rampes de température appliquées pour l'analyse des échantillons en GC-NPD pour la Trifluraline et GC-PID pour l'EPTC.

Tableau II.2 : Vapeurs expérimentales des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol mesurées dans ce travail entre 308 et 385 K et comparaison avec la littérature.

Tableau III.1 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ de l'EPTC en fonction de la température.

Tableau III.2 : Comparaison des valeurs de constantes de Henry expérimentales de l'EPTC avec des travaux antérieurs.

Tableau III.3 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ de la trifluraline en fonction de la température.

Tableau III.4 : Comparaison des valeurs de H de la trifluraline avec les précédents travaux.

Tableau IV.1 : Coefficient d'absorption molaire ε du mecoprop-p, de la pendiméthaline, du propanil et de la trifluraline entre 240-340nm.

Tableau IV.2 : Coefficient d'absorption molaire ε de la pendiméthaline et de la trifluraline entre 350 et 550 nm.

Tableau IV.3 : Coefficient d'absorption molaire ε de la chloropicrine, du chlorothalonil et du naled entre 240-340 nm.

Introduction

La **France** est le **premier consommateur européen de pesticides** et représente à lui seul 1/3 de la consommation totale européenne, soit 80 000 tonnes par an. Les pesticides sont principalement utilisés en agriculture à 90% mais aussi pour les parcs et jardins des villes ou dans les jardins des particuliers. Depuis la fin de la deuxième guerre mondiale, le développement de l'usage des pesticides a été exponentiel.

On retrouve maintenant ces pesticides ou leurs résidus absolument partout dans l'environnement, les fruits et légumes ou même le corps humain. Un certain nombre d'études ont été réalisées sur ce sujet et les résultats concordent tous : **la contamination par les pesticides est généralisée**. En effet, lors de la pulvérisation des pesticides sur les cultures, 25 à 75 % des quantités appliquées partent dans l'atmosphère, ce qui entraîne une contamination de l'air, des brouillards et des pluies. Ainsi, selon l'Institut Français de l'environnement (IFEN), on trouve des résidus de pesticides dans 96% des eaux superficielles et dans 61% des eaux souterraines en France. De la même façon, l'INRA de Rennes a montré que tous les échantillons d'eau de pluie collectés entre 1995 et 1996, contenaient tous des pesticides et 60% d'entre eux dépassaient les seuils autorisés pour l'eau de distribution. Il en ressort également que plus de 50% des fruits et des légumes produits par l'agriculture française (hors bio) contiennent des résidus de pesticides. Il est notamment difficile d'imaginer qu'une pomme subit en moyenne 27 traitements différents avant sa mise sur le marché, on peut parfois aller jusque 36 traitements dans certaines régions.

Les pesticides posent un véritable problème de santé publique, bien entendu pour les utilisateurs qui sont les plus exposés, mais aussi pour la population en général. En effet, les effets de faibles quantités de pesticides pendant des périodes longues posent de nombreux problèmes de santé et ce sans parler des effets synergiques potentiels dont il est difficile d'évaluer les conséquences. Malgré le manque criant de recherches sur ce sujet en France, des études françaises et bien sûr des études épidémiologiques internationales montrent que les personnes exposées aux pesticides ont plus de risque de développer de nombreuses maladies que les autres : cancer, malformations congénitales, problèmes d'infertilité, problèmes neurologiques ou encore système immunitaire affaibli sont plus fréquent chez eux.

De nombreux pesticides tels que le lindane 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'environnement et notamment 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 quant à elles 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 constante de Henry de deux herbicides (EPTC et trifluraline), ce qui nous permet de connaître leur distribution entre les phases aqueuse et gazeuse de l'atmosphère. Enfin, la photolyse directe du pesticide dépend en partie de sa capacité à absorber la lumière. Le **chapitre 4** présente ainsi les spectres d'absorption dans le proche ultraviolet et le visible pour 8 pesticides. Ces données sont discutées et permettent a priori de prévoir si la photolyse du pesticide a lieu dans l'environnement et en particulier dans le compartiment atmosphérique.

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 les puits des pesticides dans l'atmosphère seront explicités : 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 seront passés en revue et commentés. Dans la seconde partie de ce chapitre, seront 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; Pesce et *al.*, 2008; Mazet et *al.*, 2005; Claver et *al.*, 2006], dans les eaux usées [Katsoyiannis et Samara, 2004], dans les eaux souterraines [Claver et *al.*, 2006], dans les lacs [Konstantinou et *al.*, 2006; Carvalho et *al.*, 2009] et dans les eaux de pluie [Rouvalis et *al.*, 2009]. Ces produits phytosanitaires sont également présents dans l'air intérieur [Garcia-Jares et *al.*, 2009], dans l'air ambiant [Yusà et *al.*, 2009], sur les particules de l'atmosphère [Scheyer et *al.*, 2005a; Foreman et *al.*, 2000] et dans les aliments [Elpiniki et Triantafyllos, 2009; Knezevic et Serdar, 2009; Katz et Winter, 2009]. Par conséquent, les pesticides sont présents dans toutes les phases de l'environnement et notamment de l'atmosphère. Spatialement, on en retrouve dans les villes comme dans les campagnes [Scheyer et *al.*, 2005b; Wang et *al.*, 2008].

Les études sur les pesticides se focalisent la grande partie du temps 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, qui contiennent par exemple 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 possèdent une probabilité plus grande de

développer un cancer [Brito de Sa Stoppelli et Cretana, 2005; Rezendez de et *al.*, sous press, a], d'avoir des problèmes de stérilité [Petrelli et Mantovani, 2002] ou encore d'avoir un dérèglement du système nerveux central [Hogberg et *al.*, 2009].

Il est important, aux vues de ces risques, de mieux comprendre quel est le devenir d'un pesticide lorsqu'il entre dans l'environnement et en particulier dans l'atmosphère.

2 Les sources de pesticides

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 [Asman et *al.*, 2005 ; Rial-Otero et *al.*, 2004 ; 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, 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

La volatilisation est définie comme le processus par lequel un composé s'évapore vers l'atmosphère depuis un autre compartiment environnemental [Voutsas et *al.*, 2005]. Ainsi, 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 être 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 jusqu'à 90% 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 ; Lyma et *al.*, 1990]), la nature de la surface d'adsorption du pesticide [Rüdel, 1997], et les propriétés du sol [Lyma et *al.*, 1990]. 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] : la volatilisation des pesticides depuis les plantes est trois fois plus élevée que celles provenant du sol dans des conditions météorologiques similaires [FOCUS Working Group, 2008]. La formulation, les caractéristiques des applications et les conditions météorologiques jouent un rôle important dans les processus de volatilisation dans le cas des plantes [Leistra et *al.*, 2006]. Ainsi, en l'absence d'humidité dans le sol, il a été montré que la volatilisation était faible voire nulle [Spencer et *al.*, 1969 ; Majewski et *al.*, 1991 ; Chérif et Wortham, 1997]. Par contre, 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 résumé, 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

L'érosion éolienne est un mécanisme complexe de dégradation du milieu sous l'action du vent. Elle conduit à une sévère dégradation environnementale par l'appauvrissement du sol et le déplacement de volumes élevés de particules par le vent [Mainguet et Dumay, 2007].

Les composés de type granulés ou poudres ainsi que 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.*, 2006 ; Ontario, 2008]. Les plus petites particules sont entraînées préférentiellement dans l'atmosphère. Ainsi, les particules avec un 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 ni 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 (comme leur pression de vapeur, la constante de Henry) ainsi que des conditions climatiques (température, vent, hauteur des nuages, humidité et concentration de matière suspendue [Tsal et Cohen, 1991; Briand et *al.*, 2002; Yusà et *al.*, 2009]. 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 est importante puisqu'elle détermine le devenir environnemental des composés, en particulier dans l'atmosphère, en influençant les dépôts sec et humide, la dégradation photochimique mais également le transport dans l'atmosphère [Yusà et *al.*, 2009].

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 :

$$K_p = \frac{[P]}{[G] \times [TSP]} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

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 :

$$\Phi = \frac{[P]}{[P] + [G]} = \frac{cS_t}{P_L^\circ + cS_t} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

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 2×10^{-4} Pa, plus de 90% de la substance est en phase gazeuse. A l'inverse, pour $P_L^\circ < 2 \times 10^{-6}$ Pa, plus de 90% de la molécule est adsorbée sur les particules en suspension.

Lors de mesures de terrain, Sanusi (1999) rapporte que des pesticides de la famille des organochlorés et des carbamates possédant des pressions de vapeur variant entre $5,6 \times 10^{-3}$ à 31×10^{-3} Pa (à savoir $P_L^\circ > 2 \times 10^{-4}$ Pa) ont été retrouvés majoritairement en phase gazeuse, conformément au modèle prédictif cité ci-dessus. Van Dijk et *al.* (1999) ont également observé que des pesticides comme le lindane, la trifluraline, le chlorpyrifos et le métolachlor, qui possèdent des pressions de vapeur comprises entre 27×10^{-3} et 62×10^{-3} Pa (soit encore supérieure à 2×10^{-4} Pa) sont presque exclusivement présents dans la phase gazeuse.

A l'inverse, selon Sanusi (1999), des carbamates de pressions de vapeur comprises entre 3×10^{-7} et $4,1 \times 10^{-5}$ Pa sont présents essentiellement en phase particulaire (jusqu'à 70%), ce qui est en assez bon accord avec le modèle présenté ci-dessus.

A partir des pressions de vapeurs des différents composés étudiés (voir tableau 1.4), la chloropicrine (100 %), l'EPTC (99 %), le mecoprop-p (90 %), le naled (99.9 %), la pendiméthaline (99 %) et la trifluraline (99.8 %) sont essentiellement en phase gazeuse d'après ce modèle. Les proportions de clorothalonil et de propanil adsorbées sur les particules peuvent quant à elles atteindre respectivement 25 et 29 %. On peut donc s'attendre à trouver ces deux composés à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire.

Cependant, ce modèle (présenté dans l'équation 1.2) 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]. Goss 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 :

$$\log K_p = \frac{a}{T} + b \quad (\text{Eq. 1.3})$$

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_{OA}) exprime la tendance qu'a un composé à migrer de l'air vers un produit organique. K_{OA} 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_{OA} 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_{oA} 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 :

$$f_x = \frac{H \times R \times T \times L_{WC}}{H \times R \times T \times L_{WC} + 1} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

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 photochimique 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.

Par ailleurs, la constante de Henry indique la tendance d'une substance à se déplacer de l'eau vers l'air. C'est un indicateur plus approprié que la pression de vapeur saturante pour estimer la volatilisation d'un pesticide (depuis le sol ou les feuilles) puisqu'elle prend en compte la solubilité de produit. Les pesticides sont considérés comme volatils quand la constante de Henry est supérieure à $2,5 \times 10^{-5} \text{ Pa. m}^3.\text{mole}^{-1}$, soit $4,05 \times 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$ [Chaigneau et Chauvel, 2004].

III Le transport

L'atmosphère est le principal vecteur de dissémination de produits organiques semi-volatiles 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., 2006]. 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.

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 associé 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:

$$V_d = 100 \times \left(\frac{X}{86400} \right) \quad (\text{Eq. 1.5})$$

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 seconde 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]. L'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (noté aussi 2,4-D) est un désherbant de formule brute $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$ sélectif contre les mauvaises herbes mais inactif sur le gazon et les céréales [Wikipedia, 2009].

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

Dans l'atmosphère, les pesticides peuvent être dégradés directement par la photolyse sous l'action seule de la lumière solaire ou encore par des réactions photochimiques impliquant les radicaux OH et NO_3 [Le Person et *al.*, 2007 ; Feigenbrugel et *al.*, 2006] ou encore l'ozone. En phase gazeuse, l'oxydation initiée par le radical OH est la voie d'élimination prépondérante pour le plus grand nombre de pesticides [Atkinson, 1999].

Via ces réactions, les pesticides sont transformés en molécules à plus petits poids moléculaires. Les polluants et les produits phytosanitaires en particulier peuvent être ainsi partiellement ou complètement dégradés.

a La photolyse

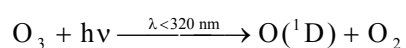
La photolyse directe est une voie d'élimination des pesticides de l'atmosphère. Le taux de photodissociation est fonction de la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ pour les molécules dans la phase gazeuse, ou du coefficient d'absorption molaire $\epsilon(\lambda)$ pour les molécules dans 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 car l'atmosphère absorbe l'intégralité de la lumière en dessous de cette longueur d'onde. 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 classique 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 ; Le Person et *al.*, 2007]. 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 Les réactions de photo-oxydation

Les principaux oxydants de la troposphère

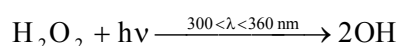
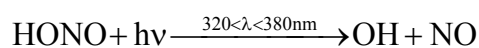
Les pesticides peuvent être éliminés de l'atmosphère par des réactions d'oxydation photochimiques. Les principaux oxydants dans la troposphère en phase gazeuse sont le radical OH et O₃, avec une contribution nocturne du radical NO₃. Les atomes de chlore peuvent également jouer un rôle dans les zones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

Les réactions vis à vis des radicaux NO₃ ainsi que de l'ozone sont des processus considérés comme lents, tandis que la réaction avec le radical OH semblent 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 1×10^6 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 :



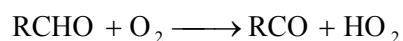
Seule une faible partie d'atome O(¹D) formé réagit avec la vapeur d'eau pour former des radicaux OH. Le reste est désactivé par collision avec O₂ ou N₂.

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 impliquant les oxydes d'azote (NO_x) ou par la photolyse de H₂O₂, selon :

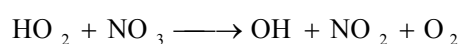
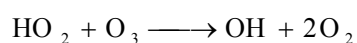
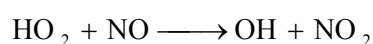


L'acide nitreux s'accumule pendant la nuit par réaction hétérogène de NO₂ avec H₂O adsorbée, et est rapidement photodissocié dès le lever du jour.

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.



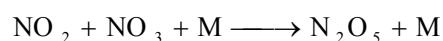
Les radicaux HO₂ peuvent former des radicaux OH selon les réactions suivantes :



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 et pour l'homme [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 ; Feigenbrugel et *al.*, 2006 ; Le Person et *al.*, 2007] 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

Cette seconde sous partie du chapitre 1 est consacrée à la présentation des produits phytosanitaires étudiés dans le cadre de cette thèse. Au début de la thèse (novembre 2005), les pesticides dont l'incorporation était autorisée dans les produits commerciaux (inscrites à l'annexe I de la directive 91/414/CE) ont été choisis préférentiellement. Les 8 pesticides sélectionnés (5 herbicides, 2 fongicides et 1 insecticide) correspondent à des tonnages importants aussi bien aux Etats-Unis qu'en Europe. Les propriétés physico-chimiques des molécules telles que la solubilité dans l'eau et la tension de vapeur, 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.

1 L'agriculture en Alsace et en France

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 [Agreste, 2001]. On peut voir ci-dessous la répartition géographique des cultures en Alsace, (Figure I.1).



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, [Feigenbrugel, 2005]

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 Les différents types de cultures en France

La France est devenue le premier pays agricole de l'Union Européenne. L'agriculture française emploie 3,6% de la population active totale. Les principales productions sont les céréales (blé, maïs), le sucre, les fruits et les légumes. L'agriculture française comprend 348 000 exploitations pour une surface exploitée de 25,5 millions d'hectares (en 2003), soit une moyenne de 71 hectares par exploitation.

Tableau I.2: Principales activités agricoles de la France [FAO, 2004].

Produits	Volumes (en milliers de tonnes)	Rang mondial
Blé	39 641	5 ^e
Betteraves à sucre	29 419	1 ^{er}
Maïs	15 743	5 ^e
Orange	10 999	5 ^e
Raisins	7 800	2 ^e
Pomme de terre	6 900	10 ^e
Graine de colza	3 961	5 ^e
Légumes frais	3 000	8 ^e
Pomme	2 400	4 ^e
Tomates	855	22 ^e

En France, les pesticides les plus employés sont les fongicides (depuis la fin des années 70), suivent les herbicides et les insecticides. La Figure I. 2 illustre l'utilisation des matières actives (produits phytosanitaires) depuis 1970 jusqu'en 2000. Il est à noter que les pesticides sont de plus en plus employés. De 1983 à 1991, leur utilisation est relativement constante, diminue même jusqu'en 1995 puis augmente à partir de 1996. Les insecticides et les autres produits phytosanitaires ont quant à eux un tonnage de matières actives relativement constant.

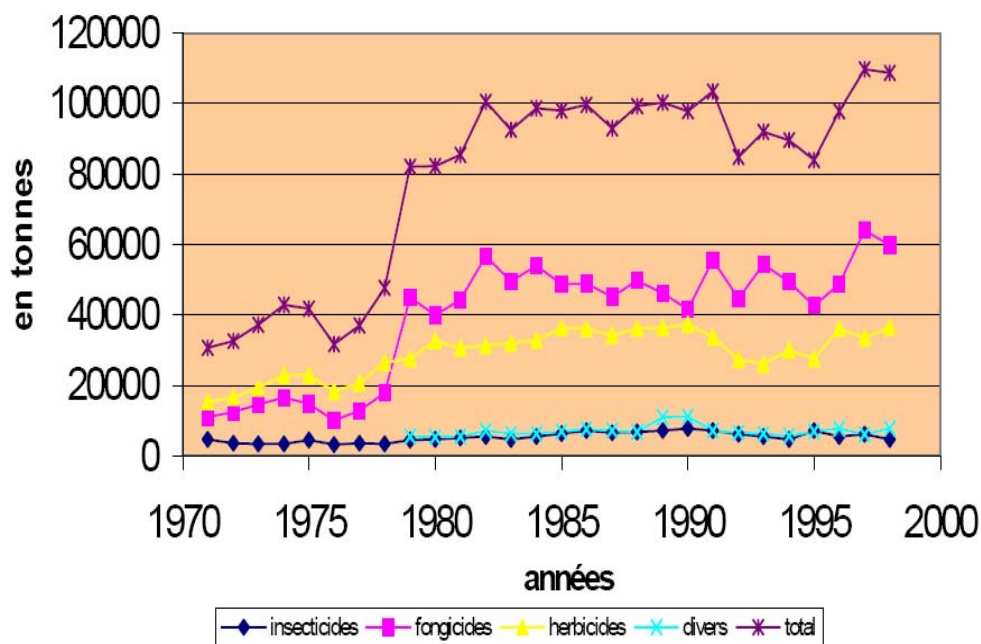


Figure 1.2. Evolution des matières actives dans les substances utilisées en France. [INERIS, 2000]

La France, avec une consommation d'environ 100 000 Tonnes/an, occupe le deuxième rang mondial derrière les Etats-Unis (600 000 Tonnes/an), et la première place en Europe [Marliere, 1999].

2 Caractéristiques agricoles des pesticides étudiés

Avant le développement des pesticides synthétiques, les fermiers ont employé les substances naturelles telles que l'arsenic et le pyrèthre (le pyrèthre de Dalmatie est une plante herbacée vivace de la famille des Asteraceae (Composées), cultivée pour ses fleurs dont on tire une poudre insecticide).

L'utilisation de pesticide a été créditée de l'augmentation des rendements des récoltes et est devenue une partie intégrale des pratiques agricoles dans le milieu des années 1950.

Pendant les dernières cinq décennies, l'agriculture américaine a dispersé 15 milliards de tonnes de pesticides dans l'environnement. En outre, vers la fin des années 1940, les gouvernements locaux et fédéraux ont commandité la pulvérisation du DDT (DichloroDiphénylTrichloroéthane) et d'autres insecticides dans les communautés urbaines afin d'éradiquer les moustiques, les mites gitanes, les coléoptères japonais et d'autres insectes jugés nocifs [The Texas Environmental Almanac, 1995].

Dans ce travail, nous avons étudié les pesticides associés aux cultures prédominantes en France, en Europe et/ou USA. Le tableau 1.3 présente les pesticides étudiés dans cette thèse et plus précisément nous renseigne sur la classe du pesticide, sa famille chimique, les cultures ciblées et les quantités utilisées aux Etats Unis et/ou en Europe.

Tableau 1.3 : Principales caractéristiques d'utilisation agricole des pesticides étudiés.

Pesticide	Classe	Famille Chimique	Cultures ciblées	Quantité utilisée (kg.an⁻¹)
Chloropicrine	Fongicide	Non classé	Haricot, pomme de terre et coton [U.S.G.S 2002]	6,1 x 10 ⁶ aux Etats Unis [U.S.G.S 2002]
Chlorothalonil	Fongicide	Chloronitriles	Cacahuètes, pomme de terre, tomate, pastèque, oignon, cerise, haricot, concombre, canneberge et citrouille. [U.S.G.S 2002]	3,2 x 10 ⁶ aux Etats Unis [U.S.G.S 2002]
EPTC	Herbicide	Carbamates	Haricot, pomme de terre, luzerne, sucre, betterave, blé, tomate [U.S.G.S 2002]	2,5 x 10 ⁶ aux Etats Unis [U.S.G.S 2002]
Mecoprop-p	Herbicide	Aryloxyacides (chlorophenoxy acide)	Blé, orge et avoine	4,0 x 10 ⁶ Grande Bretagne [Davis et al., 1993]
Pendiméthaline	Herbicide	Dinitroanilines	Oignons et maïs	5,7 x 10 ⁶ aux Etats Unis [U.S.G.S 2002]
Propanil	Herbicide	Amides	Riz	3,5 x 10 ⁶ aux Etats Unis [U.S.G.S 2002]
Trifluraline	Herbicide	Dinitroanilines	Soja, coton, luzerne, tournesol, blé, haricot, orge, canne à sucre, tomate, pois	3,9 x 10 ⁶ aux Etats Unis [U.S.G.S 2002]
Naled	Insecticide	Organophosphorés	Coton, luzerne, fraises, betterave, brocoli, noix, carthame, raisin, haricot et chou-fleur.	7,7 x 10 ⁴ aux Etats Unis [U.S.G.S 2002]

Parmi les produits phytosanitaires étudiés (voir tableau 1.3), on peut dénombrer ainsi 2 fongicides, 5 herbicides et 1 insecticide.

I Les herbicides étudiés

Comme vu auparavant, les herbicides sont les produits phytosanitaires les plus utilisés après les fongicides.

EPTC

L'EPTC (1-ethylsulfanyl-N,N-dipropyl-formamide) [Chemindustry, 2008] est un herbicide de la famille des thiocarbomates [EXTOXNET,1996]. En 1997 et 2000, les quantités annuelles d'EPTC, utilisées pour l'agriculture aux Etats-Unis sont estimées à $3,9 \times 10^6$ kg [U.S.G.S., 1997] et $2,5 \times 10^6$ Kg [U.S.G.S., 2002].

Mecoprop-p

Le Mecoprop-p (2-(4-chloro-2-méthyl-phénoxy) acide propanoïque) Chemindustry, 2008] est un herbicide de la famille des aryloxyacides [Tomlin, 1994]. Il est appliqué en traitement post-émergent sur le blé, l'orge et l'avoine. En 1997 et 2000, les quantités annuelles de mecoprop-p utilisées pour l'agriculture aux Etats-Unis et Grande Bretagne sont estimées respectivement à $3,2 \times 10^3$ kg [U.S.G.S., 1997] et $2,5 \times 10^6$ kg [Davis et al., 1993] .

Pendiméthaline

La pendiméthaline (N-(1-éthylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine) [Strandberg et Scott-Forsmand, 2004] est un herbicide de la famille des dinitroanilines [Tomlin, 1994] utilisé comme un post-émergent pour la production de riz [Koger et al, 2006] mais et également appliqué sur le soja, le coton, le blé, les cacahuètes, la canne à sucre, la culture du tabac, le tournesol, les pommes de terre et les haricots noirs. L'application de pendiméthaline montre d'excellents résultats contre les mauvaises herbes dans les récoltes de légumes et de fruits [Miller et Libbey, 1995 ; Qasem, 1996 ; Smith, 2004]. En 1997 et 2000, les quantités annuelles de pendiméthaline, utilisées pour l'agriculture aux Etats-Unis sont estimées à $1,2 \times 10^7$ kg [U.S.G.S., 1997] et $5,7 \times 10^6$ kg [U.S.G.S., 2002]. Comme tous les herbicides de la famille des dinitroanilines, la pendiméthaline est relativement volatil [Anderson, 1996].

Propanil

Le propanil (3',4'-dichloropropionanilide) [Gomez de Barreda Ferraz et al., 2004] est un herbicide de la famille des acetanilides [EXTOXNET,1996] et est utilisé comme un produit post-émergent pour la production de riz avec des applications de 2,5 à 5,0 kg/ha) [Gomez

de Barreda Ferraz et *al.*, 2004] . En 1997 et 2000, les quantités annuelles de propanil, utilisées pour l'agriculture aux Etats-Unis sont estimées à $3,6 \times 10^6$ kg [U.S.G.S., 1997] et $3,5 \times 10^6$ Kg [U.S.G.S., 2002].

Trifluraline

Comme la pendiméthaline, la trifluraline (2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluorométhyl)aniline) [Chemindustry, 2008] est un herbicide de la famille des dinitroanilines [EXTOXNET, 1996]. Cet herbicide est appliqué sur le soja, le coton, le blé, la luzerne, le tournesol, les haricots noirs, la canne à sucre et l'orge. La production et donc son utilisation a significativement augmenté depuis les années 1970 [USDA, 1991]. En 1997 et 2000, les quantités annuelles de trifluraline, utilisées pour l'agriculture aux Etats-Unis avaient atteint $9,7 \times 10^6$ kg [U.S.G.S., 1997] et $3,9 \times 10^6$ Kg [U.S.G.S., 2002].

II Les fongicides étudiés

Comme nous l'avons vu, les fongicides constituent la classe des produits phytosanitaires produits en quantités les plus importantes.

Chlorothalonil

Le Chlorothalonil (2,4,5,6-tétrachlorobenzène-1,3-dicarbonitrile) [Chemindustry, 2008] est un fongicide de la famille des chloronitriles [EXTOXNET, 1996]. Il est appliqué sur les pommes de terre, les cacahuètes, les tomates, les oignons, les pastèques, les haricots, le céleri, les concombres, la courge, la citrouille ou encore les cerises. En 1997 et 2000, les quantités annuelles de chlorothalonil utilisées pour l'agriculture aux Etats-Unis étaient estimées à $4,5 \times 10^6$ kg [U.S.G.S., 1997] et $3,2 \times 10^6$ kg [U.S.G.S., 2002].

