

RAPPORT SCIENTIFIQUE

TITRE DU PROJET :

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

Nom du Programme :

Programme **PRIMEQUAL 2 - AEROSOL et PARTICULES**

RESPONSABLE SCIENTIFIQUE :

Anne Monod
Maître de Conférences
tél.: 04 91 10 62
fax: 04 91 10 63 77
anne.monod@univ-provence.fr

LABORATOIRE

Laboratoire de Chimie et Environnement FRE 2704
Université de Provence
3, place Victor Hugo case 29
13331 MARSEILLE CEDEX 3

LABORATOIRE (nouvelle appellation à partir du 1^{er} janvier 2008) :

Laboratoire de Chimie de Provence UMR 6264
Université de Aix-Marseille I, II et III
3, place Victor Hugo case 29
13331 MARSEILLE CEDEX 3

1. CONTEXTE GENERAL

Les produits phytosanitaires sont utilisés pour protéger les cultures vis-à-vis de la concurrence d'autres plantes (herbicides), d'espèces pathogènes (fongicides) ou des ravageurs (insecticides). En France, 19 millions d'hectares sont ainsi traités chaque année, ce qui correspond à environ 35% de la superficie totale du pays. L'importance des surfaces traitées explique que les pratiques agricoles constituent la principale source de contamination atmosphérique. Les autres sources de produits phytosanitaires dans l'atmosphère (fabrication, utilisation dans les installations industrielles, espaces urbains, ...) sont mineures en regard à l'utilisation agricole.

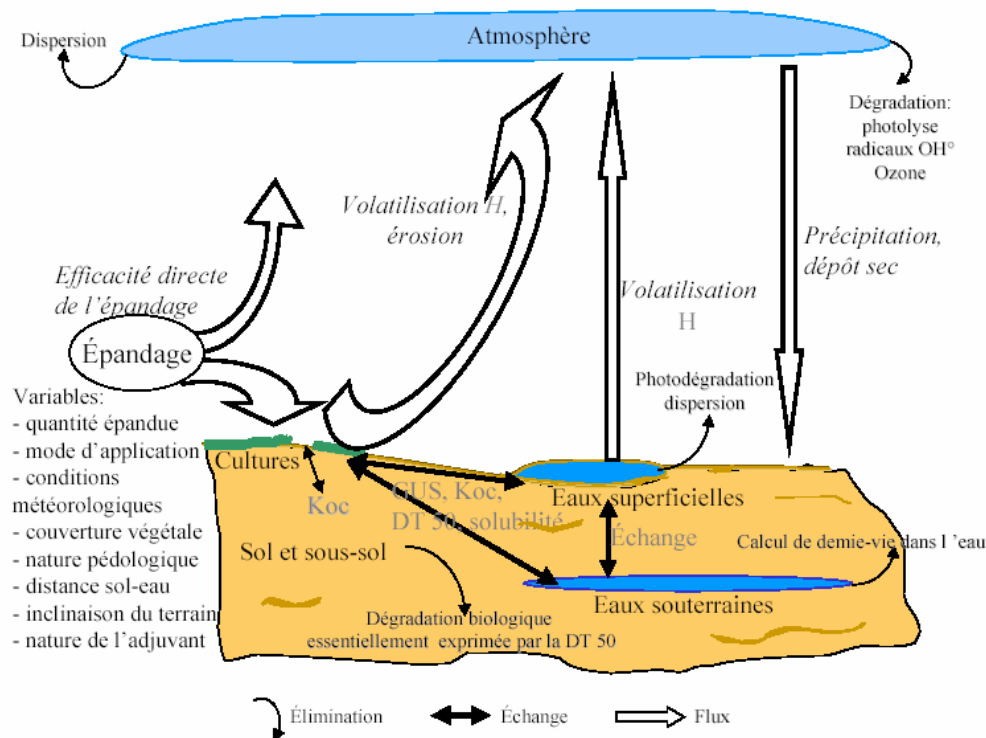


figure 1 : Dispersion des pesticides dans l'environnement
source : *Les pesticides en milieu atmosphérique : étude en région Centre, rapport LigAir 2000-2001*

Les produits phytosanitaires dans l'atmosphère :

Les produits phytosanitaires entrent dans l'atmosphère par deux mécanismes principaux : la dérive au moment de l'épandage et la volatilisation après dépôt sur le sol ou la surface des végétaux (fig. 1). Les quantités émises dépendent du mode d'épandage (flux dirigé vers le sol ou vers le haut, épandage aérien...), des propriétés physico-chimiques des composés considérés et des conditions météorologiques. En moyenne, on peut estimer qu'environ 40 à 50% des produits phytosanitaires épandus passent dans l'atmosphère (Ramade, 1989). Pour déterminer le devenir environnemental des produits phytosanitaires, il est par conséquent indispensable de comprendre leur évolution atmosphérique.

L'importance de la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires dépendra de l'importance des sources, mais aussi des vitesses d'élimination. Celle-