Chloropicrine

La chloropicrine (trichloro-nitro-méthane) [Chemindustry, 2008] est également une substance active qui présente un effet fongicide, et qui appartient à la famille chimique des aliphatiques. Elle est appliquée sur les cultures de tabac, de tomate, de fraise, de poivre, de raisin, d'oignon, de pastèque, de pomme de terre, de concombre et d'amande. En 1997 et 2000, les quantités annuelles de chloropicrine utilisées pour l'agriculture aux Etats-Unis étaient estimées à $5,9 \times 10^6$ kg [U.S.G.S., 1997] et $6,1 \times 10^6$ Kg [U.S.G.S., 2002].

III Les insecticides étudiés

Un seul insecticide a été étudié dans le cadre de ce travail.

Naled

Le Naled (ou 1,2-dibromo-1,1-dichloro-2-diméthoxyphosphoryloxy-éthane) [Chemindustry, 2008] est un insecticide de la famille des organophosphates [EXTOXNET, 1996] qui est appliqué sur le coton, les brocolis, le carthame (appelé « Faux-Safran »), le chou-fleur, la betterave, le chou, les fraises, la noix, la luzerne, le raisin et les haricots. En 1997 et 2000, les quantités annuelles du naled utilisées pour l'agriculture aux Etats-Unis sont estimées à $2,6 \times 10^5$ kg [U.S.G.S., 1997] et $7,7 \times 10^4$ Kg [U.S.G.S., 2002].

IV Les réglementations en vigueur

La Directive 91/414/CEE du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des pesticides, est la directive européenne visant à réglementer l'utilisation et le contrôle à l'intérieur de l'Union européenne des pesticides sous leur normes commerciales [Conseil de l'Europe, 1991]. L'objectif principal de cette directive est d'autoriser l'utilisation de produit comme les pesticides par les différents états membres au sein de l'Union Européenne. Parmi les pesticides autorisés, on retrouve dans cette directive le chlorothalonil, la pendiméthaline et le mecoprop-p, 3 des pesticides étudiés dans ce travail.

En France, le Ministère de l'agriculture et de la pêche délivre les Autorisations de Mise sur le Marché (AMM) des produits phytosanitaires. Depuis le 1^{er} juillet 2006, en application de la loi d'orientation agricole du 5 janvier 2006, l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (AFSSA) est chargée de l'évaluation de la toxicologie et de l'efficacité des produits et des adjuvants, préalables à cette autorisation.

La régulation pour l'utilisation des pesticide aux Etats Unis est quant à elle assurée par la FIFRA (Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act) [EPA, 2009].

Chloropicrine

Pour l'Union Européenne, cette substance active est en révision en vue de l'inscription à l'annexe I de la directive 91/414/CEE. Cette substance active est autorisée dans la composition de préparations bénéficiant d'une autorisation de mise sur le marché pour la France [Conseil de l'Europe, 1991].

Chlorothalonil

Le chlorothalonil est une substance active inscrite à l'annexe I de la directive 91/414/CEE de l'Union Européenne. Le chlorothalonil est également autorisé dans la

composition de préparations bénéficiant d'une autorisation de mise sur le marché pour la France [Conseil de l'Europe, 1991].

EPTC

L'EPTC est une substance active inscrite dans l'Annexe I de la directive 91/414/ECC depuis le 20 novembre 2002. De fait, son incorporation dans les produits commerciaux est autorisée [EC, 2002].

Mecoprop-p

La substance active est inscrite dans l'annexe I de la directive 91/414/CE du 15 juillet 1991 ce qui permet son incorporation dans les formulations commerciales [EC, 2008].

Naled

La décision de la Commission n° 2005/788/CE du 11 novembre 2005 évoque la non-inscription du Naled à l'annexe I de la directive 91/414/CEE et de fait le retrait des autorisations de produits phytopharmaceutiques contenant cette substance active. L'avis paru au Journal Officiel du 22 février 2006 (après le début de la présente thèse) retire les autorisations de mise sur le marché des produits contenant du naled, pour tous les usages agricoles et non agricoles pour la France.

Pendimethaline

La pendiméthaline est une substance active inscrite dans l'annexe I de la directive 91/414/CE du 15 juillet 1991, ce qui permet son incorporation dans les formulations commerciales.

Propanil

Ce composé vient de se voir retirer son autorisation pour l'incorporation dans des produits phytopharmaceutiques. Cette décision date du 30/09/08 (décision n° 2008/769/CE) à savoir à la fin du présent travail expérimental [EC, 2008].

Trifluraline

La trifluraline est citée comme une substance pertinente dans les arrêtés pris en application du décret du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses et l'arrête du 30 juin 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses [Brignon et Gouzy, 2007].

La trifluraline était listée en tant que substance autorisée par la décision 2455/2001/CE du 20 novembre 2001. Néanmoins, par la décision de la commission du 20 septembre 2007 (soit 2 ans après le début de la thèse), la trifluraline est retirée de l'annexe I de la directive

91/414/CEE. En conséquence, tous les produits commerciaux contenant cette substance doivent être retirés du marché à partir de cette date [EC, 2007].

3 Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés

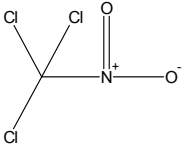
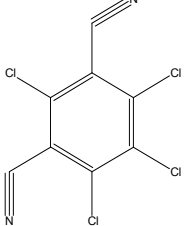
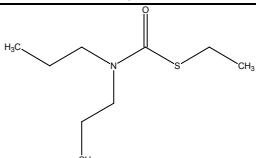
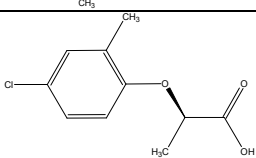
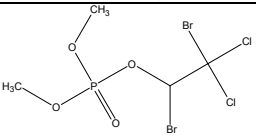
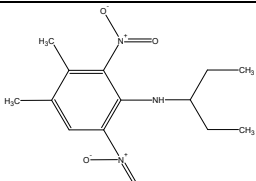
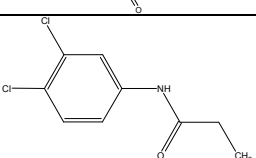
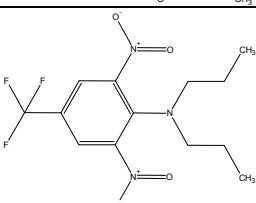
Le devenir des pesticides dans l'environnement peut être évalué à partir de quelques propriétés physico – chimiques [Calvet et *al.*, 1996 ; Mouvent, 1996 ; Czernichowski-Lauriol et Caudron, 1999], comme le temps de demi-vie, qui est la durée au bout de laquelle la moitié de la substance initialement introduite est dégradée. Cette propriété donne une indication sur sa persistance dans l'environnement et notamment dans le sol, l'eau ou l'air.

La solubilité dans l'eau indique la tendance du composé à être entraîné sous sa forme dissoute. Enfin, la constante de Henry, elle rend compte de la volatilité potentielle d'une substance depuis les sols traités.

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 [Feigenbrugel, 2005].

Tableau 1.4 : Caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés.

Pesticide	Structure chimique	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	Pression de vapeur (mPa)	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	Constante de Henry (mol.L ⁻¹ .atm ⁻¹)
Chloropicrine		164,4 ^a	2,3 x 10 ⁶ (20°C) ^a	<0,01 ^a	2,311 ^a
Chlorothalonil		265,92 ^a	76 x 10 ⁻³ (25°C) ^a	0,81 (25°C) pH=7 ^a	4,053 x 10 ³ (25°C) ^a
EPTC		189,3 ^a	20,2 x 10 ³ (25°C) ^a	375 (25 °C) ^a	99 (20°C) ^d
Mecoprop-p		214,6 ^a	0,23 (20°C) ^a	860 pH=3,1 ^a	1,78 x 10 ⁶ ^a
Naled		380,84 ^a	266 (20 °C) ^a	<1 mg/L (20 °C) ^c	15,3 ^f
Pendiméthaline		281,3 ^a	1,94 (25°C) ^a	0,33 (20 °C) pH = 7 ^a	37,1 ^a
Propanil		218,08 ^a	62 x 10 ⁻³ (25°C) ^a	130 (25°C) ^a	27,8 x 10 ⁴ ^g
Trifluraline		335,5 ^b	13,7 (25°C) ^c	<1 mg/L (27°C) ^c	9,6 ^e (20°C)

^a AGRITOX, 2005.^b EXTOWNET, 1996.^c Kidd et James, 1991.^d Majewski et Capel, 1995.^e Rice, 1997.^f Luo, sous presse, a.^g Coupe, 2000.

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.4.

4 Toxicité

La quantité de pesticides utilisée a un impact sur l'environnement via la dégradation de la qualité des écosystèmes existants et sur la santé humaine.

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].

Différents pesticides ont été impliqués dans des problèmes neurotoxiques chroniques, la perturbation endocrinienne, la génotoxicité, la mutagénicité et la carcinogenèse [Maroni et Fait, 1993 ; Abou-Donia, 2003 ; Galloway et Handy, 2003 ; Choi et al., 2004]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé qu'il y a chaque année dans le monde 1 million de graves empoisonnements par les pesticides [WHO, 1989].

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 lorsque 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 définie.

I Les herbicides étudiés

La toxicité des 5 herbicides étudiés est explicitée ci-dessous.

EPTC

L'EPTC n'a pas une toxicité très aiguë pour l'homme. La LD50 rapportée chez les rats, les souris, les chats et les lapins par voie orale est respectivement égale à 1632 mg.kg⁻¹, 3160 mg.kg⁻¹, 112 mg.kg⁻¹ et 2460 mg.kg⁻¹ [U.S. National Library of Medicine, 1995 ; Weed Science Society of America, 1994]. L'EPTC est de ce fait un composé légèrement toxique et est rangé dans la classe III de toxicité de l'EPA.

Mecoprop-p

Dans le cas du mecoprop-p, des expositions sur de courtes périodes conduisent à de légères irritations de la peau et des yeux, tandis que de plus longues provoquent quant à elles des allergies sur la peau et des perturbations dans la vision [U.S. Environmental Protection Agency, 1986]. La LD50 par voie orale est 930-1210 mg.kg⁻¹ chez le rat et 650 mg.kg⁻¹ chez la souris. Par voie respiratoire, la LD50 chez le rat pour 4 heures d'exposition est supérieure à 12.5 mg.L⁻¹ dans l'air [Kidd et James, 1991].

Pendimethaline

La pendiméthaline présente une faible toxicité, les LD50 chez le rat par voies orale et dermale sont respectivement supérieures à 1050 mg.kg⁻¹ et 5000 mg.kg⁻¹, [Kidd et James, 1991 ; Weed Science Society of America, 1994].

Par ailleurs, les données dans la littérature tendraient à mettre en évidence que la pendiméthaline serait fortement toxique pour les invertébrés aquatiques en comparaison à l'oxynil et la bentazone [Weed Science Society of America, 1994 ; US Environmental Protection Agency, 1985].

Propanil

Le propanil est modérément toxique par ingestion. La LD50 chez le rat par voie orale est 1080-2500 mg/kg [U. S. National Library of Medicine, 1995]. Le propanil technique n'est pas toxique par voie dermale pour le lapin à des doses de 5000 mg/kg [Weed Science Society of America, 1994]. Par ailleurs, le propanil a été additionné à la nourriture pour la vache pendant 4 jours, et les résultats montrent qu'il n'a pas été retrouvé dans le lait ou encore les urines indiquant qu'il a été métabolisé par l'animal [Stevens et Summer, 1991].

Trifluraline

La trifluraline pur n'est pas toxique pour les animaux aussi bien par voies orales, cutanées, ou par inhalation [U.S. Environmental Protection Agency, 1987]. La LD50 par voie orale chez le lapin est supérieure à 2000 mg/kg. Dans le cas de l'inhalation pendant une heure, la LD50 pour le trifluraline technique chez le rat est supérieure à 2.8 mg.L⁻¹ [Weed Science Society of America, 1994].

La trifluraline ne cause pas l'irritation de peau. Une fois appliqué sur les yeux des lapins, la trifluraline produit une légère irritation, qui disparaît 7 jours après [U.S. National Library of Medicine, 1995]. Néanmoins, après consommation de trifluraline par voie orale, on voit apparaître des symptômes tels que la nausée et la diarrhée.

II Les fongicides étudiés

De la même façon que pour les herbicides, sont reportées ci-dessous les toxicités relatives aux deux fongicides étudiés.

Chlorothalonil

Le chlorothalonil est légèrement toxique pour les mammifères. Il peut ainsi causer des irritations sérieuses des yeux et de la peau dans le cas de certaines formulations commerciales [Smith, 1991]. Dans un certain nombre d'essais avec des doses et des durées variables, le chlorothalonil n'a généralement montré aucun effet sur l'aspect, le comportement, ou la survie physique. Le contact du chlorothalonil avec la peau peut avoir comme conséquence la dermatite [US Environmental Protection Agency, 1987].

La mutagénicité étudiée sur divers animaux, bactéries indiquent que le chlorothalonil ne cause aucun changement génétique [U.S. National Library of Medicine, 1995 ; [US Environmental Protection Agency, 1987 ; U.S. Environmental Protection Agency, 1985].

Chloropicrine

La chloropicrine non diluée est fortement toxique par l'ingestion ou le contact direct avec la peau ou les yeux. L'inhalation de 4 ppm (26 mg.m⁻³) pendant quelques secondes peut causer un certain degré d'incapacité [American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1992]. L'association américaine pour l'hygiène industrielle recommande de ne pas dépasser une exposition à la chloropicrine de 3 ppm (20 mg.m⁻³) pour une heure [American Industrial Hygiene Association, 1987]. La FIFRA classe la chloropicrine dans la catégorie 1 signifiant « danger ».

III Les insecticides étudiés

Naled

Le Naled est quant à lui un insecticide de la famille des organophosphorés qui présente une toxicité modérée pour l'homme. La LD50 par voie orale sont respectivement égales à 91 - 430 mg.kg⁻¹ et 330 - 375 mg.kg⁻¹ chez le rat et la souris [Gallo et Lawryk, 1991 ; Kidd, et James, 1991]. Le Naled peut causer la dermatite (éruptions de peau) et la sensibilisation de la peau (allergies) [Gallo et Lawryk, 1991 ; U.S. Public Health Service, 1995]. Les symptômes d'une intoxication aiguë due aux organophosphates peuvent être des engourdissements, une mauvaise coordination, des maux de tête, des vertiges, des tremblements, des nausées, des crampes abdominales, des difficultés pour respirer et une bradycardie.

Des doses très élevées peuvent avoir comme conséquence la perte de conscience, des convulsions ou être fatales. L'exposition chronique aux organophosphates peut également causer les effets neurologiques et neuromusculaires [Gallo et Lawryk, 1991].

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 notamment leurs spectres d'absorption dans le proche UV-visible pour savoir s'ils seront potentiellement dégradés par photolyse.

Bibliographie - Chapitre 1

- Abou-Donia, M.B. **2003**. Organophosphorus Ester-Induced Chronic Neurotoxicity. *Archives of Environmental Health*, 58,484-97.
- 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.
- Alfaro, S.C., Rajot, J.L., Nickling, W. **2004**. Estimation of PM20 emissions by wind erosion : main sources of uncertainties. *Geomorphology*, 59, 63-74.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists. **1992**. Documentation of Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. Sixth Ed., Cincinnati, 299-300.
- American Industrial Hygiene Association. **1987**. Emergency Response Planning Guidelines: Chloropicrin. AIHA, Washington, DC.
- Anderson, W.P. **1996**. Dinitroaniline herbicides. *Weed Science: Principles and Applications*, 3rd edn. West Publishing, St. Paul, MN, 184- 187.
- 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. **1994**. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. Washington, D.C., American Chemical Society, American Institute of Physics.
- 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., 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. **1997**. The pesticide manual. British Crop Protection Council, 11th edition.
- 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.

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.

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

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.

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.

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

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.

Brignon, J., M., et Gouzy, A. **2007**. Trifluraline. INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 5-7

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

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**. Pesticides Residues in Grapes, and Their Processing Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48. n°4. 967-973.

Calvet, R., Gouy, V., Gaillardon, P. et Belamie, R. **1996**. Distribution des molécules pesticides entre les phases solides et liquides du sol. Signification du coefficient de distribution, In : *Produit phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants*. Acte du Séminaire national Hydrosystème, Nancy, 22-23 mai, 104-105.

Carvalho, P.F., Villeneuve, J.P., Cattini, C., Rendón, J., Mota de Oliveira, J. **2009**. Pesticide and PCB residues in the aquatic ecosystems of Laguna de Terminos, protected area of Campeche, México. *Chemosphere*, 74, 988-995.

Chaigneau, A. et Chauvel, G. **2004**. Les transferts de pesticides utilisés sur gazon en France et la contamination des joueurs.

Chemindustry. **2008**. <http://www.chemindustry.com/chemicals/1030417.html>

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.

Choi, S.M., Yoo, S.D., Lee, B.M. **2004**. Toxicological Characteristics of endocrine-disrupting chemical: developmental toxicity, carcinogenicity and mutagenicity. *Journal Toxicol Environmmental Health B Crit Rev*, 7, 1-24

Claver, A., Ormad, P., Rodriguez, L., Ovelleiro, J.L. **2006**. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemisphere*, 64, 9, 1437-1443.

Conseil de l'europe. **1991**. Directive 91/414/CEE concernat la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, 1-32.

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

Czernichowsk-Lauriol I. et Caudron, M. **1999**. Pollution des eaux souterraines et superficielles par des produits phytosanitaires dans un même bassin hydrogéologique. Application dans le bassin de la Serre Département de l'Aisne, BRGM 98-J-228, rapport BRGM R40615.

Davis, R.P., Garthwaite, D.G., et Thomas, M.R. **1993**. Pesticide Usage Survey Report 85-Arable Farm Crops in England and Wales, 1990. London, MAFF, UK.

Day, K.E. et Hodge, V. **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.

Day, K. E. et 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.

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 Polyehlorinated 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.

EC. **2002**. Commission Regulation (EC) No. 2076/2002 concerning the non-inclusion of certain active substance in Annex I to that Directive and the withdrawal of autorisation for plant protection products containing these subsantace. *Official Journal of the European Communities*, L 319/3.

EC. **2008**. Décision de la Commission du 30 septembre 2008. *Journal Officiel de l'Union européenne*, L 263/14.

EC. **2007**. Décision de la Commission du 20 septembre 2007. *Journal Officiel de l'Union européenne*, L 255/42.

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

Elpiniki, G. et Triantafyllos A.A. **2009**. Pesticide reside assessment in different type of olive and preliminary exposure assessment of Greek consumers to the pesticides residues detected, *Food Chemistry*, 113, 253-261.

EPA. **2009**. FIFRA Statute, Regulation and Enforcement. <http://www.epa.gov/compliance/civil/fifra/fifraenfstareq.html>

EXTOXNET. **1996**. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University. <http://extoxnet.orst.edu/pips/chloroth.htm>

EXTOXNET. **1996**. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University. <http://extoxnet.orst.edu/pips/eptc.htm>

EXTOXNET. **1996**. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University. <http://extoxnet.orst.edu/pips/naled.htm>

EXTOXNET. **1996**. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University. <http://extoxnet.orst.edu/pips/propanil.htm>

EXTOXNET. **1996**. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University. <http://extoxnet.orst.edu/pips/triflura.htm>

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

FAO. **2004**. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org>

Feigenbrugel, V. **2005**. Thèse. Devenir atmosphérique des pesticides: Distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. L'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Feigenbrugel, V., Le Person, A., Le Calvé, S., Mellouki, A. Muñoz, A. et Wirtz, K. **2006**. Atmospheric fate of dichlorvos: photolysis and OH-initiated oxidation. *Environmental Science and Technology*, 40, 850-857.

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.

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.

FOCUS Working Group. **2008**. Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment, European Union, Brussels, SANCO/10553/2006 Rev, June 2, 2008.

Foreman, W.T., Majewski, M.S., Goolsby, D.A., Wiebe, F.W., Coupe, R., H. **2000**. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part II-air. *The Science of the Total Environment*, 248, 213-216.

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

Gallo, M. A. et Lawryk, N. J. **1991**. Organic phosphorus pesticides. In *Handbook of Pesticide Toxicology*. Hayes, W. J., Jr. and Laws, E. R., Jr., Eds. Academic Press, New York, NY, 5-3.

Galloway, T. et Handy, R. **2003**. Immunotoxicity of organophosphorous pesticides. *Ecotoxicology*, 12, 345-63.

Garcia-Jares, C., Regueiro, J., Barro, R., Dagnac, T., Llompart, M. **2009**. Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1216, 567-597.

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 Chemistry*, 32, 638-643.

Gomez de Barreda Ferraz, D., Sabater, C., Carrasco, J.M. **2004**. Effects of propanil, tebufenozide and mefenacet on growth of four freshwater species of phytoplankton: a microplate bioassay, *Chemosphere*, 56, 315-320.

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.

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, 29-37.

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.

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.

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

Hogberg, H., T., Kinsner-Ovaskainen, A., Hartung, T., Coecke, S., Bal-Price, AK. **2009**. Gene expression as a sensitive endpoint to evaluate cell differentiation and maturation of the developing central nervous system in primary culture of rat cerebellar granule cells (CGCs) exposed to pesticides, 253, 268-286.

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.

INERIS. **2000**. Mesures des pesticides dans l'atmosphère, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, 569a

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.

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.

Katz, J.M. et Winter, C.K. **2009**. Comparison of pesticides exposure from consumption of domestic and imported fruits and vegetables. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 335-338.

Kidd, H., et James, D.R. **1991**. *The Agrochemicals Handbook*. Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, (As Updated), 10-2

Knezevic, Z. et Serdar, M. **2009**. Screening of fresh fruit and vegetables for pesticides on Croatian market. *Food Control*, 20, 419-422.

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

Koger, C. H., Walker, T. W., Krutz, L. J. **2006**, Response of three rice (*Oryza sativa*) cultivars to pendimethalin application, planting depth, and rainfall, 25, 684-689.

Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Davidovits, P., Keyser, L., Leu, M.E., Molina, M.J., Hanson, D.R., Ravisankara, A.R., Williams, L.R., Tolbert, M.A. **1994**. Laboratory studies of atmospheric heterogeneous chemistry. In *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*. Barker, J.R. (Ed.), *Advances in Physical Chemistry Series*, World Scientific, Singapore, 771-875.

Konradsen, F., Van der Hoek, W., Cole, D.C., Hutchinson, G., Daisley, H., Singh, S., Eddleston, M. **2003**. Reducing acute poisoning developing countries-options for restricting the availability of Pesticides. *Toxicology*, 192, 249-261.

Konstantinou, I.K., Hela, D.G., Albanis, T.A. **2006**. The status of pesticides pollution in surface water (rivers and lakes) of Greece. Part I, Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, 141, 3, 55-570.

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.

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.

Leistra, M., Smelt, J. H., Westrate, J. H., Berg van den F. et Aalderink, R. **2006**. Volatilization of the Pesticides Chlorpyrifos and Fenpropimorph from a Potato Crop, *Environmental Science and Technology*, 40,(1), 96-102.

Le Person, A., Mellouki, A., Muñoz, A. Borrás, E., Martín-Reviejo, M. Wirtz, K. **2007**. Trifluralin: Photolysis under sunlight conditions and reaction with HO radicals, *Chemosphere*, 67, 376-383.

Li, J., Zhu, T., Wang, F., Qiu, X.H., Lin, W.L. **2006**. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63,33-41

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.

Luo, Y. et Zhang, M. **sous press, a**. Multimedia transport and risk assessment of organophosphate pesticides and a case study in the northern San Joaquin Valley of California, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.005

Lyma, W. J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. **1990**. Handbook of Chemical Society, Washington, DC.

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

Mainguet, M., et Dumay, F. **2007**. Combattre l'érosion éolienne : un volet de la lutte contre la désertification, CSFD. Les fiches thématiques, No.3, 1-2.

Majewski, M.S. et Capel, P.D. **1995**. Pesticides in the atmosphere. Distribution, Trends and Governing factors. Chelsea, MI:Ann Arbor Press, Inc., 241.

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.

Marliere, F. **1999**. Mesure des pesticides dans l'atmosphère. Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, 569a.

Maroni M, et Fait A. **1993**. Health effects in man from long-term exposure to pesticides. A review of the 1975–1991 literature. *Toxicology*; 78:1-180.

Mazet, A., Keck, G., Berny, Ph., **2005**. Concentrations of PCBs, organochlorines pesticides and heavy metals (lead, cadmium, and copper) in fish from the Drôme river: Potential effects on otters (*Lutra lutra*). *Chemosphere*, 61,810-816.

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.

Miller, T.W. et Libbey, C.R. **1995**. Tolerance of cucumber squash and pumpkin to several herbicides. Research Progress Report, Western Society for Weed Science, March 9–11, Colorado Springs, Colorado, USA, 62–64.

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.

Mouvent, C., **1996**. La problématique de transfert des phytosanitaires vers les eaux souterraines. In : Produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans le bassin versants. Acte du Séminaires national Hydrosystèmes, Nancy 22-23 mai 1996, 141-149.

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

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.

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.

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 hydrogénocarbonates. *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.

Ontario. **2008**. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation et des affaires rurales. <http://www.omafra.gov.on.ca/french/environment/bmp/afirstlook/wind.htm>.

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

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.

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

Pesce, S., Fajon, C., Bardot, C., Bonnemoy, F., Portelli, C., Bohatier, J. **2008**. Longitudinal change in microbial planktonic communities of a French river in relation to pesticides and nutrient inputs. *Aquatic Toxicology*, 86, 352-360.

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

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.

Qasem, J.R.J. **1996**. Chemical weed control in garlic (*Allium sativum* L.) in Jordan. *Crop Protection*, 15, 21–26.

Rezendez de C. J., Koifman, S., Novaes de, P., Costa Moreira, J., Jorge, K. J., Meyer, A. **sous presse, a**. Pesticide sales and adult male cancer mortality in Brazil. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, In press.

Rial-Otero, R., Gonzalez-Rodriguez, R. M., Cancho-Grande, B., et Simal-Gandara, J., **2004**. Parameters Affecting Extraction of Selected Fungicides from Vineyard Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(24), 7227-7234.

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.

Rouvalis, A., Karadima, C., Zioris, V. I., Sakkas, V.A., Albanis, T., Iliopoulou-Georgudaki, J. **2009**. Determination of pesticides and toxic potency of rainwater samples in western Greece. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 828-833.

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.

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.

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, A. G. **1991**. Chlorinated Hydrocarbon Insecticides, In Handbook of Pesticides Toxicology.

Smith, M.A.K. **2004**. Pendimethalin phytotoxicity and seedling weed control in Indian spinach (*Basella alba* L.). Crop Protection, 23, 201-204.

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.

Stevens, J. T. et Summer, D. D. **1991**. Herbicides. In Handbook of Pesticide Toxicology. Hayes, W. J., Jr. and Laws, E. R., Jr., Eds. Academic Press, New York, NY.,10-88.

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, M. et Scott-Forsmand J.J. **2004**. Effects of pendimethalin at lower trophic levels-a review. Ecotoxicology and Environmental Safety,57,190-201.

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 Texas Environmental Almanac. **1995**. PESTICIDES. <http://www.texascenter.org/almanac/Land/PESTICIDESP1.HTML>

Tomlin. 1994. The Pesticide Manual, 10th Edition. The Bath Press, Bath.

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.

USDA . **1991**. Agricultural Chemical Usage. 1990 Field Crop Summary. Agricultural Statistics Service, Washington.

US Environmental Protection Agency. **1985**. Pendimethalin. Pesticide Fact Sheet 50. Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, DC, pp. 10-116.

US Environmental Protection Agency. **1987**. Chlorothalonil Health Advisory. Draft Report, Office of Drinking Water, Washington, DC, 9-36.

U.S. Environmental Protection Agency. **1985**. Pesticide tolerance for chlorothalonil. Fed. Regist. 50: 26592-93, 6-37.

U.S. Environmental Protection Agency. **1986**. Toxchem No. 559, MCPP Document #243675 and 246437. EPA. Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. **1987**. Guide for the Reregistration of Pesticides Products Containing Trifluralin as the Active Ingredient. Office of Pesticides and Toxic Substance, Washington, DC, 10-139.

U.S.G.S. **1997**. Pesticide use map. <http://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/usage/maps/1997>.

U.S.G.S. **2002**. Pesticide use map. <http://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/usage/maps/2002>.

U.S. National Library of Medicine. **1995**. Hazardous Substances DataBank (EPTC). Bethesda, MD, 4-5

U.S. National Library of Medicine. **1995**. Hazardous Substances DataBank (chlorothalonil). Bethesda, MD, 6-18

U.S. National Library of Medicine. **1995**. Hazardous Substances DataBank (Propanil). Bethesda, MD, 10-9

U.S. National Library of Medicine. **1995**. Hazardous Substances DataBank (Trifluraline). Bethesda, MD, 10-9

U.S. Public Health Service. **1995**. Hazardous Substance Data Bank. Washington, DC, 5-9.

Van Dijk, H. F. G. et Guicherit, R. **1999**. Atmospheric dispersion of current-use pesticides: A review of the evidence from monitoring studies. *Water Air and Soil Pollution*, 115, 3-276.

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.

Voutsas, E., Vavva, C., Magoulas, K., Tassion, D. **2005**. Estimation of the volatilization of organic compounds from soil surfaces. *Chemosphere*, 58, 751,758.

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.

Wang, X., Li, X., Cheng, H., Xu, X., Zhuang, G., Zhao, C. **2008**. Organochlorine pesticides in particulate matter of Beijing, China. *Journal of Hazardous Materials*, 155,350-357.

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.

Weed Science Society of America. **1994**. Herbicide Handbook (EPTC). Seventh Edition, Champaign, IL, 4-8.

Weed Science Society of America. **1994**. Herbicide Handbook(Pendimethaline). Seventh Edition, Champaign, IL, 10-59.

Weed Science Society of America. **1994**. Herbicide Handbook (Propanil). Seventh Edition, Champaign, IL, 10-59.

Weed Science Society of America. **1994**. Herbicide Handbook (Trifluraline). Seventh Edition, Champaign, IL, 10-59.

WHO. **1989**. Public Health Impact of Pesticides used in Agriculture. UNEP, (OMS et PNUE, Genève, Suisse).

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

Wikipedia. **2009**. Wipedia the Free Encyclopedia. <http://en.wikipedia.org/wiki/2,4-D>.

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.

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.

Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A. et Guardia de la M. **2009**. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. Journal of Chromatography A, 1216, 2972-2983.

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

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

La constantes de Henry, la pression de vapeur saturante, ou les spectres d'absorption UV-visibles sont des données indispensables pour mieux appréhender le devenir des pesticides dans l'environnement. Ceci a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales, disponibles au laboratoire, validées lors de précédents travaux [Feigenbrugel, 2005] et donc décrites de manière succincte dans ce 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 un détecteur à photo ionisation (GC-PID) ou un détecteur Nitrogène Phosphorous (GC-NPD).

Ensuite, un dispositif de mesure de pressions de vapeur adapté aux produits semi volatils a été validé, par la mesure de la pression de l'éthylène glycol.

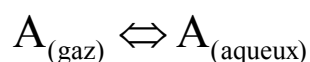
Enfin, un nouveau montage composé de deux cellules d'absorption couplées à un spectromètre UV-Visible a été réalisé pour déterminer les spectres « absolus » de pesticides en solution.

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 aqueuse et gazeuse :



C'est une propriété physico-chimique « clef » 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 dans le domaine des sciences de l'Atmosphère. Selon l'unité du Système International, la constante de Henry 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 détermination des constantes de Henry

De manière générale, la constante de Henry d'un composé peut être obtenue de deux façons, à partir de calculs ou d'expériences. 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. Ainsi, le développement de calcul prédictif (fiable) peut apparaître comme une alternative séduisante.

I Estimation de la constante de Henry

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. Cependant, ces modèles permettent uniquement d'avoir des estimations de H à température ambiante, à l'exception du modèle UNIFAC. Ce dernier, basé sur un modèle semi empirique et thermodynamique, permet en effet 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 la constante de Henry. Cependant, peu de constantes de Henry de pesticides ont été mesurées, notamment en fonction de la température, ce qui limite de fait la fiabilité de telles méthodes semi empiriques.

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 la constante de Henry pose deux hypothèses : En premier lieu, 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 (~ 13 mbar). 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. Par ailleurs, la dépendance de la solubilité en fonction de la température n'est en général pas connue.

II Méthodes expérimentales

Au regard de ces arguments, la détermination expérimentale apparaît comme le moyen le plus approprié dans l'optique de l'obtention d'une valeur fiable. En effet, 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 obtenues à l'équilibre 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]. Ceci peut effectivement être le cas si les composés ont des valeurs de H élevées (en $\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$).

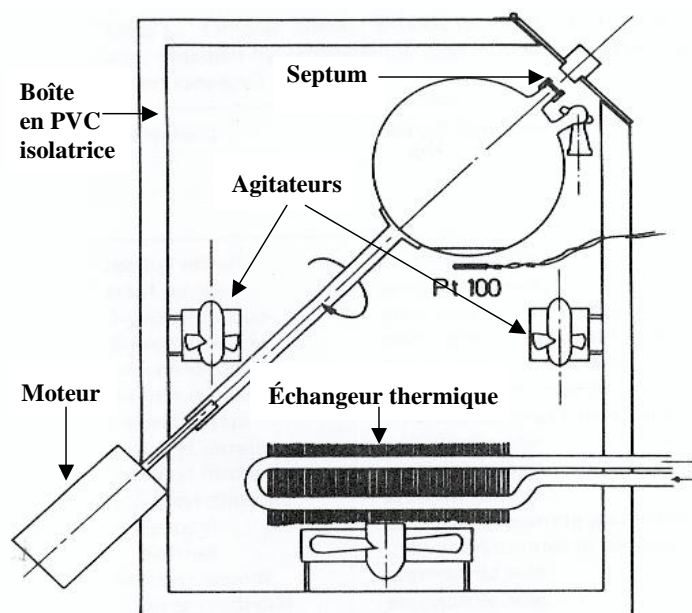


Figure II.1 : Schéma d'un dispositif à équilibre simple pour la mesure de H .

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.

3 Dispositif expérimental utilisé

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 suffisante pour l'analyse. Il est ainsi possible d'étudier des pesticides à H élevés en augmentant les temps de l'expérience.

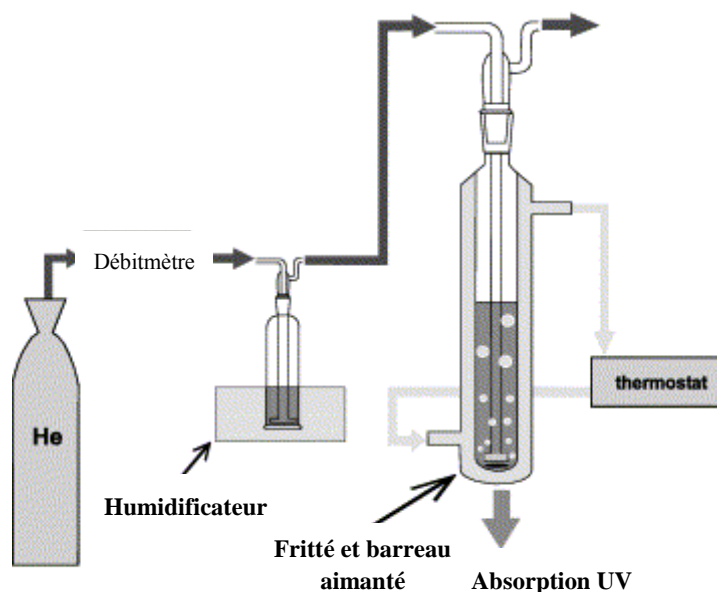


Figure II.2 : Schéma du dispositif de mesure de H avec une colonne à bulles.

I Description du dispositif

Les constantes de Henry (H) ont ainsi été mesurées grâce à un système d'équilibre dynamique figure II.3, 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 [Feigenbrugel, 2005] et a fait l'objet de plusieurs publications [Gautier et *al.*, 2003; Feigenbrugel et *al.*, 2004a,b; Xie et *al.*, 2004].

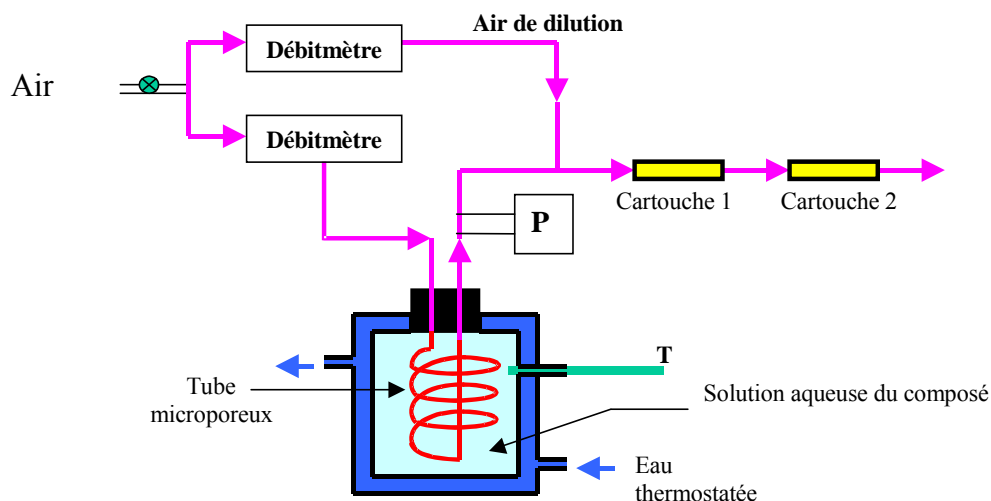


Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de constantes de Henry.

De l'air comprimé est introduit, à un débit volumique 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 régulé en température par une circulation d'eau entre 5 et 20°C. Si les conditions expérimentales sont bien choisies (voir ci-après), l'équilibre de distribution entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est atteinte dans l'air en sortie du tube. Celui-ci est alors dilué par un flux d'air sec à un débit volumique 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-PID ou GC-NPD.

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 quant à elles 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 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 II-4.

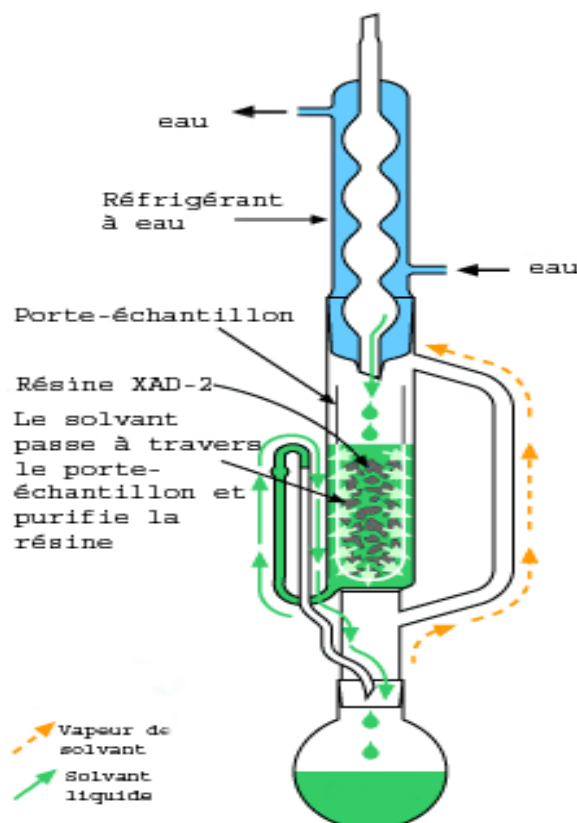


Figure II.4 : Purification de la résine XAD-2 par extraction au soxhlet.

III Tube microporeux

Le tube microporeux (TB 0807, Sumitomo Corporation) est inerte chimiquement, présente une surface poreuse très élevée et reste suffisamment souple pour pouvoir aisément être introduit dans le réacteur. Son utilisation a été précédemment testée par les

mesures de la constante de Henry de l'acétone, de diesters ou encore du lindane en fonction de la température [Isikli, 2001; Katrib et al., 2003; Feigenbrugel, 2005].

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 volumique appliqué. Par ailleurs, on détermine au cours de notre expérience la masse de pesticides piégés dans les cartouches, ce qui va nous permettre de calculer la pression partielle du pesticide dans le flux d'air.

Tout d'abord, par définition, la constante de Henry (H) d'un composé A en solution aqueuse diluée est donnée par la relation, (Eq. II-1):

$$H = \frac{[A]_{\text{aq}}}{P_A} \quad (\text{Eq. II-1})$$

où $[A]_{\text{aq}}$ est la concentration connue de la solution aqueuse (mol.L^{-1}) et P_A la pression partielle du composé (atm). Le calcul de cette constante se fait en assimilant le composé en phase gazeuse à un gaz parfait et en supposant que $[A]_{\text{aq}}$ est constante dans le réacteur pendant la durée de l'expérience. P_A peut alors s'exprimer selon :

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \quad (\text{Eq. II-2})$$

On calcule n_A à partir de la masse m_A de pesticide piégée dans la cartouche et le volume V à partir du débit volumique d'air Q passant dans le tube microporeux et de la durée t de l'expérience. L'équation II-1 peut alors être réécrite de la manière suivante :

$$H = \frac{[A] \times Q \times t \times M_A \times 1,01325 \times 10^5}{m_A \times R \times T \times 1000} \quad (\text{Eq. II-3})$$

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 l'ensemble des paramètres de l'équation II-3, on en déduit la constante de Henry à la température considérée.

4 Analyse des pesticides étudiés

Une fois les solutions extraites des cartouches XAD-2, il s'agit de quantifier les concentrations dans chaque extrait par une méthode analytique adaptée. Les solutions contiennent *a 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 pesticide dans les cartouches, ce qui permettra alors de réduire la durée de l'expérience.

I Analyse par GC-NPD

La chromatographie en phase gazeuse couplé à un détecteur NPD (Nitrogène Phosphorous Detector) est très sensible pour les composés organiques azotés ou phosphorés. Cette technique est particulièrement recommandée pour les molécules contenant de l'azote ou du phosphore.

Le détecteur NPD, schématisé en figure II.5, utilise un mode de collecte de ions différent de celui du détecteur FID. Le gaz vecteur, à la sortie de la colonne arrive dans un petit brûleur dont la flamme est alimentée par un mélange hydrogène – air. L'extrémité du brûleur est portée à un potentiel négatif, la combustion produit des ions collectés par une électrode annulaire portée quant à elle à un potentiel positif (200 à 300 V).

L'arrivée dans cette flamme (moins chaude que celle du détecteur FID) d'une petite quantité de composé organique se traduit par une augmentation du nombre de ces ions, les composés contenant des atomes N ou P étant plus fortement ionisés que les autres molécules présentes. Le très faible courant produit, est transformé par un électromètre en tension et ce signal est fonction du débit massique. Il comporte, dans l'axe de la flamme, un petit cylindre en céramique dopé avec un sel alcalin (bromure de rubidium ou de césium, chlorure de sodium selon la détection souhaitée). Ces sels s'évaporent au cours de l'utilisation. Le détecteur NPD est très sensible et a une large gamme linéaire. Le diazote de l'air (N_2) étant inactif, il peut être utilisé comme phase mobile tout comme l'hélium.

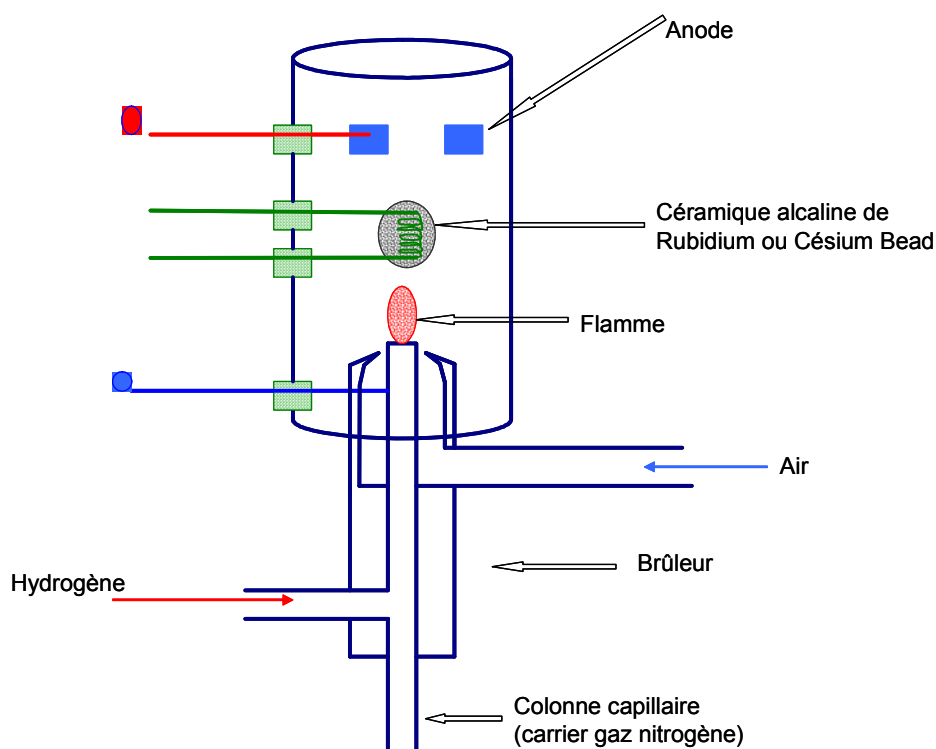


Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement du détecteur NPD.

Du fait de sa spécificité, l'utilisation d'un GC-NPD est particulièrement adaptée pour l'analyse des pesticides organophosphorés tels que la trifluraline.

Le chromatographe (Thermo Finnigan Trace GC) est couplé à un détecteur NPD et est muni d'un passeur d'échantillons à 105 positions (AS 3000). Les échantillons de trifluraline, injectés par volume de 1 μL , ont été séparés avec une colonne capillaire apolaire (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

Pendant l'analyse, les paramètres suivants ont été maintenus constants :

- Débit volumique de l'hélium constant : 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur NPD: 310°C
- Débit volumique d'azote : 15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Débit volumique d'hydrogène : 2,4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Débit volumique d'air : 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Le gradient de température, présenté dans le tableau II-1, a quant à lui été optimisé de manière à obtenir une analyse rapide du composé.

Tableau II.1 : Rampes de température appliquées pour l'analyse des échantillons en GC-NPD pour la Trifluraline et GC-PID pour l'EPTC.

Composé	Gradient de température	Temps total (min)	Temps de rétention (min)
Trifluraline	20°C/min 80°C → 280 °C (1 min) (5 min)	16	10,48
EPTC	10°C/min 80°C → 250 °C (4 min) (6 min)	27	21

II Analyse par GC-PID

Le chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à photo ionisation (GC-PID) a été utilisé pour l'analyse de l'EPTC, molécule ne pouvant pas être détectée par GC-NPD. Cet analyseur est couplé au même GC que celui précédemment décrit et la même colonne capillaire (HP-1MS) a été utilisée.

Le principe de fonctionnement du détecteur PID (voir figure II-6) est basé sur l'ionisation des molécules d'intérêt par rayonnement UV de haute énergie. Un détecteur PID est capable de détecter toutes les molécules gazeuses dont le potentiel d'ionisation (PI), généralement exprimé en électrons-volts (eV), est inférieur à l'énergie des photons émis par la lampe UV. Les lampes couramment utilisées émettent des radiations d'énergie variant typiquement entre 8 et 12 eV. Ainsi, l'utilisation d'une lampe moins énergétique permet d'être davantage sélectif. A l'inverse, une lampe plus énergétique permet de détecter une plus grande quantité de molécules.

Les différentes étapes du processus sont schématisées sur la figure II.6. Une fois dans le détecteur PID, les molécules sont ionisées. Les molécules ionisées sont ensuite collectées sur les électrodes polarisées du détecteur et créent un courant électrique proportionnel à la quantité de molécules du composé introduites dans le détecteur. Après la détection, les molécules ionisées se recombinent. Ainsi, les molécules ressortent intactes, ce qui permet de qualifier de non destructrice la détection par un détecteur PID [Galland, et Courtois, 2005] et de connecter éventuellement un autre détecteur en série.

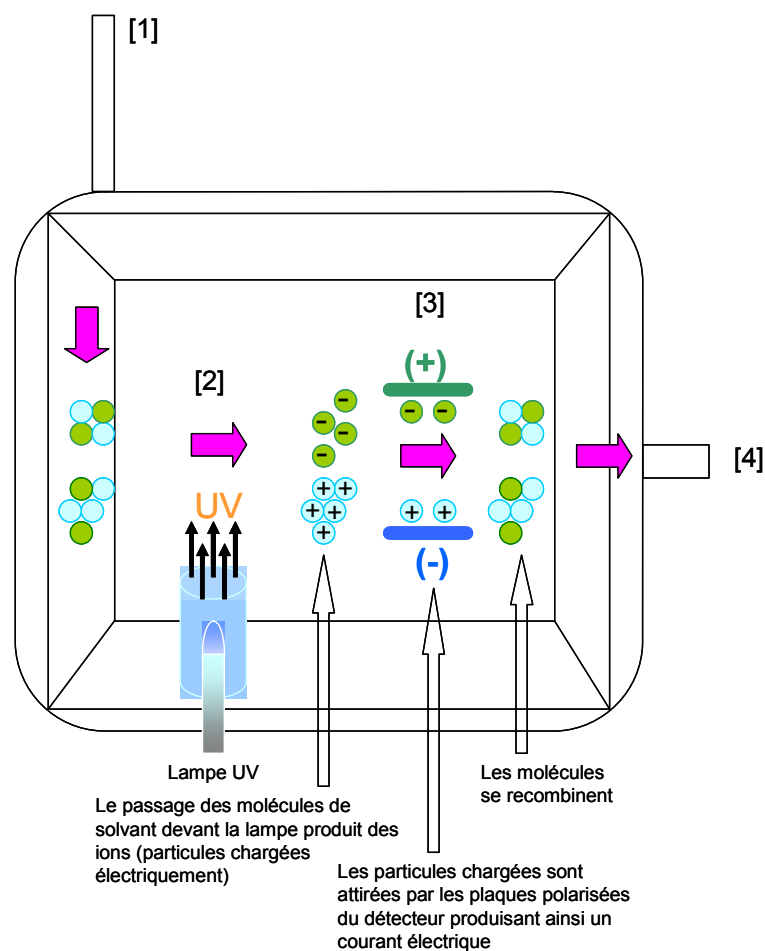


Figure II.6 : Schéma de principe d'un détecteur PID. [1] Les molécules de gaz/vapeur pénètrent dans l'appareil. [2] Les molécules de gaz/vapeur sont ionisées par le rayonnement UV produit par la lampe. [3] Les molécules ionisées sont collectées par une électrode, induisant un très faible courant. [4] Les molécules sortent de l'appareil.

Dans le cas de l'EPTC, les molécules éluées par chromatographie gazeuse ont été détectées par comptage électronique après ionisation par une lampe à 10,6 eV. Le gradient de température, utilisé pour l'analyse de l'EPTC est présenté dans le tableau II-1. Pendant l'analyse, les paramètres suivants ont été maintenus constants :

- Débit volumique de l'hélium constant : 1 mL.min⁻¹
- Température de l'injecteur : 230°C
- Température de l'embase du détecteur: 300°C

III Réactifs

Les solutions aqueuses des composés étudiés ont été faites avec de l'eau Milli-Q (18,2 mΩ.cm).

Les déterminations expérimentales de H ont été menées avec des échantillons purs d'EPTC (98,7%) provenant de Riedel de Haën et de trifluraline (99,8%) provenant de

Institute of Organic Industrial Chemistry. Ces échantillons ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants utilisés étaient quant à eux de qualité chromatographique.

B Mesures de pressions de vapeur

Il était prévu initialement dans cette thèse, la détermination expérimentale de vapeur saturante des deux pesticides dont nous avons déterminés expérimentalement la constante de Henry, après avoir validé notre technique expérimentale par les déterminations des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol en fonction de la température. Faute de temps, seules les pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol ont été mesurées dans le cadre de cette thèse, en collaboration avec Mélanie Petitjean, également doctorante dans l'équipe de physico-chimie de l'atmosphère.

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 peuvent se révéler délicates. Aussi, il était prévu, dans le cas des pesticides, d'opérer à haute température pour effectuer une mesure relativement précise et de déterminer la pression de vapeur saturante à température ambiante, par extrapolation à partir de la loi de Clausius-Clapeyron. En effet, seule la pression de vapeur saturante du pesticide à température ambiante présente un intérêt environnemental.

Pour la mesure des pressions de vapeur saturante, 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. Ils 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.7 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, dont la température du était mesurée avec un thermocouple (Allcat Instruments®), 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. La pression était mesurée à l'aide de deux manomètres capacitifs (Edwards®, 622 Barocel, domaines 0-10 et 0-100 Torr) avec un indicateur digital (BOC Edwards®) possédant une précision de $\pm 0,15\%$ de la valeur lue + 0,01mbar.

Le système de pompage est composé d'une pompe turbo moléculaire (Edwards® High Vacuum, type EXC120) et d'une pompe à palettes (Edwards® High Vacuum, type RV8) devant lequel a été placé un piège à azote liquide.

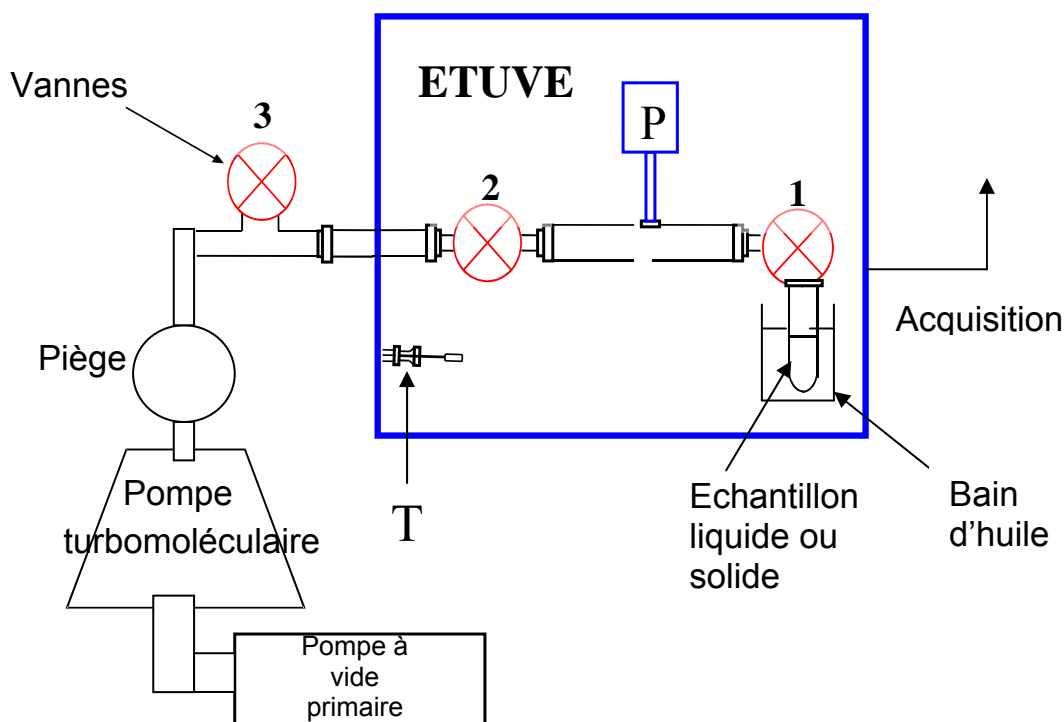


Figure II.7 : Dispositif expérimental de mesure de pressions de vapeur.

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

Conformément à la thèse de Feigenbrugel (2005), le protocole expérimental suivant a été suivi pour effectuer les mesures de pressions de vapeur :

Le vide était réalisé 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 notées régulièrement en fonction du temps d'expérience écoulé. Par ailleurs, un système d'acquisition permettait également de collecter les valeurs de la pression en fonction du temps de l'expérience.

Lorsque la mesure était finie, la vanne 1 était refermée, puis la vanne 2 était réouverte, pour refaire le vide dans le montage, et ainsi éviter tout phénomène de dégazage durant une mesure ultérieure.

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 les mesures étaient espacées d'une heure 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

Pendant toute la durée de l'expérience, la pression dans le système a été mesurée, 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 derniers points de la figure II.8 que nous avons utilisés pour tracer une droite de régression. Dans cette expérience, on a obtenu un taux de fuite de $k_{\text{fuite}}=1,40 \times 10^{-4} \text{ mbar.s}^{-1}$. On a ainsi pu corriger la pression lue sur le manomètre grâce à l'équation suivante :

$$P_{\text{corrigée}} = P_{\text{lue}} - k_{\text{fuite}} \times t \quad (\text{Eq. II-4})$$

où t est le temps de l'expérience.

II Détermination expérimentale de la pression de vapeur saturante

Les pressions corrigées en soustrayant la part attribuable à la fuite sont également visibles sur la figure II-8 (triangle bleus). La pression de vapeur saturante correspond à la pression corrigée obtenue à la fin de l'expérience. Notons que la pression de vapeur saturante est également directement égale à l'ordonnée à l'origine de la droite asymptotique des points non corrigés utilisée pour la détermination du taux de fuite.

3 Validation du dispositif

Le dispositif expérimental a été testé en mesurant les pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol entre 308 et 385 K. Comme déjà mentionné, les résultats ont été obtenus conjointement avec une autre doctorante de l'équipe, à savoir Mélanie Petitjean.

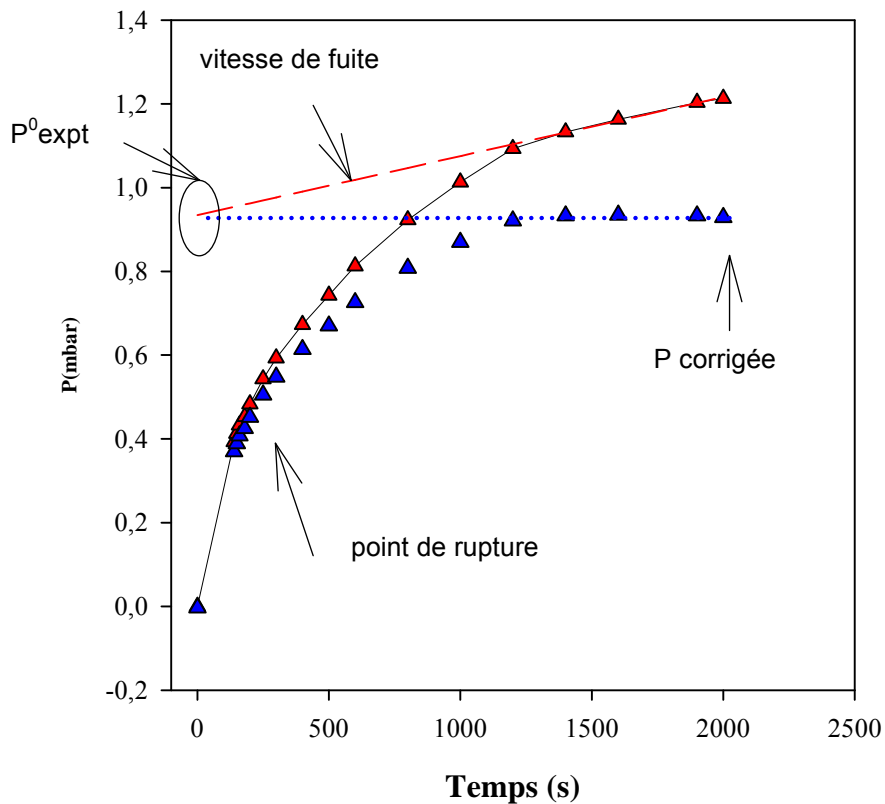


Figure II.8 : Évolution de la pression de vapeur au dessus de l'éthylène glycol à 344,9 K, en fonction du temps de l'expérience. Les triangles rouges correspondent aux valeurs expérimentales non corrigées alors que les triangles en bleu sont les valeurs corrigées par le taux de fuite (voir texte).

Le tableau II-2 rassemble les valeurs expérimentales des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol et celles de la littérature. Pour chaque température, l'écart relatif $\Delta P^0/P^0$ (en %) entre ces deux valeurs y est également reportée.

Nos résultats expérimentaux sont en bon accords avec ceux reportés dans la littérature [Handbook, 1997-1998], comme le montre la figure II-9 et le tableau II-2.

Tableau II.2 : Vapeurs expérimentales des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol mesurées dans ce travail entre 308 et 385 K et comparaison avec la littérature.

T (K)	P _{littérature} ^(a) (mbar)	P _{exp} ^(b) (mbar)	ΔP ⁰ /P ⁰ (%)
307,7 (±0,1)	0,26 (±0,01)	0,28 (±0,01)	5,44
312,6 (±0,1)	0,39 (±0,02)	0,41 (±0,02)	5,03
316,5 (±0,1)	0,53 (±0,03)	0,55 (±0,03)	5,52
318,8 (±0,1)	0,63 (±0,03)	0,61 (±0,03)	-2,31
322,1 (±0,1)	0,81 (±0,04)	0,77 (±0,04)	-3,17
328,2 (±0,1)	1,25 (±0,06)	1,24 (±0,06)	0,32
334,5 (±0,2)	1,95 (±0,10)	1,96 (±0,13)	6,83
335,2 (±0,2)	2,04 (±0,10)	2,01 (±0,14)	2,11
340,2 (±0,2)	2,86 (±0,14)	2,78 (±0,19)	-0,01
347,9 (±0,2)	4,70 (±0,23)	4,54 (±0,32)	-1,30
359,2 (±0,2)	9,36 (±0,47)	9,00 (±0,58)	-2,11
367,9 (±0,2)	15,65 (±0,78)	14,83 (±0,92)	-2,48
373,4 (±0,2)	21,17 (±1,05)	19,50 (±4,36)	-3,03
384,5 (±0,2)	38,28 (±1,89)	34,67 (±7,97)	-6,98

(a) Les incertitudes reportées correspondent à $2\sigma + 5\%$, où σ est la déviation standard de la régression linéaire du tracé de $\ln P_{\text{littérature}}$ en fonction $1/T$.

(b) Les incertitudes reportées correspondent à $2\sigma + 5\%$.

(c) L'écart relatif $\Delta P^0/P^0$ (en %) entre la valeur expérimentale et celle de la littérature est défini comme suit :

$$\frac{\Delta P^0}{P^0} \% = \left(\frac{P^0_{\text{littérature}} - P^0_{\text{exp}}}{P^0_{\text{littérature}}} \right) \times 100\% \quad (\text{Eq. II-5})$$

Comme le montre la figure II-9, les pressions de vapeur saturante mesurées dans ce présent travail, et celles de la littérature ont été utilisées pour déterminer les paramètres A et B selon l'équation d'Antoine :

$$\ln(P^0) = A - \frac{B}{T} \quad (\text{Eq. II-6})$$

où A et B sont les constantes d'Antoine, P^0 la pression de vapeur saturante en mbar et T la température en Kelvin.

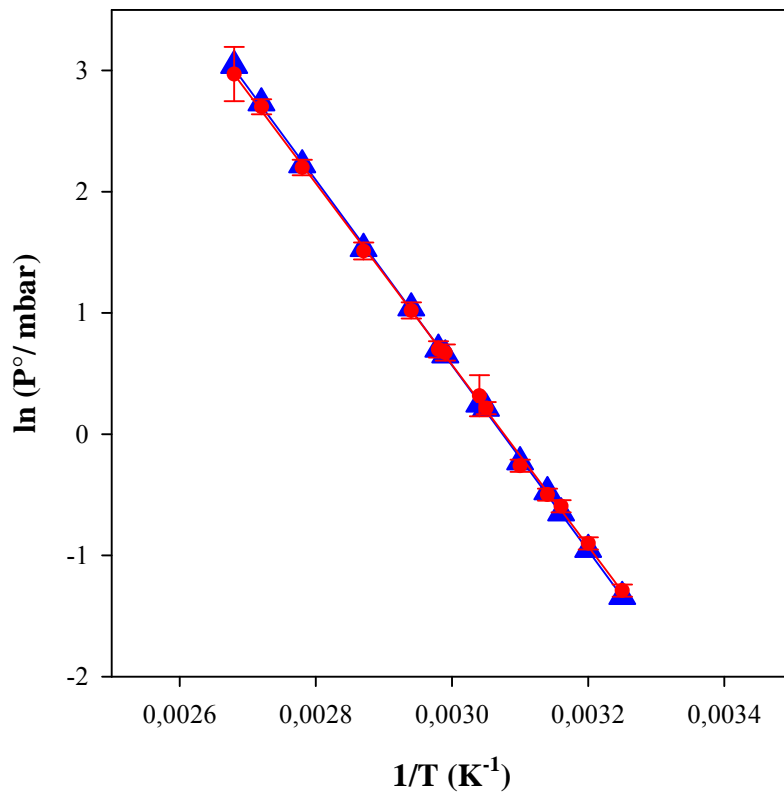


Figure II.9 : Représentation de $\ln P^0$ en fonction de $1/T$. Comparaison des pressions de vapeur saturantes déterminées expérimentalement dans ce travail avec les valeurs de la littérature [Handbook, 1997-1998]. Les lignes correspondant aux régressions linéaires en accord avec l'équation d'Antoine (voir Eq.II-6).

Les équations d'Antoine obtenues sont les suivantes :

$$\ln P^0 = 23,58 \pm 0,07 - \frac{7666,00 \pm 24,55}{T} \quad [\text{Handbook, 1997-1998}]$$

$$\ln P^0 = 23,02 \pm 0,16 - \frac{7485,00 \pm 54,34}{T} \quad [\text{Ce travail}]$$

Au regard du très bon accord entre nos valeurs expérimentales et celles de la littérature [Handbook, 1997-1998], il apparaît que notre dispositif est adapté pour les mesures de pressions de vapeur saturante à des températures très supérieures à la température ambiante. Ainsi, ce dispositif devrait permettre, à l'avenir, de mesurer des pressions de vapeurs saturantes de composés semi-volatils tels que les pesticides.

Malheureusement, l'avancement des travaux de cette thèse ne m'a pas permis de réaliser ce travail, initialement prévu.

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 UV et le visible.

Au regard des faibles pressions de vapeur saturante des pesticides, des mesures directes de leurs sections efficaces d'absorption ne peuvent pas être effectuées en utilisant une cellule d'absorbance classique [Yujing et *al.*, 2000 ; Horowitz et *al.*, 2001]. Par ailleurs, les pesticides sont généralement peu solubles si bien que les mesures directes du coefficient d'absorption molaire ϵ , en utilisant une cellule classique de 1 cm, sont plutôt limitées, excepté si ces composés absorbent fortement dans l'UV-visible. Pour déterminer ces spectres d'absorption dans l'eau, un dispositif expérimental possédant un trajet optique de 100 cm avait été réalisé dans notre laboratoire et permettait de déterminer les coefficient d'absorption molaire ϵ dans l'eau pour des espèces possédant une solubilité relativement faible [Feigenbrugel et *al.*, 2005, Feigenbrugel et *al.*, 2006]. Dans le cas d'espèces très peu solubles dans l'eau comme la majeure partie des pesticides étudiés dans cette thèse, les spectres d'absorption peuvent être réalisés dans un solvant adéquat, tel que le méthanol qui a été choisi dans ce travail. En raison de sa polarité similaire avec l'eau, les spectres UV-visible obtenus dans le méthanol sont supposés être très semblables à ceux dans l'eau.

1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (figure II.10) est très semblable à celui précédemment utilisé pour déterminer les valeurs absolues des coefficients d'absorption molaire ϵ de plusieurs pesticides en solution aqueuse [Feigenbrugel et *al.*, 2005, Feigenbrugel et *al.*, 2006].

Le montage comprend deux cellules en quartz placées en parallèle, exposées alternativement à la sortie de la source de lumière équipées d'un atténuateur variable et connectées à un commutateur. La lumière est transportée dans tous les cas par des fibres optiques (ocean optics, 400 μm). Les deux cellules (ocean optics) ont un trajet optique de 10 cm et un volume de 28,2 mL, et sont donc beaucoup plus petites que celles utilisées par Feigenbrugel et *al.* (2005, 2006), qui utilisaient des cellules de 100 cm de long et de 900 mL de contenance. Comme les pesticides sont beaucoup plus solubles dans le méthanol que dans l'eau, des cellules plus petites étaient adaptées pour réduire la consommation de solvant sans altérer la qualité des mesures.

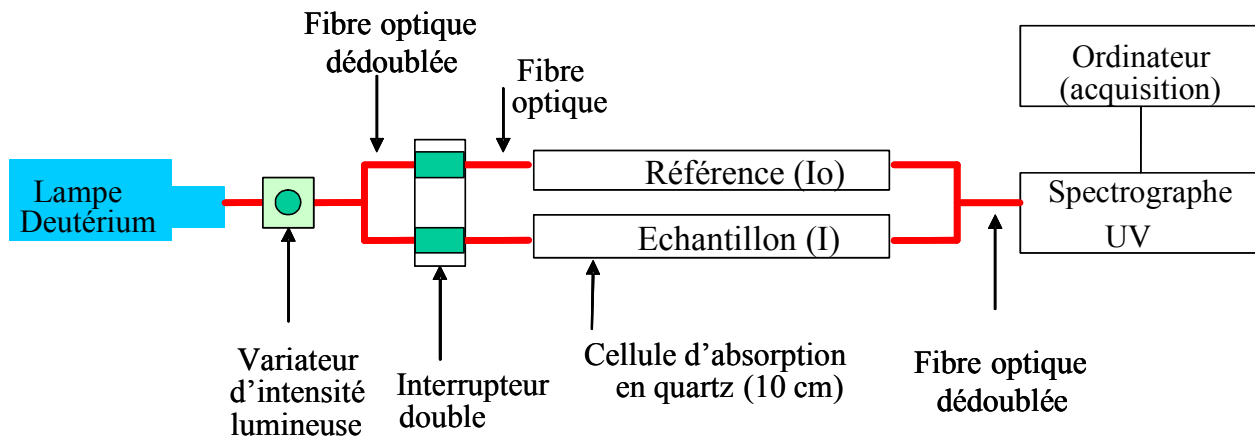


Figure II.10 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectres UV-visible (vue de dessus).

Les sources fibrées de lumières utilisées sont soit une lampe deutérium (Ocean Optic, D-2000) soit une lampe au mercure-argon (Ocean Optics, CAL-2000). Une fois passée dans la cellule d'absorption, la lumière UV-visible est focalisée sur une autre fibre optique connectée à l'entrée du spectromètre (Jobin Yvon, TRIAX 320), généralement équipée avec un réseau de 1200 traits/mm, qui disperse la lumière sur un CCD (Andor Technology, DV420-OE). Les expériences ont été réalisées avec une fente d'entrée de 20 μm et la résolution spectrale obtenue avec ce réseau est d'environ 0.065 nm. Avec cette configuration, le spectromètre enregistre des spectres en prenant deux intervalles de 65 nm couvrant les régions suivantes : 233–298 nm et 275–340 nm. Par conséquent, il y a un recouvrement d'un segment de 23 nm, ce qui rend plus aisé la construction du spectre entier.

En premier lieu, le spectromètre est calibré avec la source Hg-Ar en utilisant deux lignes spectrales caractéristiques, à savoir 253,7 et 296,7 nm pour le domaine 233–298 nm, et 296,7, 302,1 et 334,1 nm pour le domaine 275–340 nm. Pour les mesures effectuées entre 340 et 550 nm, des procédures similaires ont été utilisées en utilisant deux réseaux différents (600 ou 1200 traits/mm). De la même façon que précédemment, il a été utilisé au moins deux lignes spectrales de calibration données par la source Ar-Hg : 365,0 et 404,7 nm pour le domaine 340–405 nm ; 404,7, 407,8 et 435,8 nm pour le domaine 400–465 nm ; 435,8 et 546,1 pour le domaine 430–560 nm.

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 :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{Eq. II-7})$$

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

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. Les intensités lumineuses $I_{0,A1}$ et $I_{0,B1}$ transmises à travers les cellules A et B étaient alors déterminées quand les deux cellules étaient remplies de méthanol, afin de déterminer le rapport $I_{0,B1}/I_{0,A1}$. La cellule B était ensuite remplie avec une solution de pesticide à étudier (intensité lumineuse I_{B2}) tandis que le méthanol était conservé dans la cellule. Cela nous permettait d'obtenir le rapport $I_{B2}/I_{0,A2}$. Puisque 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 : $I_{0,B2} = I_{0,A2} \times I_{0,B1}/I_{0,A1}$.

Pour chaque mesure, cette opération était répétée plusieurs fois. Ensuite, la même procédure était effectuée en remplaçant la source Ar-Hg avec la lampe deutérium, dans le but d'obtenir le spectre UV-visible entier, soit de 240 à 340 nm soit de 240 à 550 nm en fonction du pesticide et du spectre de ce dernier.

Par ailleurs, pour chaque mesure, 200 scans étaient recueillis pour les mesures de I et de I_0 et leur acquisition requérait au maximum 4,2 secondes.

III Validation de la méthode

Une fois mis en place, notre dispositif a été testé pour la mesure du spectre de l'alachlore dans le méthanol entre 240 et 320 nm.

Notre spectre de l'alachlore dans le méthanol est présenté en figure II-11 avec celui obtenu dans une précédente étude menée à Strasbourg dans le même laboratoire [Feigenbrugel et *al.*, 2005].

Notre spectre dans le méthanol est en bon accord avec celui déterminé par Feigenbrugel et *al.* (2005), mettant en évidence aucun effet significatif du solvant quand on passe de l'eau au méthanol. Les maxima des deux spectres sont particulièrement bien corrélés entre eux, indiquant qu'il y a aucun effet bathochromique ou hypsochromique quand le méthanol remplace l'eau. Notre valeur $\epsilon_{\text{méthanol}} = 381 \pm 28 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 253,7 nm est en accord raisonnable avec celle de l'eau $\epsilon_{\text{eau}} = 466 \pm 18 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ reporté par Feigenbrugel et *al.* (2005). Néanmoins, cette différence d'environ 20% suggère un possible effet hypochromique (bandes moins intenses) indiquant que les transitions pourraient être moins favorables quand le méthanol est utilisé comme solvant, ce qui entraîne que le nombre de photons absorbés décroît. Dans les deux études, le spectre de l'alachlore possède deux pics correspondant à des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristiques des composés aromatiques. Un des deux pics est plutôt d'intensité assez faible ($\epsilon \sim 500\text{--}700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), centré à 265 nm et correspond à la bande 1L_b tandis que le maximum du second pic (en dehors du domaine de longueur d'onde de cette étude) est situé en dessous de 240 nm et correspond à la bande 1L_a . Cependant, nous pouvons observer sur la figure II-9, un troisième pic centré à 273 nm ($\epsilon \sim 380 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) dans le cas du spectre avec le méthanol, alors que seulement un épaulement était présent dans le cas du spectre de l'eau [Feigenbrugel et *al.*, 2005]. Quelque soit le solvant, l'absorption de l'alachlore au dessus de 290 nm peut être considérée comme négligeable puisque $\epsilon \leq 5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

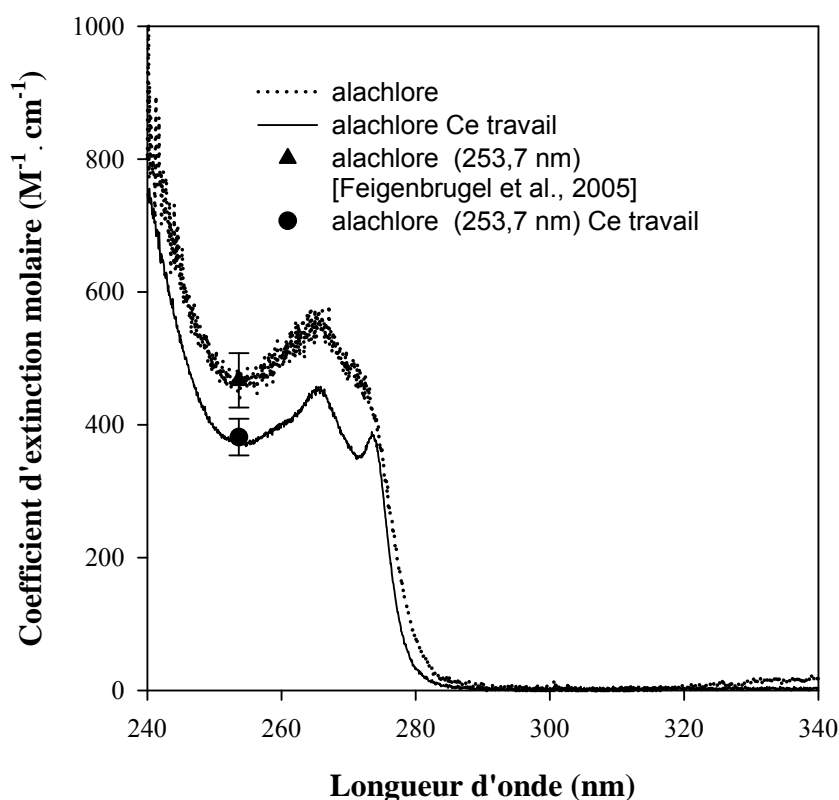


Figure II.11 : Comparaison des coefficients d'extinction molaire ε (en $M^{-1} cm^{-1}$) de l'alachlore entre 240 et 340 nm mesuré à $298 \pm 2K$ dans ce travail dans le méthanol et dans un précédent travail en solution aqueuse [Feigenbrugel et al 2005] : (—) Ce travail en utilisant une lampe deutérium ; (●) Ce travail en utilisant une lampe Hg–Ar ; (· · ·) Feigenbrugel et al. (2005) en utilisant une lampe deutérium ; (▲) Feigenbrugel et al. (2005) en utilisant une lampe Hg.

D Conclusion

Ce travail de thèse m'a ainsi permis d'utiliser un certain nombre de dispositifs expérimentaux menant à la caractérisation physico-chimique de molécules telles que les pesticides, par la détermination de paramètres « clef » comme la constante de Henry, la pression de vapeur saturante et les spectres UV-Visible. En outre, ce travail a été effectué en utilisant des outils analytiques, tels que par exemple la chromatographie gazeuse (GC-NPD, GC-PID) et la spectroscopie UV-visible.

Par ailleurs, nous avons validé notre dispositif expérimental pour les mesures de coefficients d'absorption molaire dans le méthanol dans le cas des pesticides particulièrement peu solubles dans l'eau.

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.

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.

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.

Feigenbrugel, V., 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. **2006**. Molar absorptivities of 2,4-D, cymoxanil, fenpropidin, isoproturon and pyrimethanil in aqueous solution in the near-UV. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63, 103-110.

Feigenbrugel, V., 2005. Devenir Atmosphérique des pesticides: Distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxidation photochimique. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

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.

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.

Galland, B. et Courtois, B. **2005**. Solvants organiques dans l'atmosphères des liex de travail – Les détecteurs portables à lecture directe. ED952, INRS, 12.

Handbook of Chemistry and Physics. 1997-1998. 78th Edition.

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

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

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.

Kames, J., Schweighofer, 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.

Martin, E. **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.

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.

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.

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.

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 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 deux herbicides, à savoir l'EPTC et la trifluraline.

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 293 K.

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 L'EPTC

Les résultats obtenus pour les mesures de constantes de Henry (H) de l'EPTC sont présentés dans ce paragraphe. Ils ont été publiés en 2008 dans *Atmospheric Environment* [Reyès Pérez et al., 2008].

1 Conditions expérimentales

Les constantes de Henry de l'EPTC et la trifluraline ont été mesurées entre 278 et 293 K. Les solutions aqueuses d'EPTC étaient diluées dans de l'eau Milli-Q (18 mΩ cm) et les concentrations de ces solutions variaient de 5 à 10 mg.L⁻¹ ($2,6 \times 10^{-5}$ à $5,3 \times 10^{-5}$ M), soit des concentrations 37 à 75 fois inférieures à la solubilité de l'EPTC à 20°C évaluée à 375 mg.L⁻¹ [AGRITOX, 1998].

La durée de chaque expérience variait entre 3 et 6 heures, tandis que le débit volumique d'air traversant le tube microporeux a été fixé entre 0,1 et 0,5 L.min⁻¹.

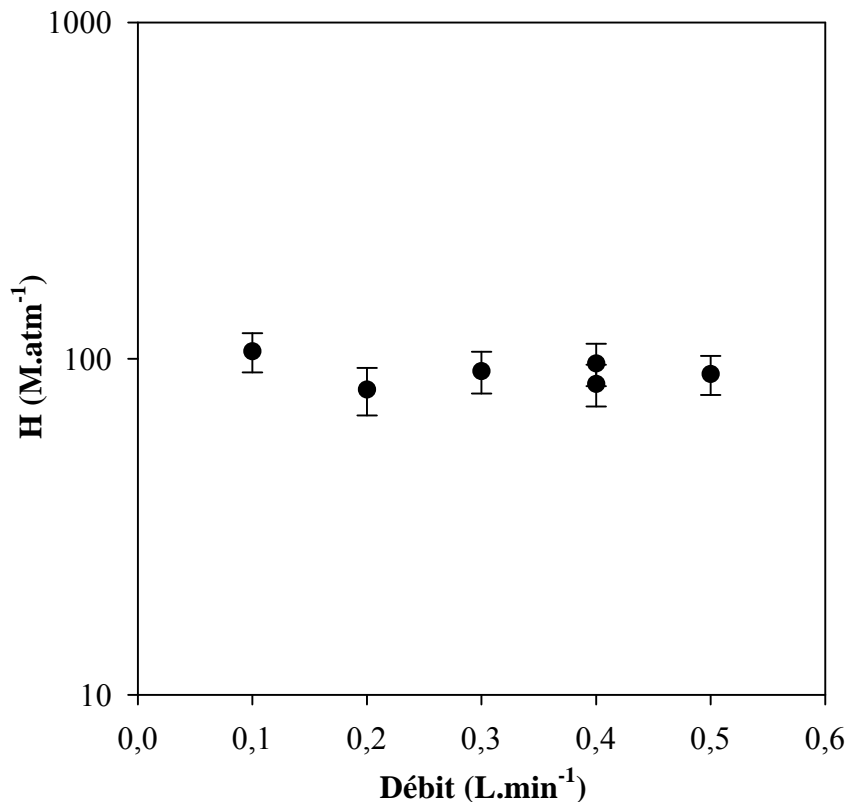


Figure III.1 : Constantes de Henry de l'EPTC en fonction du débit à 293 K.

Nous avons vérifié que l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux en faisant varier le débit volumique à la température de 293 K. En effet, 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 volumique 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 volumiques variant respectivement entre 0,5 et 0,1 L.min⁻¹.

Par le calcul, nous avons vérifié que la concentration de la solution diluée d'EPTC pesticide restait à peu près constante. Cette dernière variait de moins de 4% pendant les expériences.

Au cours de nos expériences, moins de 1% de l'EPTC était piégé en moyenne 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 :

$$H = \frac{[A] \times Q_1 \times t \times M_A \times 1,01325 \times 10^5}{m_A \times R \times T \times 1000} \quad (\text{Eq. III.1})$$

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 sont reportées dans le tableau III.1, dans le cas de l'EPTC.

Les erreurs données dans le tableau III.1 varient entre 12 et 15%. Elles tiennent compte de l'erreur sur les courbes de calibration variant entre 5 et 8 % ; de l'erreur sur le processus d'extraction expérimentalement déterminé proche de 5 % par une série de tests ; de l'erreur sur le débit volumique, donnée à 2,5 mL.min⁻¹ par le fabricant, soit une erreur comprise entre 0,5 et 2,5% pour des débits volumiques allant respectivement de 0,5 à 0,1 L.min⁻¹ ; et enfin de l'erreur sur les concentrations aqueuses d'EPTC, inférieure à 2%.

Tableau III.1 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ de l'EPTC en fonction de la température.

T (K)	H ($M.atm^{-1}$)
278	424 ± 57^a
278	450 ± 62
278	486 ± 72^a
278	551 ± 70
283	293 ± 42
283	307 ± 38^a
283	341 ± 48
283	256 ± 34^a
288	143 ± 19^a
288	165 ± 23^a
288	173 ± 21
293	105 ± 15^b
293	81 ± 11^c
293	92 ± 12^d
293	84 ± 10
293	97 ± 14
293	90 ± 11^e

Par défaut, on utilise un débit volumique de $0,4 L min^{-1}$ et une concentration aqueuse de $\sim 10 mg.L^{-1}$ ($\sim 5,3 \times 10^{-5} M$). ^a Expériences réalisées avec des solutions aqueuses d'EPTC $\sim 5 mg.L^{-1}$ ($\sim 2,6 \times 10^{-5} M$). ^b Expériences réalisées avec des solutions aqueuses d'EPTC $\sim 5 mg.L^{-1}$ ($\sim 2,6 \times 10^{-5} M$) et effectuées avec un débit volumique d'air de $0,1 L min^{-1}$. ^c Expériences réalisées avec des solutions aqueuses d'EPTC $\sim 5 mg.L^{-1}$ ($\sim 2,6 \times 10^{-5} M$) et effectuées avec un débit volumique d'air de $0,2 L min^{-1}$. ^d Expériences réalisées avec des solutions aqueuses d'EPTC $\sim 5 mg.L^{-1}$ ($\sim 2,6 \times 10^{-5} M$) et effectuées avec un débit volumique d'air de $0,3 L min^{-1}$. ^e Expériences réalisées avec des solutions aqueuses d'EPTC $\sim 5 mg.L^{-1}$ ($\sim 2,6 \times 10^{-5} M$) et effectuées avec un débit volumique d'air de $0,5 L min^{-1}$.

A notre connaissance, ce sont les secondes déterminations expérimentales de H pour l'EPTC en fonction de la température.

Les données obtenues pour l'EPTC sont représentées selon $\ln H$ en fonction de $1000/T$ sur la figure III.2. A partir de ces mesures, on peut calculer H à 293 K, où les erreurs ont été estimées comme c'est mentionné ci-dessus :

$$H_{293K} (EPTC) = 91 \pm 22 M.atm^{-1}$$

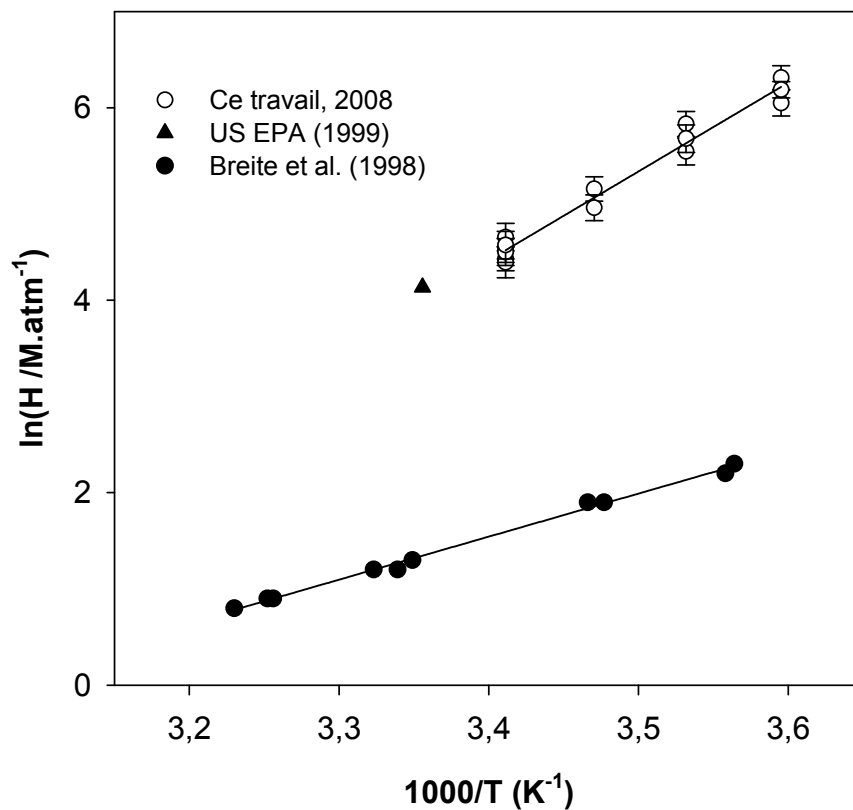


Figure III.2 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour l'EPTC.

De la même façon, on peut en déduire la relation de Van't Hoff suivante, où les erreurs sont exprimées à 2σ sur la pente de la droite et sur l'ordonnée à l'origine :

$$\ln H (\text{EPTC}) = (9134 \pm 1180)/T - (26,6 \pm 3,9)$$

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] :

$$\ln H = A - \frac{\Delta H_{\text{solv}}^{\circ}}{RT} \quad (\text{Eq. III.2})$$

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 l'enthalpie de solvation de l'EPTC, où l'erreur mentionnée correspond à celle de l'expression de $\ln H$: $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ} (\text{EPTC}) = - (99,4 \pm 6,0)$ en kJ mol^{-1} .

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] à partir

d'une valeur à température plus élevée (ici 293 K), entraîne une sous-estimation de la constante de Henry à 283 K.

3 Comparaison avec la littérature

Nos valeurs sont comparées dans le tableau III.2 avec des valeurs expérimentales ou calculées de précédentes études publiées.

Notre détermination de H à 293 K est en excellent accord avec celle recommandée par l'US Environmental Protection Agency (U.S. Environmental Protection Agency, 1999) et celles calculées dans de précédentes études à partir du rapport entre la pression de vapeur, expérimentalement mesurée et la solubilité (Majewski and Capel, 1995; Montgomery, 1993). Notre valeur de H est aussi cohérente avec celle de 170 M.atm^{-1} reporté dans le cas du molinate qui appartient également à la famille des thiocarbamates (Sagebiel et al., 1992).

Notre valeur est en revanche 20 – 25 fois plus élevée que celle de $3,8 \text{ M.atm}^{-1}$ provenant d'une précédente mesure directe (correspondant à une valeur de H sans dimension égale à $H_c = 0.0107$ et une valeur de $H_c = 26.5 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$, en accord avec leurs équations 15 et 16) mesurée à 298 K par Breiter et al. (1998). Il faut noter que cette définition est réellement confuse dans cet article, puisque les auteurs utilisent le même terme H_c dans différentes équations (équations 1, 15 et 16) où les unités sont soit sans dimension, soit M.atm^{-1} , soit enfin $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ (Breiter et al., 1998).

Cette détermination expérimentale fut obtenue en utilisant la technique de la colonne à bulles (Breiter et al., 1998) dans le domaine de température 280 – 309 K et pour des concentrations aqueuses d'EPTC égales à 5 mg.L^{-1} , ce qui correspond à des conditions très similaires aux nôtres.

Dans leurs expériences, alors que l'azote bullait à travers la solution, la perte d'EPTC (dont la fonction carbonyle était marquée au ^{14}C) dans la phase liquide était suivie par un compteur à scintillation.

Néanmoins, Breiter et al. (1998) reportaient dans leur étude, leur première mesure de constante de Henry avec une technique qui n'avait jamais été testée auparavant avec des mesures de constantes de Henry connues. Ceci a par contre été effectué dans notre laboratoire lors d'études précédentes (Feigenbrugel et al., 2004a).

Par ailleurs, ces auteurs n'ont pas vérifié que l'équilibre entre les phases gazeuse et liquide étaient atteints à la sortie de la colonne à bulles ce qui, si ce n'était pas le cas, pourrait entraîner des déterminations erronées.

Notre détermination est environ 5 ordres de grandeur plus faible que la valeur de H égale à $H = 1,8 \times 10^7 \text{ M.atm}^{-1}$ ($H = 5.5 \times 10^{-6} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$) calculée en utilisant la relation structure-activité quantitative (QSAR) (Hansen, 2004).

Tableau III.2 : Comparaison des valeurs de constantes de Henry expérimentales de l'EPTC avec des travaux antérieurs.

T (K)	H (M.atm ⁻¹)	dlnH/d(1/T) (K ⁻¹)	Domaine de T (K)	Technique	Références
298	100		-	P _v /s ^a	[Montgomery, 1993]
293	99		-	P _v /s ^a	[Majewski and Capel, 1995]
298	3,82	4764 ± 422	280,6-309,6	CB ^b	[Breiter et al., 1998]
298	65	-	-	P _v /s ^a	[U.S. Environmental Protection Agency, 1999]
298	1,8 x 10 ⁷	-	-	QSAR ^c	[Hansen, 2004]
293	91 ± 22 ^e	9134 ± 1180	278-293	DES ^d	Ce travail

^a Valeur calculée à partir du rapport entre la pression de vapeur saturante (P_v) et la solubilité (s) ; ^b CB: Colonne à Bulles ; ^c Calculé avec un model basé (ici QSAR) sur les propriétés/structures/activités d'un composé (Quantitative Structure-Activity Relationships) ; ^d SED: Système à Equilibre Dynamique ; ^e Les erreurs sont exprimées à 2σ sur la pente obtenue par régression linéaire et en estimant l'erreur systématique à 5%.

L'enthalpie de solvation de l'EPTC, $\Delta H^{\circ}_{\text{solv}}$ (EPTC) = - 99,4 ± 6,0 kJ mol⁻¹, est approximativement deux fois plus élevée que celle égale à 37,5 kJ mol⁻¹, dérivée des données expérimentales de Breiter et al. (1998) et où les erreurs correspondent à 2σ + 5 %. Comparés aux autres enthalpies de solvation des pesticides, notre valeur obtenue pour l'EPTC est en très bon accord avec celles précédemment obtenues pour le molinate ($\Delta H^{\circ}_{\text{solv}}$ (molinate) = - 61 kJ mol⁻¹ [Sagebiel et al., 1992]), l'alachlore ($\Delta H^{\circ}_{\text{solv}}$ (alachlore) = - 76 ± 23 kJ mol⁻¹ [Gautier et al., 2003]), le dichlorvos ($\Delta H^{\circ}_{\text{solv}}$ (dichlorvos) = - 95 ± 12 kJ mol⁻¹ [Gautier et al., 2003]), le diazinon ($\Delta H^{\circ}_{\text{solv}}$ (diazinon) = - 98 ± 11 kJ mol⁻¹ [Feigenbrugel et al., 2004a]), ou encore le métolachlore ($\Delta H^{\circ}_{\text{solv}}$ (métolachlore) = - 84 ± 12 kJ mol⁻¹ [Feigenbrugel et al., 2004a]).

Notre valeur de l'enthalpie de solvation de l'EPTC est également cohérente avec celles de la famille des arochlores qui varie 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 La trifluraline

Les résultats obtenus pour les mesures de H de la trifluraline sont présentés dans ce paragraphe.

1 Conditions expérimentales

Les constantes de Henry de la trifluraline ont été mesurées entre 278 et 293 K avec des concentrations en phase aqueuse variant de 0,05 à 0,1085 mg.L⁻¹ ($1,61 \times 10^{-7}$ à $3,2 \times 10^{-7}$ M), soit une concentration significativement plus faible que les valeurs de solubilité de la trifluraline trouvées dans la littérature, qui sont les suivantes : $s = 0,2 - 0,4$ mg.L⁻¹ à 25 °C [Suntio et al., 1988], $s < 1$ mg.L⁻¹ à 27 °C [Kidd et James, 1991], $s = 0,221$ mg.L⁻¹ à 20 °C [Tomlin, 1997].

La durée de chaque expérience était de 48 heures. Le débit volumique d'air passant à travers le tube microporeux variait entre 0,1 et 0,5 L.min⁻¹.

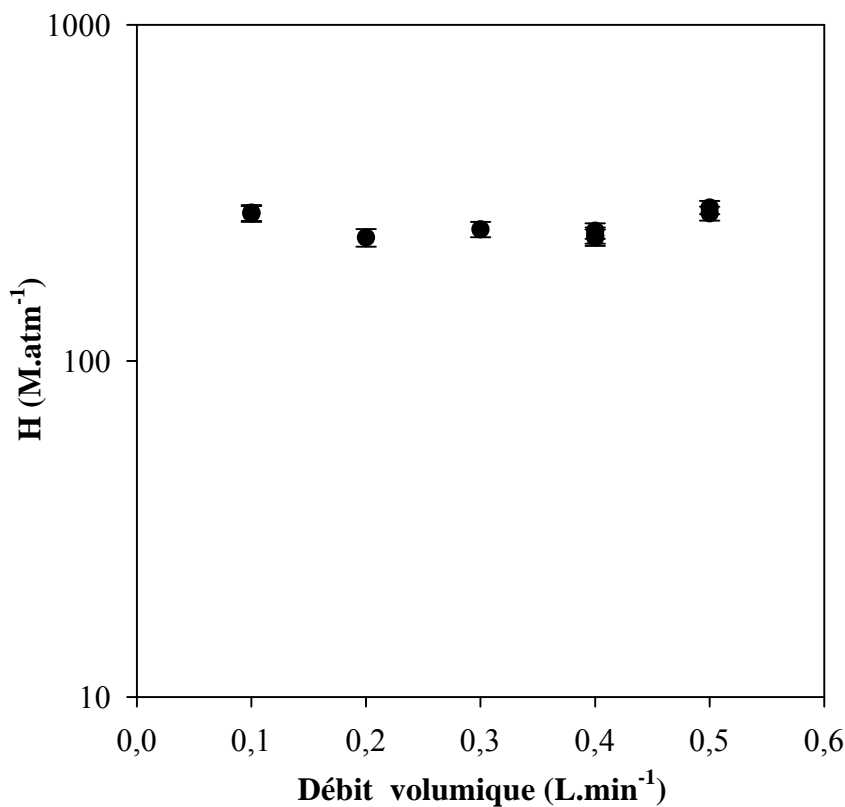


Figure III.3 : Constante de Henry de la trifluraline en fonction du débit volumique à 293 K.

Malgré deux jours d'expérience, le temps de l'expérience étant insuffisant pour concentrer une quantité adéquate de trifluraline dans les cartouches, une fois élué par l'acétone, les solutions extraites de trifluraline étaient concentrées en évaporant la plus grande partie du solvant, à l'aide d'un évaporateur rotatif, jusqu'à l'obtention d'un reliquat d'environ 1 à 5 mL.

Comme pour l'EPTC, nous avons voulu vérifier que l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux. La figure III.3 montre que les valeurs de H étaient indépendantes du débit volumique appliqué, aux erreurs expérimentales près. Ainsi, l'équilibre était bien atteint en sortie du tube microporeux dans les différentes expériences.

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.3. Ceci tend à montrer qu'il n'y avait pas de problèmes de solubilité, malgré la très faible solubilité de la trifluraline.

Pour toutes les expériences réalisées, nous avons aussi vérifié que la concentration de la solution (aqueuse) diluée de trifluraline restait constante : la variation de concentration était en effet inférieure à 10 % dans nos expériences, à l'exception d'une expérience sur les 23 réalisées.

La majeure partie de la trifluraline (> 99 %) était piégée dans la première cartouche, ce qui justifiait a posteriori l'utilisation de seulement deux cartouches en série.

2 Résultats

Les valeurs mesurées des constante de Henry de la trifluraline H entre 278 et 293 K sont rassemblées dans le tableau III.3.

Les erreurs données dans le tableau III.3 varient entre 13 et 15%. Elles tiennent compte de l'erreur sur les courbes de calibration variant entre 5 et 6 % ; de l'erreur sur le processus d'extraction expérimentalement déterminé approximativement égale à 5 % par une série de tests ; de l'erreur estimée à 5% sur la concentration de l'échantillon via l'évaporateur rotatif ; de l'erreur sur le débit volumique, donnée à 2,5 mL.min⁻¹ par le fabricant, soit une erreur comprise entre 0,5 et 2,5% pour des débits volumiques allant respectivement de 0,5 à 0,1 L.min⁻¹ ; et enfin de l'erreur sur les concentrations aqueuses d'EPTC, inférieure à 3%.

Tableau III.3 : Constantes de Henry en $M.atm^{-1}$ de la trifluraline en fonction de la température.

T (K)	H (M atm ⁻¹)
278	2650 ± 348
278	1832 ± 240
278	3267 ± 429
278	3648 ± 479
278	2975 ± 390 ^a
283	1046 ± 137
283	961 ± 126
283	969 ± 127
283	848 ± 111
283	976 ± 128
283	755 ± 99 ^b
288	494 ± 65
288	406 ± 53
288	487 ± 64
293	184 ± 24 ^f
293	197 ± 26 ^e
293	233 ± 32 ^d
293	236 ± 31
293	244 ± 32
293	274 ± 41 ^c
293	227 ± 30 ^a
293	146 ± 19 ^b

Par défaut, on utilise un débit volumique de 0,4 L.min⁻¹ et une concentration aqueuse de ~ 0,054 mg.L⁻¹ (~ 1,61 × 10⁻⁷ M). ^a Expériences réalisées avec des solutions aqueuses de trifluraline de ~ 0,1085 mg.L⁻¹ (~ 3,24 × 10⁻⁷ M). ^b Expériences réalisées avec des solutions aqueuses de trifluraline de ~ 0,075 mg.L⁻¹ (~ 2,24 × 10⁻⁷ M) et effectuées avec un débit volumique d'air de 0,4 L.min⁻¹. ^c Expériences réalisées avec des solutions aqueuses de trifluraline de ~ 0,054 mg.L⁻¹ (~ 1,61 × 10⁻⁷ M) et effectuées avec un débit volumique d'air de 0,1 L.min⁻¹. ^d Expériences réalisées avec des solutions aqueuses de trifluraline de ~ 0,054 mg.L⁻¹ (~ 1,61 × 10⁻⁷ M) et effectuées avec un débit d'air de 0,2 L.min⁻¹. ^e Expériences réalisées avec des solutions aqueuses de trifluraline de ~ 0,054 mg.L⁻¹ (~ 1,61 × 10⁻⁷ M) et effectuées avec un débit d'air de 0,3 L.min⁻¹. ^f Expériences réalisées avec des solutions aqueuses de trifluraline de ~ 0,054 mg.L⁻¹ (~ 1,61 × 10⁻⁷ M) et effectuées avec un débit volumique d'air de 0,5 L.min⁻¹.

A notre connaissance, ce sont les premières déterminations expérimentales de la constante de Henry de la trifluraline en fonction de la température.

Les données obtenues pour la trifluraline représentées selon $\ln H$ en fonction de $1000/T$ sur la figure III.4. A partir de ces mesures, on peut calculer H à 293 K, où les erreurs ont été estimées comme il a été mentionné ci-dessus :

$$H_{293K}(\text{trifluraline}) = 218 \pm 30 \text{ M.atm}^{-1}$$

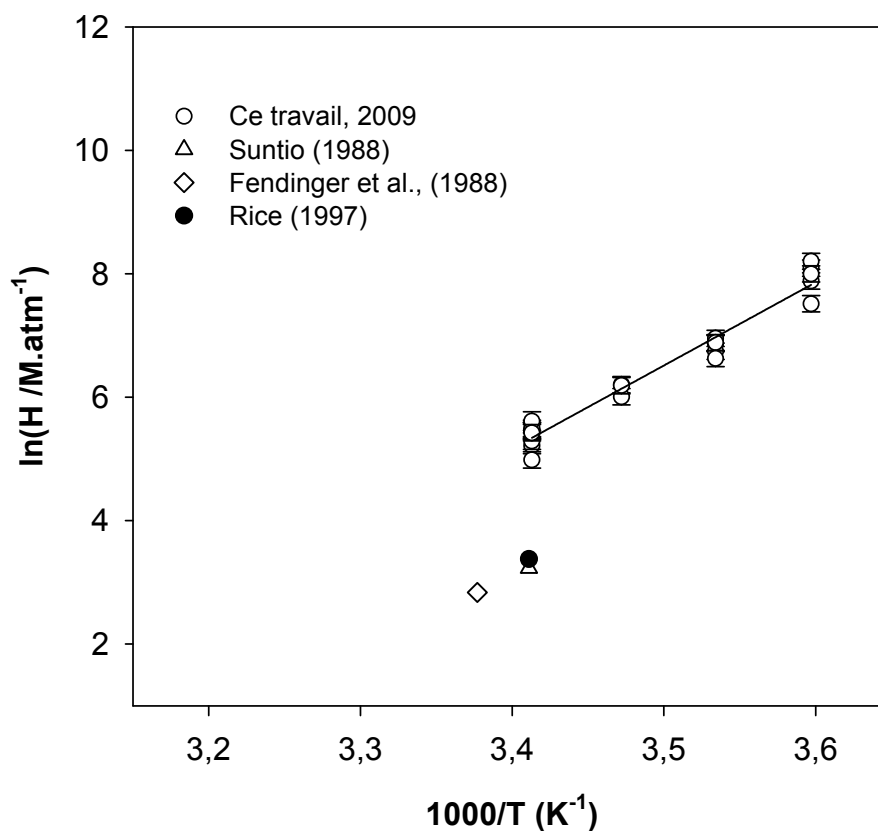


Figure III.4 : Représentation de $\ln H$ en fonction de $1000/T$ pour la trifluraline entre 278 et 293 K.

De la même façon, on peut en déduire la relation de Van't Hoff suivante, où les erreurs sont exprimées à 2σ sur la pente de la droite et sur l'ordonnée à l'origine :

$$\ln H (\text{trifluraline}) = (13500 \pm 1830)/T - (41 \pm 4)$$

Selon l'équation III-1 et en considérant que $\Delta H_{\text{solv}}^\circ$ est constant dans le domaine 278 – 293 K, on peut ainsi déterminer l'enthalpie de solvation de la trifluraline, $\Delta H^\circ_{\text{solv}} (\text{trifluraline}) = - (112,2 \pm 15) \text{ kJ.mol}^{-1}$, où l'erreur mentionnée correspond à 2σ .

3 Comparaison avec la littérature

Nos valeurs sont comparées dans le tableau III.4 avec les valeurs expérimentales ou calculées disponibles dans la littérature, qui sont peu nombreuses. Notre détermination de la

constante de Henry de la trifluraline est de plus la première en fonction de la température. Ainsi, la comparaison avec la littérature est par la force des choses, plutôt limitée.

Tableau III.4 : Comparaison des valeurs de H expérimentales de la trifluraline avec les précédents travaux.

T (K)	H (M.atm ⁻¹)	DlnH/d(1/T) (K ⁻¹)	Domaine de T (K)	Technique	Références
293	25,33		-	P _v /s ^a	[Suntio et al., 1988]
293	9,66		-	TFT ^b	[Rice, 1997]
296	17,03		-	TFT ^b	[Fendinger al., 1988]
293	218 ± 30 ^e	13500 ± 1830	278-293	SED ^c	Ce travail

^a Valeur calculée à partir du rapport entre la pression de vapeur saturante (P_v) et la solubilité (s); ^b TFT: Technique du Film Tombant; ^c SED: Système à Equilibre Dynamique; ^e Les erreurs sont exprimées à 2σ sur la pente obtenue par régression linéaire et en estimant l'erreur systématique à 5%.

Le tableau III.4 ainsi que la figure III.4 mettent en évidence que notre détermination de la constante de Henry de la trifluraline à 293 K est 13 à 22 fois plus élevée que celles déterminées expérimentalement à l'aide de la technique du film tombant par Rice (1997) et Fendinger et al. (1988) ou encore 9 fois plus élevée que la valeur prédite à partir du rapport entre la pression de vapeur saturante et la solubilité [Suntio et al, 1988].

Ces différences avec les 2 valeurs expérimentales reportées dans le tableau III.4 pourraient s'expliquer en raison d'une part des difficultés pour établir un équilibre entre phases gazeuse et liquide et d'autre part des processus d'adsorption sur les surfaces dans le cas de la Technique du Film Tombant (TFT) utilisée dans les études de Rice (1997) et Fendinger et al. (1988).

C 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.

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 et dissous dans des gouttes d'eau des nuages peut être donnée par l'équation suivante [Seinfeld et Pandis, 1998] :

$$f_{X, \text{aq}} = \frac{[X]_{\text{aq}}}{[X]_{\text{g}} + [X]_{\text{aq}}} = \frac{H \times R \times T \times L_{\text{WC}}}{H \times R \times T \times L_{\text{WC}} + 1} \quad (\text{Eq. III. 3})$$

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 $4,2 \times 10^{-7}$ [Kolb et *al.*, 1994]).

A 283 K, ce qui correspond à la température moyenne des nuages troposphériques, les valeurs des constantes de Henry de l'EPTC et de la trifluraline, déterminées expérimentalement dans le cadre de ce travail, peuvent permettre de calculer les fractions d'EPTC et de trifluraline dissoutes en phase aqueuse. Avec des valeurs de $H_{283\text{K}}$ (EPTC)= 293 M.atm^{-1} et $H_{283\text{K}}$ (trifluraline)= 815 M.atm^{-1} , leurs fractions dissoutes sont égales respectivement à $2,8 \times 10^{-3}$ et $7,9 \times 10^{-3}$, pour l'EPTC et la trifluraline.

Selon ces calculs, seulement 0,3 % de l'EPTC, 0,8 % de la trifluraline, présents en phase gazeuse seront dissous dans les gouttelettes d'eau des nuages, ce qui est insuffisant pour constituer un puits significatif pour ces molécules. Ainsi, l'EPTC et la trifluraline seront presque exclusivement présents en phase gazeuse où leur dégradation aura lieu par voie photochimique.

La photodissociation peut être une voie importante pour la dégradation des pesticides dans l'environnement et plus particulièrement dans l'atmosphère. La constante de photolyse dépend notamment de sa capacité à absorber la lumière. C'est pourquoi, en complément des déterminations des constantes de Henry, nous avons cherché dans le chapitre suivant à évaluer l'importance de la photolyse par la détermination de spectres absolus d'absorption aux longueurs d'onde d'intérêt atmosphérique.

Bibliographie - Chapitre 3

AGRITOX. **1998**. Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques de l'INRA. <http://www.inra.fr/agritox/>

Burkhard, L.P., Amstrong, D.E., Andern, A.W. **1985**. Henry's law constants for the polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology*, 19, 590-596.

Breiter, W., A., Baker, J., M., Koskinen, W., C. **1998**. Direct measurement of Henry's constant for Henry's constante S-ethyl N, N-di-n-propylthiocarbamate. *Journal Agriculture Food Chem.* 46, 1624-1629. California Air Resource Board, 1998.

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.

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.

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.

Hansen, O.C., **2004**. Quantitative Structure–Activity Relationships (QSAR) and Pesticides, Danish Environmental Protection Agency.

Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Debruyne, W.E., Shorter, J.A., Davidovits, P., **1994**. Heterogeneous atmospheric chemistry of alternative halocarbon oxidation intermediates. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 208, 192-ENVR.

Kidd, H., James, D., R., Eds. **1991**. *The agrochemical Handbook*, Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, (AS Updated), 10-2.

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.

Montgomery, J.H. **1993**. *Agrochemicals Desk Reference, Environmental Data*. Lewis publishers, Chelsea, Michigan.

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.

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.

Reyes Perez, E., Le Calvé, S., Mirabel, P. **2008**. UV absorption spectrum and Henry's law constant of EPTC, 42,7940-7946.

Sagebiel, J.C., Seiber, J.N., Woodrow, J.E., **1992**. Comparison of head space and gas-stripping methods for determining the Henry's law constant (H) for organic compounds of low to intermediate H. *Chemosphere* 25, 1763–1768.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., **1998**. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1. Wiley, New York (1326 pp).

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.

Tomlin. 1997. *The Pesticide Manual*, 11th ed. British Crop Protection Council Staff, UK.

U.S. Environmental Protection Agency. **1999**.
<http://www.epa.gov/oppsrrd1/factsheets/0064fact.pdf>

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 - Spectres d'absorption

Grâce aux résultats obtenus pour les mesures de constantes de Henry de l'EPTC et de la trifluraline, nous avons pu calculer leur distribution entre la phase gazeuse et la phase aqueuse atmosphérique. Les résultats montrent que ces deux pesticides sont principalement présents en phase gazeuse dans l'atmosphère.

La photolyse directe est une voie de dégradation des pesticides dans l'environnement et dans l'atmosphère en particulier. La constante de photolyse dépend de la section efficace d'absorption, du rendement quantique et de l'intensité lumineuse.

En raison de leurs très faibles tensions de vapeur, il n'est pas possible de mesurer les spectres UV-visible des pesticides en phase gazeuse. Aussi, ces mesures ont été effectuées en solution afin de mieux appréhender l'efficacité potentielle de la photodissociation des pesticides dans l'environnement.

Ce quatrième chapitre regroupe les coefficients d'absorption molaire dans le proche UV de 8 pesticides et leurs spectres d'absorption mesurés à l'aide d'une lampe au deutérium entre 240 et 340 ou 240 et 550 nm. Les radiations solaires sont en effet assez énergétiques entre 280 et 320 nm pour rompre des liaisons chimiques. Même si pour calculer la constante de photolyse J , il est aussi nécessaire de connaître le rendement quantique de photolyse du composé à la longueur d'onde considérée, ces mesures nous permettent néanmoins de prédire si le pesticide est susceptible d'être dégradé par le rayonnement solaire.

A Conditions expérimentales

Toutes les expériences ont été effectuées à une température de 298 ± 2 K.

1 Les réactifs

Le spectre d'absorption de l'alachlore dans le proche UV a été mesuré dans le méthanol afin de valider notre dispositif expérimental (voir chapitre II).

Une fois cette validation effectuée, nous avons déterminé les coefficients d'absorption molaire de 8 autres pesticides, dont les deux étudiés précédemment, à savoir l'EPTC et la trifluraline. Après quoi, les spectres UV-visible des 6 pesticides suivants ont été mesurés : mecoprop-p, pendiméthaline, propanil, chloropicrine, chlorothalonil, naled. Sept d'entre eux ont été mesurés dans le méthanol mais celui du chlorothalonil a été effectué dans le dichlorométhane car ce fongicide n'était pas soluble dans le méthanol contrairement à la valeur de solubilité égale à $1,36 \text{ g.L}^{-1}$ reportée dans la littérature [EUROPEAN COMMISSION, 2006].

Le propanil (99,7%), le mecoprop-p (99,4%), le chlorothalonil (99,2%), la chloropicrine (97,5%) proviennent de Riedel de Haën tandis que la pendiméthaline (99,2%) et la trifluraline (99,8%) ont été fournis par « the Institute of Organic Industrial Chemistry ». Le naled (98%) provient de « Dr Ehrenstorfer GmbH ».

Enfin, les solvants utilisés à savoir le méthanol (99,9%) et le dichlorométhane (99,9%), proviennent de Fischer Scientific. Tous ces composés ont été utilisés directement sans purification préalable.

2 Les domaines de concentrations utilisées

Les différents domaines de concentrations variaient entre : $9,9 - 426 \text{ mg.L}^{-1}$ pour l'EPTC, $0,2 - 18,0 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le mecoprop-p, $0,2 - 2,2 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la pendiméthaline, $0,1 - 8,8 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le propanil, $0,8 - 8 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la trifluraline, $0,25 - 2 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la chloropicrine, $0,1 - 4,88 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le chlorothalonil, $12,4 - 400 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le naled.

B Résultats

Nos résultats expérimentaux ont en partie été publiés dans *Atmospheric Environment* et dans le *Journal of Photochemical and Photobiology A* [Reyes-Pérez et al., 2008a; Reyes-Pérez et al., 2008b].

1 Détermination absolue des coefficients d'absorption molaire à une longueur d'onde donnée

Les absorbances de ces 8 pesticides ont été mesurées avec une lampe au mercure à 253,7 nm, qui est une raie caractéristique du mercure. 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, où la pente est égale à ε (en $M^{-1}.cm^{-1}$) : $\varepsilon = 45 \pm 4$ pour l'EPTC, $\varepsilon = 11240 \pm 1030$ pour la pendiméthaline, $\varepsilon = 22220 \pm 1850$ pour le propanil, $\varepsilon = 5720 \pm 410$ pour la trifluraline, $\varepsilon = 33 \pm 4$ pour la chloropicrine, $\varepsilon = 12630 \pm 840$ pour le chlorothalonil, $\varepsilon = 144 \pm 11$ pour le naled.

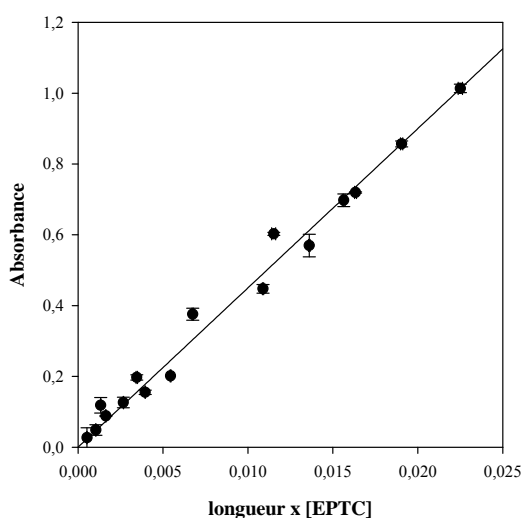


Figure IV.1 : Absorbance à 253,7 nm pour l'EPTC.

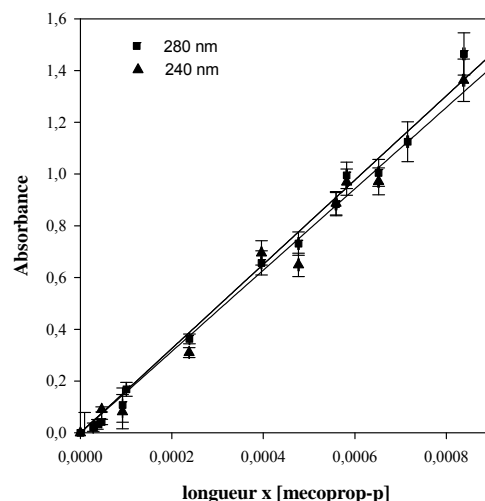


Figure IV.2 : Absorbance à 240 et 280 nm pour le mecoprop-p.

Dans le cas particulier du mecoprop-p, l'absorbance a été mesurée à 240 et 280 nm (voir figure IV.2), longueurs d'onde obtenues à l'aide d'une lampe deutérium, car elle était trop faible à 253,7 nm : $\varepsilon(240 \text{ nm}) = 1520 \pm 140$ et $\varepsilon(280 \text{ nm}) = 1630 \pm 130 M^{-1}.cm^{-1}$.

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.8).

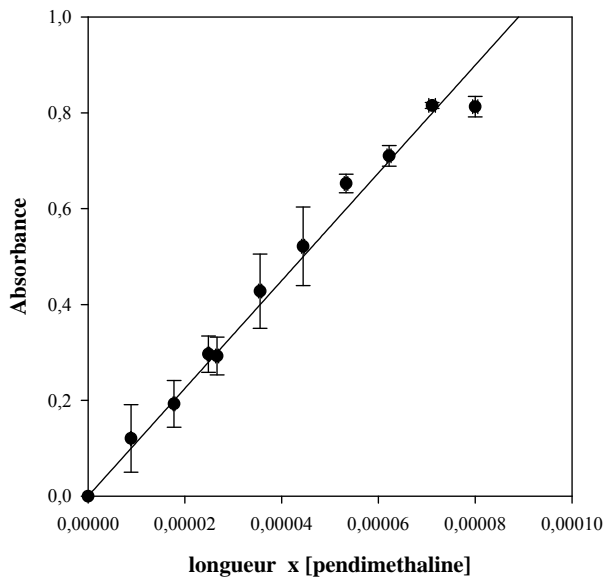


Figure IV.3 : Absorbance à 253,7 nm pour la pendimethaline.

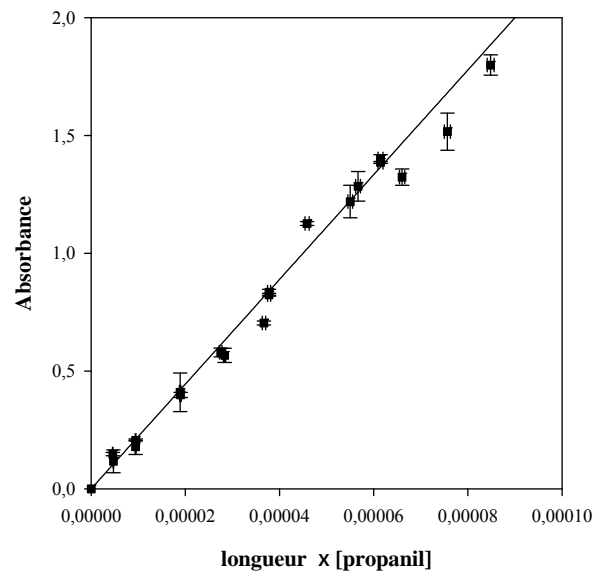


Figure IV.4 : Absorbance à 253,7 nm pour le propanil.

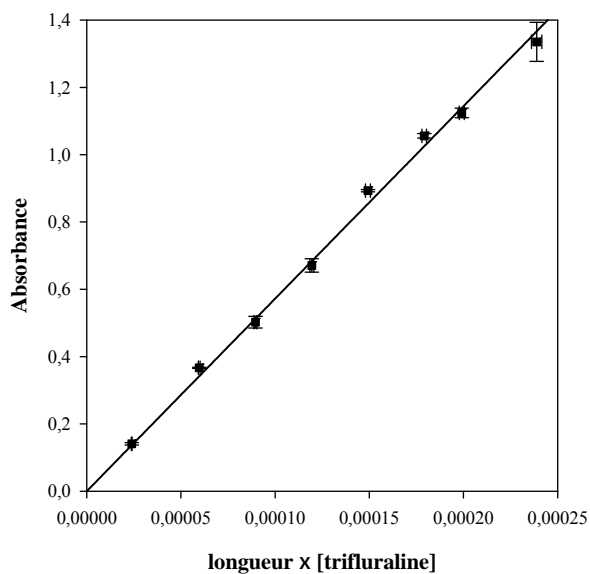


Figure IV.5 : Absorbance à 253,7 nm pour la trifluraline.

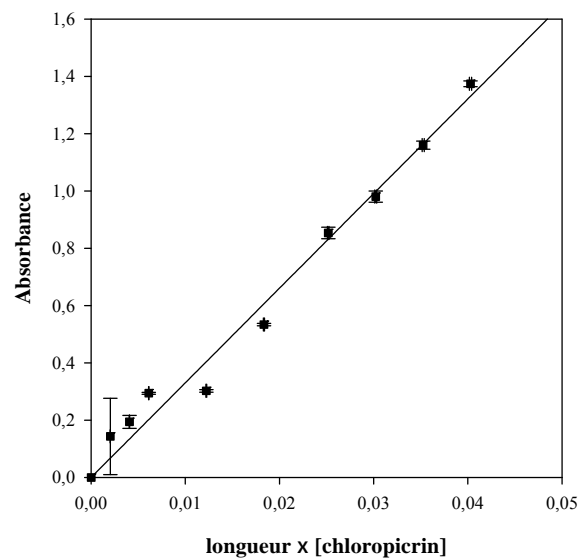


Figure IV.6 : Absorbance à 253,7 nm pour la chloropicrine.

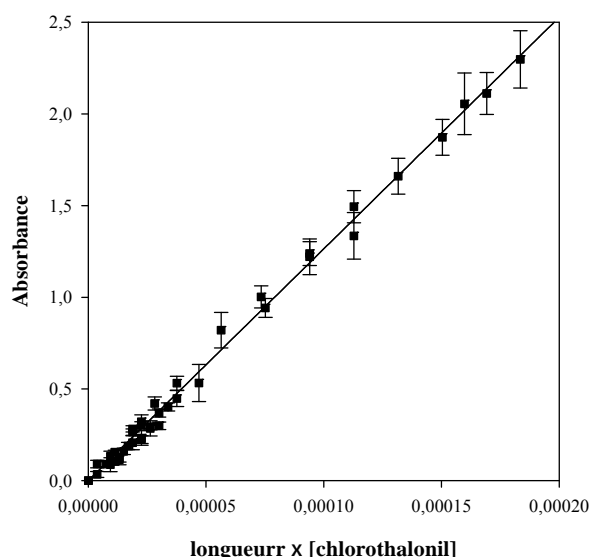


Figure IV.7 : Absorbance à 253,7 nm pour le chlorothalonil.

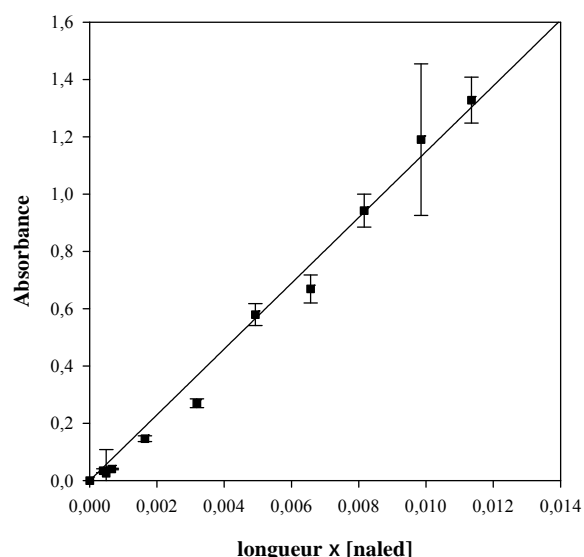


Figure IV.8 : Absorbance à 253,7 nm pour le naled.

2 Détermination des spectres entiers

Les absorbances ont aussi été mesurées avec une lampe au deutérium sur la plage de longueur d'onde 240 – 340 ou 240 – 550 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 - 340 nm a été normalisé avec les valeurs de ϵ prise à 253,7 nm avec la lampe au mercure puisque ces dernières sont beaucoup plus précises. Les valeurs obtenues entre 240 et 550nm sont présentées dans les tableaux IV.1 et IV.2.

Nous rappelons ici les formules chimiques semi-développées des pesticides étudiés pour une meilleure compréhension de la discussion sur les spectres d'absorption.

Spectre de l'EPTC

L'absorbance a été mesurée entre 233 et 343 nm en utilisant la lampe deutérium. Le spectre de l'EPTC ainsi enregistré présente un pic d'absorption centré à 245 nm ($\epsilon \sim 128 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondant à une transition électronique n-p* du groupement carbonyle. Comme le montre la figure IV.9 le tableau IV.1, l'absorption de l'EPTC est considérée comme négligeable au dessus de 270 nm.

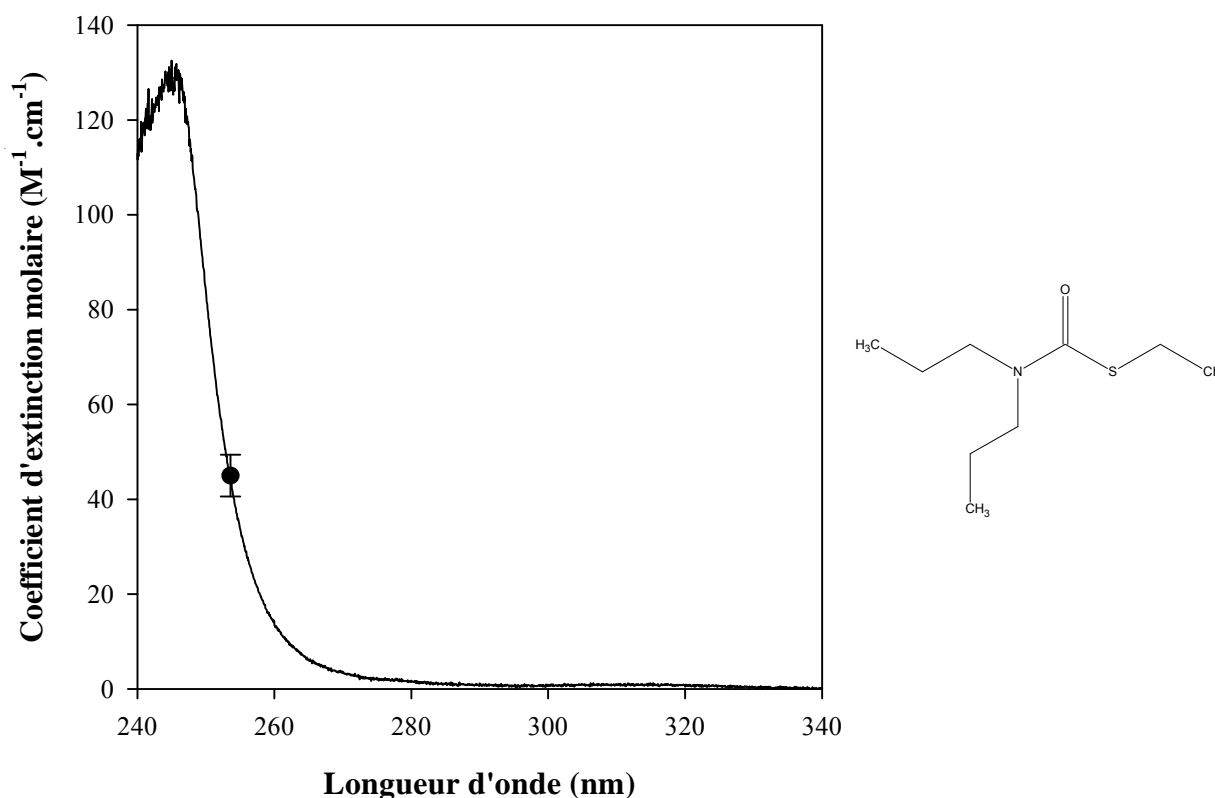


Figure IV.9 : Spectre UV-visible dans le méthanol à $298 \pm 2 \text{ K}$ et formule chimique semi développée de l'EPTC.

Tableau IV.1 : Coefficient d'absorption molaire ε du mecoprop-p, de la pendiméthaline, du propanil et de la trifluraline entre 240-340nm.

λ (nm)	ε (EPTC) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a	ε (mecoprop-p) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a	ε (pendiméthaline) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a	ε (propanil) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a	ε (trifluraline) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a
240	114	1521 \pm 144 ^b	15468	17364	7778
242	122	812	16515	18898	7710
244	128	389	16564	20401	7494
246	127	213	16133	21403	7129
248	111	150	14684	22273	6661
250	84	140	12971	22600	6269
252	59	151	11414	22617	5947
253.7	45 \pm 4 ^b	166	11240 \pm 1030 ^c	22220 \pm 1850	5720 \pm 410 ^c
254	41	176	10014	22170	5728
256	28	229	8795	2161	5621
258	20	286	7733	19902	5616
260	14	360	6936	18165	5757
262	10	447	6213	16049	5963
264	7	559	5558	13694	6197
266	5	667	5106	11115	6414
268	4	810	4798	8624	6591
270	3	956	4579	6446	6734
272	3	1099	4357	4629	6815
274	2	1225	4478	3367	6840
276	2	1369	4689	2529	6793
278	2	1514	4906	2054	6670
280	2	1628 \pm 132 ^b	4926	1407	6483
282	1	1522	4904	1121	6222
284	1	1423	4795	1143	5858
286	1	1377	4661	1125	5453
288	1	1346	4465	1042	5003
290	1	1037	4207	891	4557
295	1	236	3338	808	3599
300	1	0	2464	307	2802
305	1	0	1659	0	2280
310	1	0	936	0	1917
315	1	0	583	0	1765
320	1	0	377	0	1665
325	1	0	285	0	1644
330	0	0	355	0	1677
335	0	0	367	0	1726
340	0	0	403	0	1791

Les erreurs mentionnées correspondent à 2σ de la pente obtenue par régression linéaire.

^a Les valeurs mentionnées sont une moyenne sur 2 nm d'intervalle pour la gamme 240 -340nm, et sur 5 nm d'intervalle pour la gamme entre 290-340 nm.

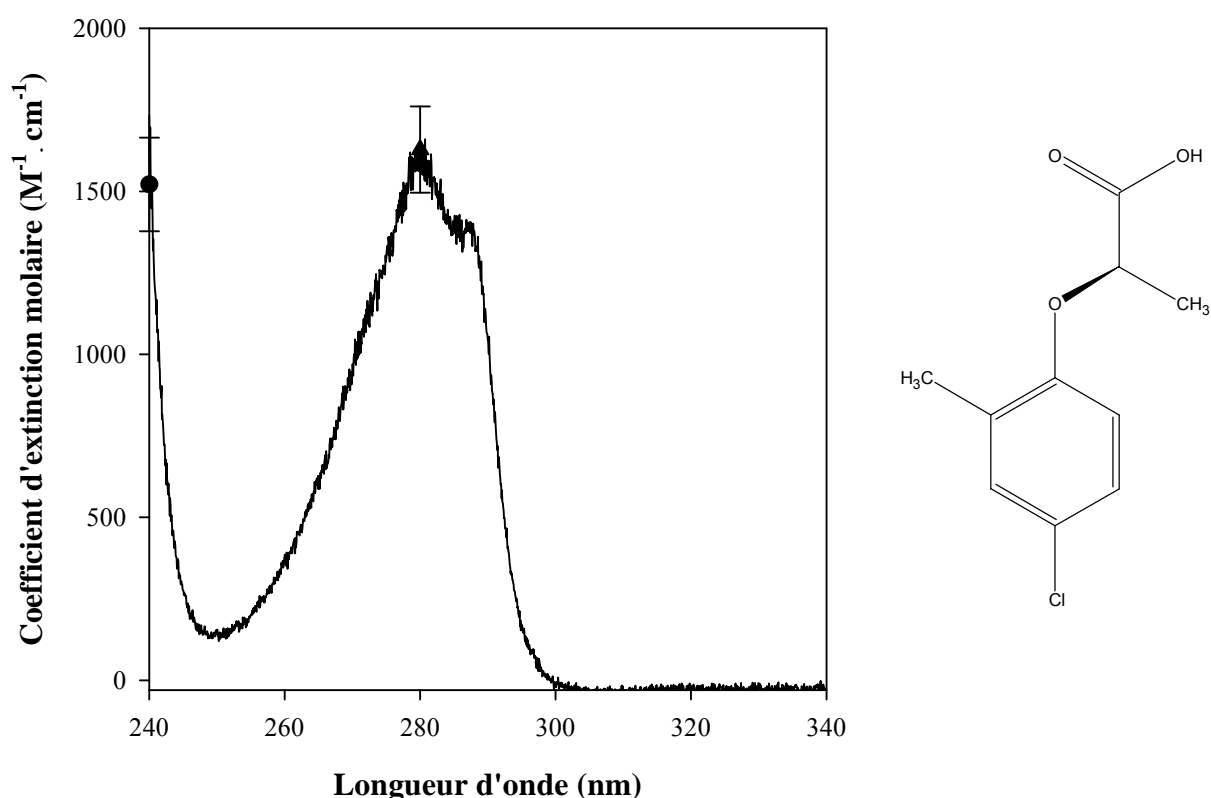
^b Les valeurs sont obtenues en accord avec la loi de Beer-Lambert avec une lampe au deutérium.

^c Les valeurs sont obtenues en accord avec la loi de Beer-Lambert avec une lampe au mercure.

Spectre du mécoprop-p

L'absorbance a été mesurée entre 233 et 343 nm en utilisant la lampe deutérium. Le spectre du mécoprop-p présente aussi deux pics correspondant aux bandes caractéristiques des composés aromatiques (voir figure IV.10). Une d'entre elles est centrée sur 280 nm ($\epsilon \sim 1600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) incluant un petit épaulement à 287 nm tandis que le maximum du second pic (en dehors du domaine de longueur d'onde investigué dans ce travail) est situé en dessous de 240 nm.

Son spectre est très similaire à celui du m-chlorotoluène [NIST, 2003], dont le mécoprop-p est dérivé. Le substituant $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ajouté sur le m-chlorotoluène, afin d'obtenir la molécule de mécoprop-p, mène seulement à un petit effet bathochromique (décalage vers les longueurs d'ondes plus élevées) de seulement 5 – 10 nm. L'absorption du mécoprop-p au dessus de 295 nm, peut être considéré comme négligeable (voir tableau IV.1).



Spectre de la pendiméthaline

L'absorbance de la pendiméthaline a été mesurée entre 240 et 550 nm (voir figure IV.11). Les valeurs de ϵ sont reportées dans les tableaux IV.1 et IV.2. En dessous de 270

nm, la pendiméthaline absorbe beaucoup plus que l'alachlore et mécoprop-p, comme le montre la figure IV.11. Son spectre UV présente 3 pics qui sont situés à 245 ($\epsilon \sim 16500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 280 nm ($\epsilon \sim 4900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 420–430 nm ($\epsilon \sim 5300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Son spectre est partiellement similaire à celui obtenu pour la 2,6-dinitroaniline [NIST, 2003], qui présente également trois pics centrés respectivement à 250 nm, 315 et 420 nm. Les différents groupements de substitution ajoutés sur la molécule de 2,6-dinitroaniline, à savoir deux groupements méthyle sur le noyau aromatique et un groupement $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sur la fonction amine, de manière à obtenir la molécule de pendiméthaline, entraîne un effet bathochromique de 5 et 35 nm, respectivement pour les deux premiers pics centrés à 250 et 315 nm. Comme le montre la figure IV.11, la pendiméthaline absorbe relativement fortement entre 290 et 500 nm, ce qui correspond à la lumière solaire. C'est pourquoi il n'est pas surprenant que Dureja et Walia (1988) reportent que la dégradation de la pendiméthaline en solution dans le méthanol, est rapide en présence de lumière UV ou de lumière solaire, menant à la formation de deux produits majoritaires, qui sont 2-amino-6-nitro-N-(1-éthylpropyl)-3,4-xylylidine et 2-nitroso-6-nitro-3,4-xylylidine [Dureja, 1988].

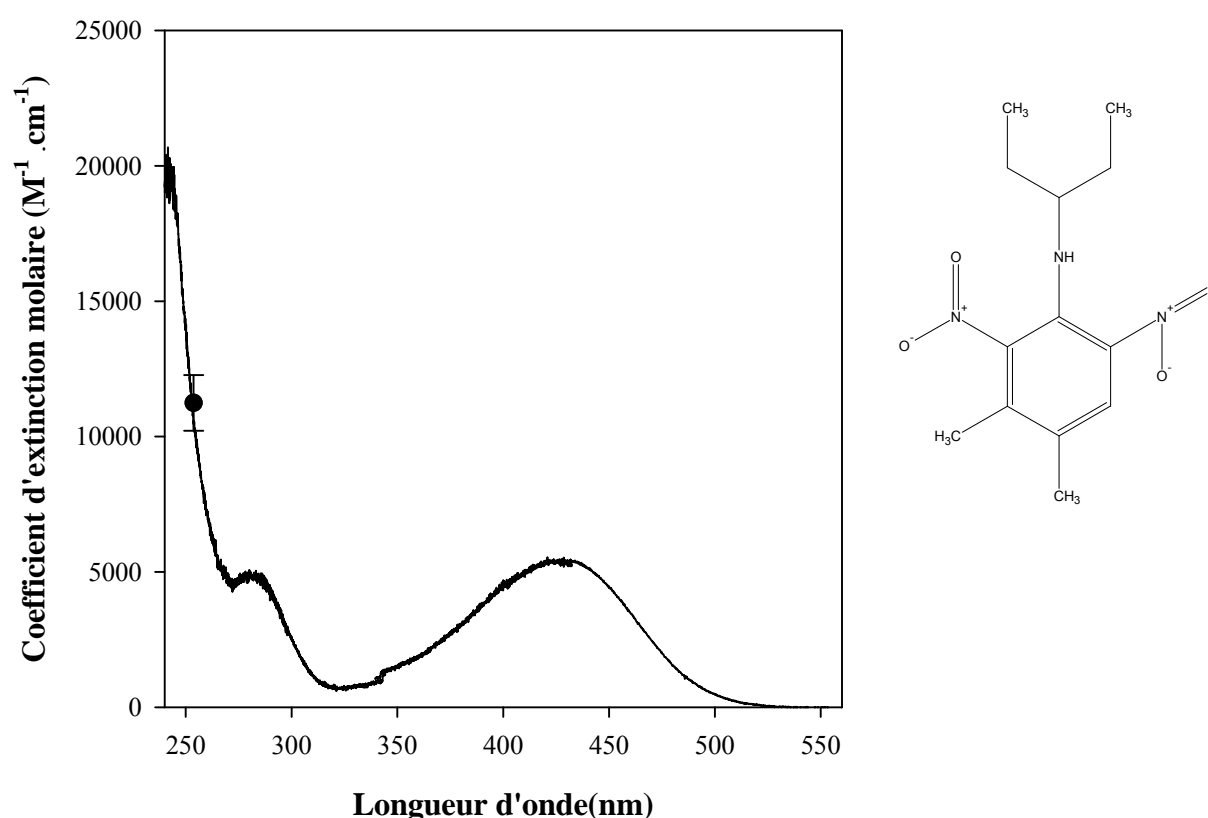


Figure IV.11 : Spectre UV-visible dans le méthanol à $298 \pm 2 \text{ K}$ et formule chimique semi développée de la pendiméthaline.

Tableau IV.2 : Coefficient d'absorption molaire ε de la pendiméthaline et de la trifluraline entre 350 et 550 nm.

λ (nm)	ε (pendiméthaline) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a	ε (trifluraline) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a
350	1511	1978
360	1869	2135
370	2403	2277
380	3039	2359
390	3762	2353
400	4490	2293
410	4975	2206
420	5354	2060
430	5335	1833
440	5125	1485
450	4430	1103
460	3492	737
470	2463	459
480	1545	275
490	900	158
500	476	89
510	218	44
520	91	16
530	14	1
540	0	0
550	0	0

^a Les valeurs mentionnées sont obtenues en faisant la moyenne sur un intervalle de 10 nm pour la gamme 350 – 550 nm.

Spectre du propanil

Le spectre d'absorption du propanil a été enregistré entre 240 et 340 nm (voir tableau IV.1). Le propanil présente une bande large et intense centrée à 250 nm ($\varepsilon \sim 23\ 000\ M^{-1}.cm^{-1}$). Néanmoins un regard attentif permet d'entrevoir deux minuscules épaulements respectivement à 285 et 295 nm (voir figure IV.12). Son spectre présente des similitudes marquées avec celui de l'acetanilide [NIST, 2003], composé à partir duquel le propanil est dérivé et qui possède également une large bande centrée à 240–245 nm et deux épaulements situés respectivement à 275 et 283 nm. L'addition de deux atomes de chlore sur le noyau aromatique et le remplacement du groupement méthyle à proximité de la fonction amide, ne modifie pas en profondeur le spectre UV-visible et entraîne seulement un petit effet bathochromique d'environ 10 nm de la totalité du spectre.

Par ailleurs, le propanil présente une absorption non négligeable entre 290 et 300 nm, si bien que la photolyse directe ne peut être exclue dans l'environnement.

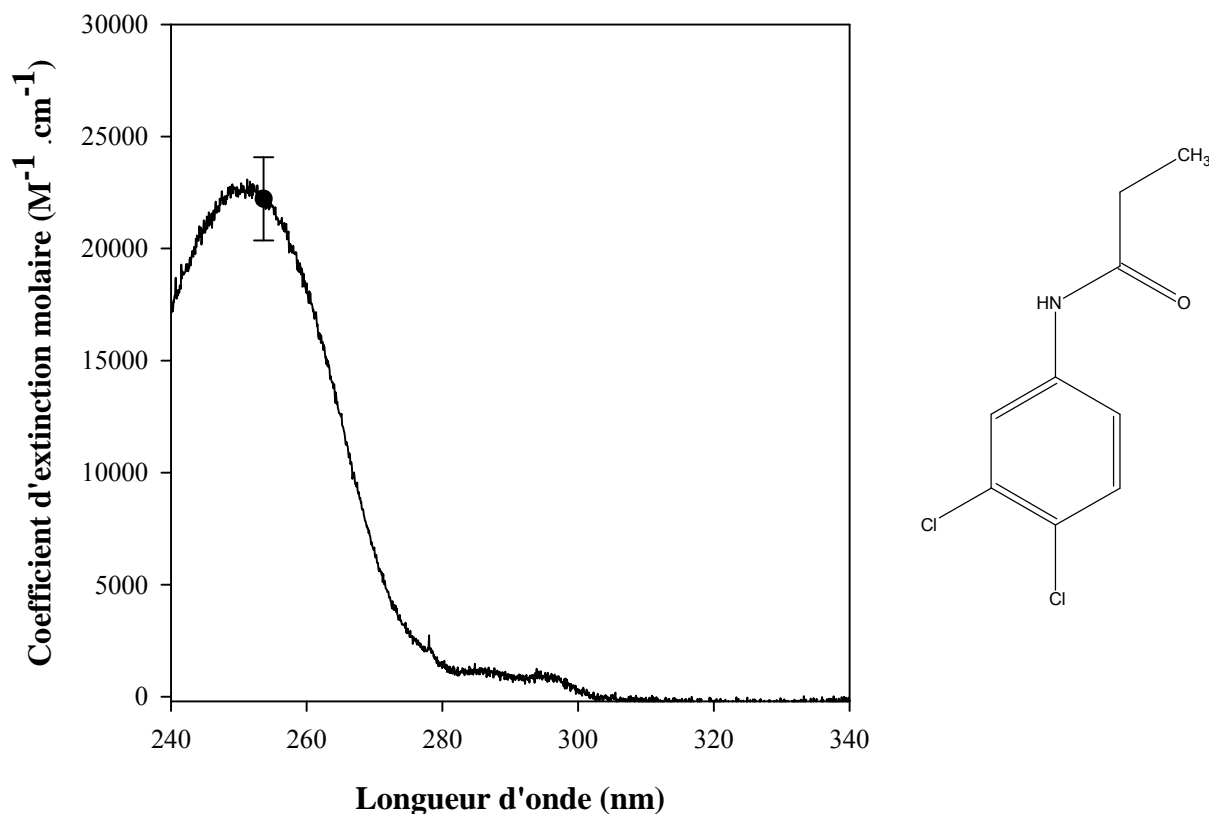


Figure IV.12 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée du propanil.

Spectre de la trifluraline

Le spectre d'absorption de la trifluraline a été enregistré entre 240 et 550 nm (voir figure IV.13). Les valeurs de ϵ sont reportées dans les tableaux IV.1 et IV.2. Tout comme la pendiméthaline, la trifluraline est un composé dérivé du 2,6-dinitroaniline. Par conséquent, nous observons 3 pics (voir figure IV.13) dans le domaine de longueur d'onde étudié, avec des maxima situés à 240 ($\epsilon \sim 8000$ M⁻¹.cm⁻¹), 270–275 nm ($\epsilon \sim 7000$ M⁻¹.cm⁻¹) et 380–390 nm ($\epsilon \sim 2300$ M⁻¹.cm⁻¹). A l'inverse de la pendiméthaline, les deux premières bandes apparaissent être d'intensité similaire. La trifluraline absorbe significativement pour des longueurs d'onde supérieures à 290 nm ($\epsilon \sim 2000$ M⁻¹.cm⁻¹ pour $295 < \lambda < 430$ nm). La forte absorbance de la trifluraline pour $\lambda > 290$ nm est cohérente avec les récents résultats rapportés par Le Person et *al.* (2007), qui ont étudiés la photolyse de ce composé en phase gazeuse sous irradiation naturelle. Les auteurs ont mesurés une constante de photolyse très élevée, égale à $J_{\text{trifluraline}} = (1,2 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, menant à une durée de vie (par rapport au

seul processus de photolyse) d'environ 15 min au niveau du sol. Ils concluaient que la dégradation de la trifluraline dans la troposphère était contrôlé par la photolyse avec une contribution non négligeable de la réaction avec OH.

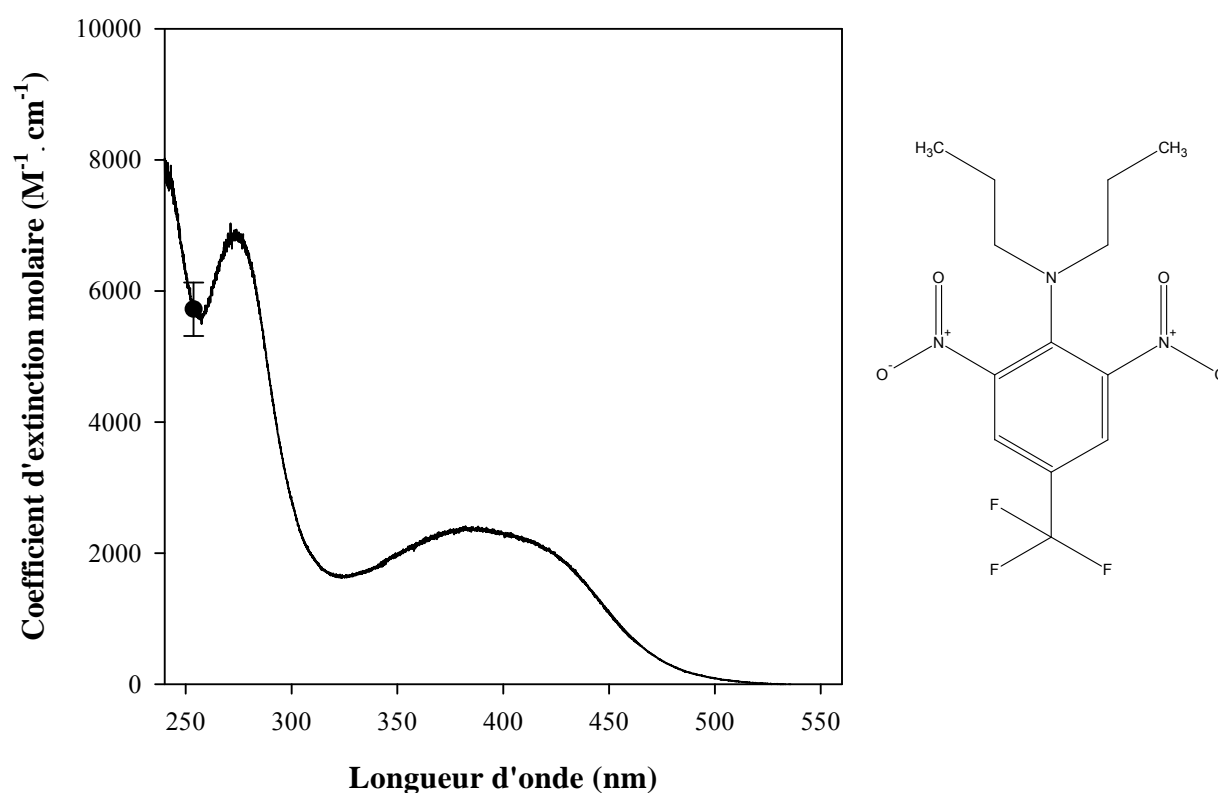


Figure IV.13 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique semi développée de la trifluraline.

Comme la trifluraline et la pendiméthaline ont des spectres UV très similaires, on peut supposer que la pendiméthaline se photolysera également rapidement et possèdera de fait une durée de vie courte dans l'atmosphère.

Spectre de la chloropicrine

Le spectre d'absorption du chloropicrine a été enregistré entre 240 et 340 nm (voir figure IV.14). Les valeurs de ϵ sont reportées dans le tableau IV.3.

Le spectre d'absorption de la chloropicrine présente deux bandes, dont un des maxima est situé à environ 278 nm ($\epsilon \sim 45 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) tandis que l'autre est situé vers 240 nm (ou légèrement en dessous de 240 nm), c'est-à-dire à la limite de la région spectrale étudiée. Comme attendu, le spectre de la chloropicrine (CCl_3NO_2) est relativement proche de celui du nitrite de méthyle (CH_3NO_2) [NIST, 2003] dont une des bandes présente un maxima vers 269 nm alors que l'autre semble être situé en dessous de 240 nm. Ainsi, la substitution des 3

atomes d'hydrogène par des atomes de chlore entraîne un effet bathochromique de 10 nm environ.

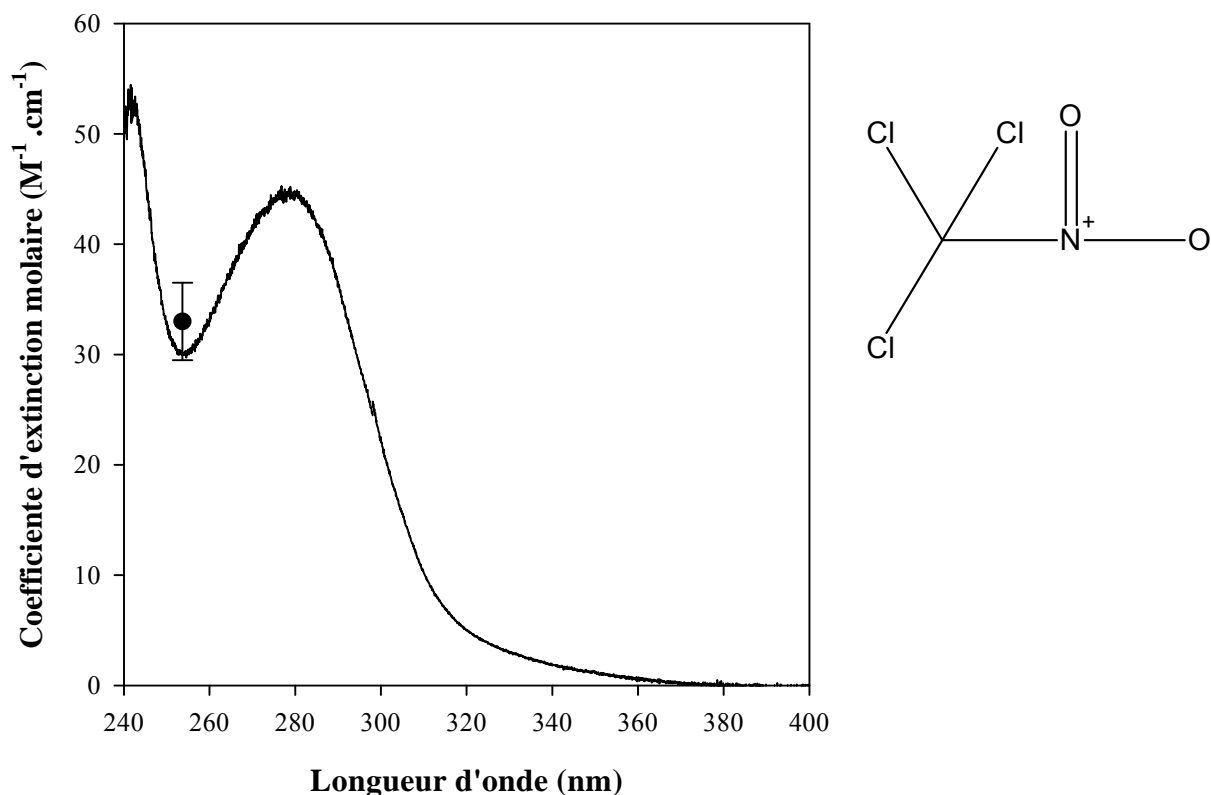


Figure IV.14 : Spectre UV-visible dans le méthanol à 298 ± 2 K et formule chimique développée de la chloropicrine.

Spectre du chlorotalonil

Le spectre du chlorotalonil a été enregistré dans le domaine 240-340 nm. Les valeurs de ϵ sont reportées dans le tableau IV.3. Contrairement aux autres, son profil est complexe et il présente de nombreuses bandes avec des épaulements.

Le spectre du chlorotalonil présente deux pics correspondant aux bandes caractéristiques des composés aromatiques (voir Figure IV.15). Une d'entre elles est centrée sur 250 nm ($\epsilon \sim 12000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) incluant un petit épaulement à 265 nm tandis que le maximum du second pic (en dehors du domaine de longueur d'onde investigué dans ce travail) est situé en dessous de 240 nm.

Tableau IV.3 : Coefficient d'absorption molaire ϵ de la chloropicrine, du chlorothalonil et du naled entre 240-340 nm.

λ (nm)	ϵ (chloropicrin) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a	ϵ (chlorothalonil) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a	ϵ (naled) ($M^{-1} cm^{-1}$) ^a
240	50	30562	206
242	53	28108	209
244	49	21569	205
246	43	16912	194
248	37	14047	179
250	33	12644	163
252	31	12506	148
253.7	33 ± 4^b	12634 ± 835^b	115 ± 11^b
254	30	12477	133
256	31	12018	119
258	32	11558	107
260	33	10388	96
262	35	8053	87
264	37	6486	79
266	38	6019	73
268	40	5171	68
270	41	3240	63
272	43	1434	59
274	44	405	55
276	44	0	52
278	44	0	46
280	44	0	40
282	44	0	38
284	43	0	34
286	41	0	26
288	39	0	18
290	36	0	14
295	28	0	9
300	21	193	7
305	16	405	5
310	10	826	4
315	7	1116	3
320	5	826	3
325	4	1521	2
330	3	0	2
335	2	0	1
340	2	0	1

^a Les valeurs mentionnées sont une moyenne obtenue sur un intervalle de 2 nm pour la gamme 240 – 340 nm, et pour 5 nm d'intervalle pour la gamme 290 – 340 nm.

^b Les valeurs sont obtenues en accord avec la loi de Beer-Lambert avec une lampe au mercure.

Outre ses deux bandes, le spectre du chlorotalonil possède deux bandes moins intenses situées à 314 nm ($\epsilon \sim 1200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 327 nm ($\epsilon \sim 1800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ces deux bandes sont attribuées à la présence de deux groupements $-\text{C}\equiv\text{N}$ au sein de la molécule de chlorotalonil. D'ailleurs, le spectre d'absorption UV-visible de l'acétonitrile (CH_3CN) présente cette même bande, cette fois centrée autour de 352 nm [NIST, 2003]. De fait, la substitution du groupement $-\text{CH}_3$ dans la molécule d'acétonitrile par un groupement aromatique lui-même substitué par des atomes de chlore semble cette fois entraîner un effet hypsochromique (déplacement vers les longueurs d'ondes plus faibles).

Ainsi, la présence de ces deux groupements $-\text{C}\equiv\text{N}$ au sein de la molécule de chlorotalonil lui confère une absorption non négligeable entre 295 et 332 nm (voir Tableau IV.3).

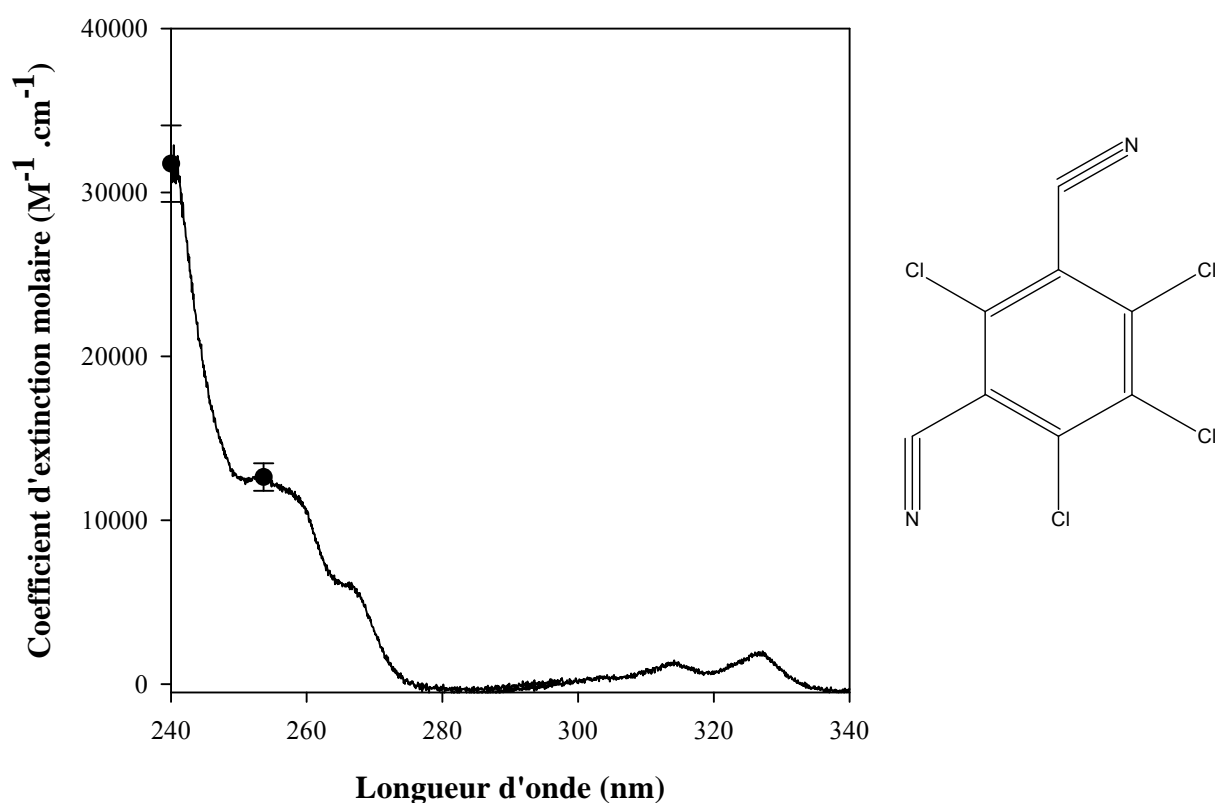


Figure IV.15 : Spectre UV-visible dans le dichlorométhane à $298 \pm 2 \text{ K}$ et formule chimique semi développée du chlorotalonil.

Spectre du naled

Le spectre du naled a été enregistré dans le domaine 240-340 nm. Il présente une seule bande d'absorption dont le maxima semble se situer autour de 240 nm ($\epsilon \sim 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ainsi qu'un voir deux épaulements situés quant à eux à 277 ($\epsilon \sim 50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 283 nm ($\epsilon \sim 35 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cet insecticide qui appartient à la famille chimique des

organophosphorés au même titre que le dichlorvos, possède un spectre assez similaire à ce dernier, même si le coefficient d'extinction molaire du dichlorvos était encore bien plus faible ($\epsilon \sim 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 240 nm) [Feigenbrugel et *al.*, 2005].

Cependant l'ajout d'atome de brome dans la molécule de naled élargit considérablement la bande d'absorption, comme le montre la figure IV.16. De fait, l'absorption du naled au dessus de 290 nm et en dessous de 310 nm, ne peut pas être considéré comme complètement négligeable même si elle est relativement faible.

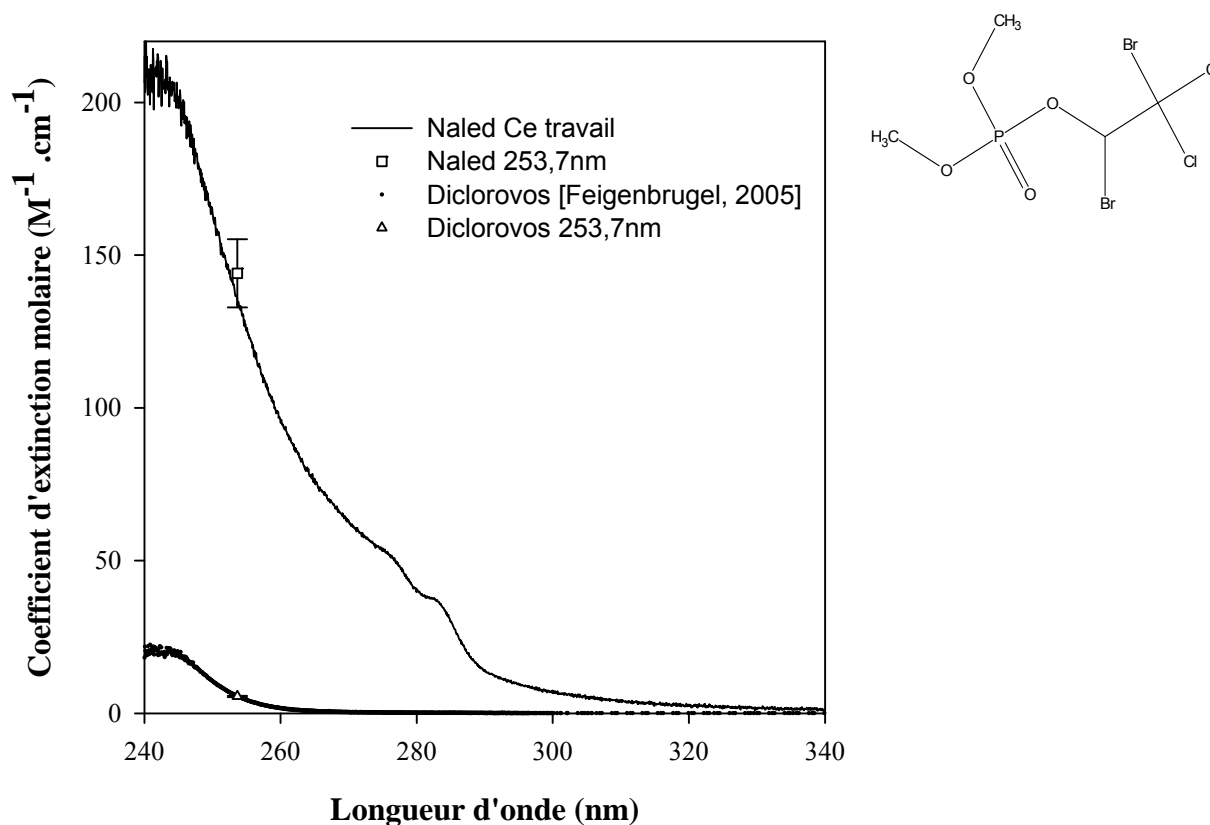


Figure IV.16. Spectre UV-visible dans le méthanol à $298 \pm 2 \text{ K}$ et formule chimique semi-développée du naled.

C Comparaison avec la littérature

A notre connaissance, nous présentons les premiers spectres et les premières valeurs de ϵ en phase aqueuse pour l'EPTC, le mecoprop-p, la pendiméthaline, le propanil, la trifluraline et le naled. C'est pourquoi la comparaison de nos spectres et de nos valeurs de ϵ avec la littérature est plutôt limitée.

Pour la chloropicrine et le chlorothalonil, nos spectres UV sont en très bon accord avec ceux de Carter et *al.* (1997) et de Millet et *al.* (1998) qui ont été enregistrés respectivement sur les domaines de longueur d'onde allant de 270 à 390 et 200 à 360 nm. Le spectre de la chloropicrine obtenue par Carter et *al.* (1997) en phase gazeuse est reportée sur la figure IV.17 avec celui déterminé en solution dans le méthanol dans le cadre de cette thèse.

L'étude menée par Millet et *al.* (1998) tend à montrer que le chlorothalonil se photodissocie dans l'acétonitrile sous irradiation par une lampe xénon, et conclut que son temps de demi-vie pourrait varier entre 22 et 206 heures selon la saison à une latitude de 50°N.

Carter et *al.* (1997), quant à eux, rapportent que la photolyse de la chloropicrine est rapide et que son temps de demi-vie correspondant est inférieur à 1 journée dans des conditions ensoleillées pendant l'été. La photodissociation de la chloropicrine (CCl_3NO_2) mène à la formation d'oxydes d'azote (NO_x) et d'atomes de chlore. La libération d'atomes Cl augmente la capacité de la chloropicrine à former de l'ozone troposphérique car ces derniers réagissent avec les autres COV présents dans l'atmosphère. La génération de NO_x donne à la chloropicrine un impact important sur la formation d'ozone dans des conditions où la concentration de NO_x est limitante (trop faible) pour la formation d'ozone [Carter et *al.*, 1997].

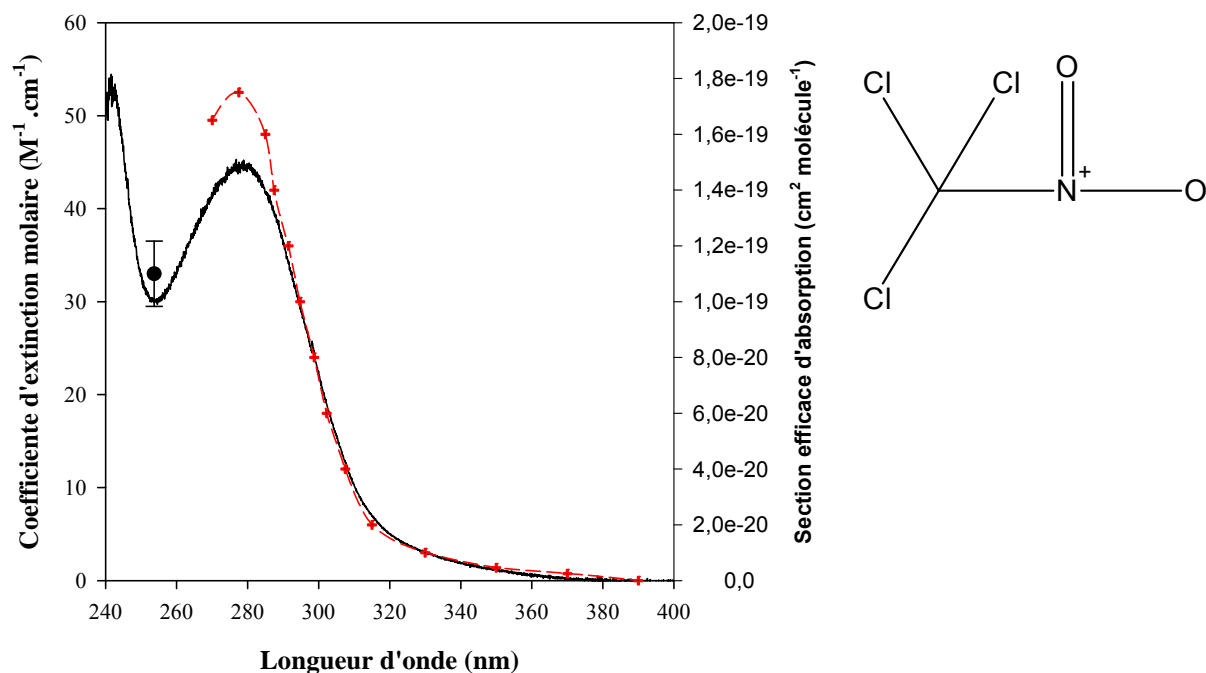


Figure IV.17 : Spectre UV-visible de la chloropicrine dans le méthanol à 298 ± 2 K (Ce travail) et comparaison avec le spectre obtenu en phase gazeuse par Carter et al. (1997). Les données de Carter et al. (1997) ont été extraites à partir de la figure 1 de leurs travaux [Carter et al., 1997].

Notre dispositif, qui possède un trajet optique de 10 cm, est très semblable à celui utilisé précédemment au laboratoire [Feigenbrugel et al., 2005] pour déterminer les valeurs absolues des coefficients d'absorption molaire ϵ de plusieurs pesticides en solution aqueuse.

D Conclusion

La photolyse directe est une voie de dégradation des pesticides dans l'environnement et dans l'atmosphère en particulier. La constante de photolyse dépend de la section efficace d'absorption, du rendement quantique et de l'intensité lumineuse.

En raison de leurs très faibles tensions de vapeur, il n'est pas possible de mesurer les spectres UV-visible des pesticides en phase gazeuse. Aussi, ces mesures ont été effectuées en solution afin de mieux appréhender l'efficacité potentielle de la photodissociation des pesticides dans l'environnement.

Ainsi, dans la seconde partie de cette thèse, les spectres d'absorption ont été mesurés avec une lampe au deutérium, dans le domaine de longueur d'onde 240 et 340 ou 240 et 550 nm à température ambiante (298 ± 2 K), pour 9 pesticides, à savoir l'alachlore, le chlorothalonil, la chloropicrine, l'EPTC, le mecoprop-p, le naled, la pendiméthaline, le propanil et la trifluraline. Le dispositif expérimental est très semblable à celui précédemment utilisé au laboratoire pour déterminer les valeurs absolues des coefficients d'absorption molaire ϵ de plusieurs pesticides en solution aqueuse. Il comprend deux cellules d'absorption placées en parallèle de 10 cm et un ensemble constitué d'une source UV et d'un spectrographe couplé à un détecteur CCD.

Dans un premier temps, les mesures effectuées pour l'alachlore nous ont permis de valider notre dispositif expérimental. Par la suite, les valeurs absolues des coefficients d'extinction molaire à 253,7 nm ont été déterminés grâce à la loi de Beer-Lambert : $\epsilon = 45 \pm 4$ pour l'EPTC, $\epsilon = 11240 \pm 1030$ pour la pendiméthaline, $\epsilon = 22220 \pm 1850$ pour le propanil, $\epsilon = 5720 \pm 410$ pour la trifluraline, $\epsilon = 33 \pm 4$ pour la chloropicrine, $\epsilon = 12630 \pm 840$ pour le chlorothalonil, $\epsilon = 144 \pm 11$ pour le naled. Dans le cas particulier du mecoprop-p, la valeur absolue du coefficient d'extinction molaire a été déterminée à 240 et 280 nm, car elle était trop faible à 253,7 nm : $\epsilon(240 \text{ nm}) = 1520 \pm 140$ et $\epsilon(280 \text{ nm}) = 1630 \pm 130 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

L'absorption de l'EPTC et du mecoprop-p au dessus respectivement de 270 et 295 nm, peut être considéré comme négligeable, si bien que leur photolyse dans l'environnement sera négligeable. Par ailleurs, l'absorption du naled entre 290 nm et 310 nm, du propanil entre 290 et 300 nm ou encore de la chloropicrine entre 290 et 360 nm ne peut pas être considérée comme complètement négligeable. Ainsi, la photolyse directe ne peut être exclue dans l'environnement.

La présence de ces deux groupements $\text{-C}\equiv\text{N}$ au sein de la molécule de chlorotalonil lui confère une absorption assez conséquente entre 295 et 332 nm. La pendiméthaline et la trifluraline absorbent quant à elles relativement fortement entre 290 et 500 nm. Par conséquent, ces composés sont susceptibles d'être photodissociés dans l'air comme cela a été observé dans le cas de la trifluraline.

Bibliographie - Chapitre 4

Carter, P. L. W., Luo, D. et Malkina, L. I. **1997**. Investigation of atmospheric reaction of Chloropicrin. *Atmospheric Environment*, 31, 1425-1439.

EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. **2006**. Directorate D - Food Safety: Production and distribution chain Unit D.3 - Chemicals, contaminants and pesticides.

Dureja, P., Walia, S., **1998**. Photodescomposition of pendimethalin. *Pesticide Science*. 25, 105.

Feigenbrugel, V., 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.

Le Person, A., Mellouki, A., Muñoz, A. Borrás, E., Martín-Reviejo, M. et Wirtz. **2007**. Trifluralin: Photolysis under sunlight conditions and reaction with HO radicals, *Chemosphere*, 67, 376-383.

Millet, M., Palm, W. U. et Zetzsch C. **1998**. Abiotic Degradation of Halobenzonitriles : Investigation of Photolysis in Solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 41,44-50

NIST. *NIST Standard Reference Database Number 69 (2003)*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Reyes-Pérez E., Le Calvé S., Mirabel, P. **2008a**. UV absorption spectrum and Henry's law constant of EPTC. *Atmospheric Environment*, 42, 7940-7946.

Reyes-Pérez E., Le Calvé S., Mirabel, P. **2008b**. Near-UV molar absorptivities of alachlor, mecroprop-p, pendimethalin, propanil and trifluralin in methanol. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 193, 237-244.

Conclusion

Les pesticides peuvent être transférées à partir de sols traités, dans les sols, l'eau et l'atmosphère, autant de compartiments environnementaux qu'ils peuvent contaminer.

Au moment de l'application des pesticides sur les cultures ciblées, une partie de la substance active peut être transférée dans l'air, sous l'effet du vent (dérive) ou par évaporation des gouttelettes pulvérisées. Par ailleurs, hors période de traitement et sur des périodes plus longues, des phénomènes supplémentaires comme l'érosion des sols ou la volatilisation depuis la surface d'application contribuent à augmenter les concentrations de produits phytosanitaires présents dans l'air. Ainsi les émissions de pesticides, pendant et après l'application, varient fortement en fonction des conditions météorologiques (vent, température).

Il en résulte une contamination des basses couches de l'atmosphère par les pesticides, qui y sont présents en phase gazeuse, associés à des particules, ou en phase liquide dans les gouttelettes pulvérisées puis celles des nuages. Le transport et l'élimination de ces pesticides, par déposition ou dégradation photochimique, sont fortement influencés par leurs distributions entre ces différentes phases.

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 potentiel photolyse dans l'environnement.

La distribution de ces pesticides entre les phases liquide et gazeuse dépend essentiellement de leur constante de Henry (H). Au cours de cette thèse, les constantes de Henry de l'EPTC et la trifluraline ont été mesurées en fonction de la température à l'aide d'un système d'équilibre dynamique. Les valeurs de constantes de Henry obtenues à 293K sont les suivantes : $H_{\text{EPTC}} = 91 \pm 22 \text{ M.atm}^{-1}$ et $H_{\text{trifluraline}} = 218 \pm 30 \text{ M.atm}^{-1}$.

Les mesures effectuées entre 278 et 293 K ont quant à elles permis de déterminer les relations de Van't Hoff pour les constantes de Henry de ces deux composés, où les erreurs sont exprimées à 2σ sur la pente de la droite et sur l'ordonnée à l'origine :

$$\ln H (\text{EPTC}) = (9134 \pm 1180)/T - (26,6 \pm 3,9)$$

$$\ln H (\text{trifluraline}) = (13500 \pm 1830)/T - (41 \pm 4)$$

Ces déterminations en fonction de la température nous permettent en outre de déterminer les enthalpies de solvation de l'EPTC et de la trifluraline, qui sont respectivement égales à $\Delta H^{\circ}_{\text{solv}} (\text{EPTC}) = - 99,4 \pm 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et

$\Delta H^{\circ}_{\text{solv}}$ (trifluraline) = $-112,2 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Nos résultats montrent que les constantes de Henry de ces deux composés sont fortement dépendantes de la température.

Ces mesures des constantes de Henry nous ont permis de calculer, pour les deux pesticides étudiés, leurs fractions présentes dans la phase aqueuse atmosphérique à 283 K, température moyenne des nuages dans la troposphère.

Avec des valeurs de $H_{283\text{K}}$ (EPTC) = 293 M.atm^{-1} et $H_{283\text{K}}$ (trifluraline) = 815 M.atm^{-1} , seulement 0,3 % de l'EPTC, 0,8 % de la trifluraline, présents en phase gazeuse seront dissous dans les gouttelettes d'eau des nuages, ce qui est insuffisant pour constituer un puits significatif pour ces molécules. Ainsi, l'EPTC et la trifluraline seront presque exclusivement présents en phase gazeuse où leur dégradation aura lieu par voie photochimique.

La photolyse directe est une voie de dégradation des pesticides dans l'environnement et dans l'atmosphère en particulier. La constante de photolyse dépend de la section efficace d'absorption, du rendement quantique et de l'intensité lumineuse.

En raison de leurs très faibles tensions de vapeur, il n'est pas possible de mesurer les spectres UV visible des pesticides en phase gazeuse. Aussi, ces mesures ont été effectuées en solution afin de mieux appréhender l'efficacité potentielle de la photodissociation des pesticides dans l'environnement.

Ainsi, dans la seconde partie de cette thèse, les spectres d'absorption ont été mesurés avec une lampe au deutérium, dans le domaine de longueur d'onde 240 et 340 ou 240 et 550 nm à température ambiante ($298 \pm 2 \text{ K}$), pour 9 pesticides, à savoir l'alachlore, le chlorothalonil, la chloropicrine, l'EPTC, le mecoprop-p, le naled, la pendiméthaline, le propanil et la trifluraline. Le dispositif expérimental est très semblable à celui précédemment utilisé au laboratoire pour déterminer les valeurs absolues des coefficients d'absorption molaire ϵ de plusieurs pesticides en solution aqueuse. Il comprend deux cellules d'absorption placées en parallèle de 10 cm et un ensemble constitué d'une source UV et d'un spectrographe couplé à un détecteur CCD.

Dans un premier temps, les mesures effectuées pour l'alachlore nous ont permis de valider notre dispositif expérimental. Par la suite, les valeurs absolues des coefficients d'extinction molaire à 253,7 nm ont été déterminés grâce à la loi de Beer-Lambert : $\epsilon = 45 \pm 4$ pour l'EPTC, $\epsilon = 11240 \pm 1030$ pour la pendiméthaline, $\epsilon = 22220 \pm 1850$ pour le propanil, $\epsilon = 5720 \pm 410$ pour la trifluraline, $\epsilon = 33 \pm 4$ pour la chloropicrine, $\epsilon = 12630 \pm 840$ pour le chlorothalonil, $\epsilon = 144 \pm 11$ pour le naled. Dans le cas particulier du mecoprop-p, la valeur absolue du coefficient d'extinction molaire a été déterminée à 240 et 280 nm, car elle était trop faible à 253,7 nm : $\epsilon(240 \text{ nm}) = 1520 \pm 140$ et $\epsilon(280 \text{ nm}) = 1630 \pm 130 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

L'absorption de l'EPTC et du mecoprop-p au dessus respectivement de 270 et 295 nm, peut être considéré comme négligeable, si bien que leur photolyse dans l'environnement sera négligeable. Par ailleurs, l'absorption du naled entre 290 nm et 310 nm, du propanil

entre 290 et 300 nm ou encore de la chloropicrine entre 290 et 360 nm ne peut pas être considérée comme complètement négligeable. Ainsi, la photolyse directe ne peut être exclue dans l'environnement.

La présence de ces deux groupements $-C\equiv N$ au sein de la molécule de chlorotalonil lui confère une absorption assez conséquente entre 295 et 332 nm. La pendiméthaline et la trifluraline absorbent quant à elles relativement fortement entre 290 et 500 nm. Par conséquent, ces composés sont susceptibles d'être photodissociés dans l'air comme cela a été observé dans le cas de la trifluraline.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont déjà fait l'objet de 2 publications dans des journaux possédant un facteur supérieur à 2.

Publications relatives à cette thèse

Publications de Rang A

E. Reyes-Pérez, S. Le Calvé, Ph. Mirabel, **2008**. *UV absorption spectrum and Henry's law constant of EPTC*, Atmos. Environ., 42, 7940-7946.

E. Reyes-Pérez, S. Le Calvé, Ph. Mirabel, **2007**. *Near-UV molar absorptivities of alachlor, mecoprop-p, pendimethalin, propanil and trifluralin in methanol*, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, doi:10.1016/j.jphotochem.2007.07.001, 193, 237-244.

Publications de Rang B

E. Reyes-Perez, P. E. Kastner., S. Le Calvé, P. *Chimie multiphasique des pesticides dans l'atmosphère : Distribution et photochimie*, Conférence annuelle du Groupe Français de Cinétique et Photochimie, Strasbourg, Juin **2008** (communication affichée).

Résumé de la thèse

Cette thèse porte sur le devenir environnemental des pesticides, et plus particulièrement dans l'atmosphère. Nous nous sommes intéressés à leur distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et à leur photolyse dans l'environnement.

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 deux herbicides largement utilisés, à savoir l'EPTC et la trifluraline, ont été déterminées en fonction de la température (278 – 293 K) à l'aide d'un dispositif basé sur un équilibre dynamique. Les résultats obtenus constituent la première détermination expérimentale de la dépendance en température de la constante de Henry dans le cas de la trifluraline et la seconde dans le cas de l'EPTC. Les mesures effectuées entre 278 et 293 K ont permis de déterminer les relations de Van't Hoff pour les constantes de Henry de ces deux composés, ainsi que les enthalpies de solvation correspondantes. Nos données obtenues à 283 K ont permis en outre de calculer que seulement 0.3 % de l'EPTC, 0.8 % de la trifluraline, présents en phase gazeuse seront dissous dans les gouttelettes d'eau des nuages, ce qui est insuffisant pour constituer un puits significatif pour ces herbicides. Ainsi, l'EPTC et la trifluraline seront presque exclusivement présents en phase gazeuse où leur dégradation aura lieu par voie photochimique.

La seconde partie de ce travail a consisté à 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'alachlore. Ensuite, les spectres d'absorption ont été mesurés avec une lampe au deutérium, dans le domaine de longueur d'onde 240 et 340 ou 240 et 550 nm pour 8 autres pesticides, à savoir le chlorothalonil, la chloropicrine, l'EPTC, le mecoprop-p, le naled, la pendiméthaline, le propanil et la trifluraline. La présence de ces deux groupements $-C\equiv N$ au sein de la molécule de chlorotalonil lui confère une absorption assez conséquente entre 295 et 332 nm. La pendiméthaline et la trifluraline absorbent quant à elles relativement fortement entre 290 et 500 nm. Par conséquent, ces composés sont susceptibles d'être photodissociés dans l'air comme cela a été observé dans le cas de la trifluraline.

MOTS CLES : pesticides, herbicides, EPTC, trifluraline, constante de Henry, pression de vapeur, coefficient d'absorption molaire, spectre d'absorption, photolyse.

Thesis Abstract

This thesis focuses on the environmental fate of pesticides, particularly in the atmosphere. We are interested on their partitioning between the different phases of the atmosphere and their photolysis in the environment.

The partitioning between aqueous and gaseous phases in the atmosphere depends on the Henry's law constant (H) while the partitioning between atmospheric particulate and gaseous phases is related to their vapor pressure.

Henry's law constants of two widely used herbicides, namely EPTC and trifluralin, were determined as a function of temperature (278 – 293 K) using a device based on a dynamic air/water equilibrium. The obtained results are the first experimental temperature dependence of H for trifluralin and the second one for EPTC. The measurements performed between 278 and 293 K have been used to determine the Van't Hoff expressions of H for both compounds and the corresponding enthalpies of solvation. Our data obtained at 283 K have also helped to calculate that only 0.3% of gaseous EPTC and 0.8% of gaseous trifluralin could be scavenged by clouds droplets, which can be considered as negligible. Thus, EPTC and trifluralin are almost exclusively present in the gas phase where degradation takes place through photochemical reactions.

The second part of this work was to validate a set-up for measuring absolute molar absorption coefficients and therefore absolute spectra of pesticides. Alachlor measurements performed in methanol in this work were satisfactorily compared to those obtained in water in our previous study and therefore validated our new experimental set-up and ensured that results did not depend on the solvent. Then, the absorption spectra were measured with a deuterium lamp in the wavelength ranges 240 – 340 or 240 – 550 nm for 8 other pesticides, including chlorothalonil, chloropicrin, EPTC, mecoprop-p, naled, pendimethalin, propanil and trifluralin. The presence of these two groups ($-C\equiv N$) in the chlorotalonil molecule explain why this compound absorbs significantly between 295 and 332 nm. Pendimethalin and trifluralin absorb also relatively strongly between 290 and 500 nm. Therefore, these 3 compounds are likely to be photodissociated in air as it has already been observed for trifluralin.

KEYWORDS: pesticides, herbicides, EPTC, trifluralin, Henry's law constant, vapor pressure, molar extinction coefficient, absorption spectra, photolysis.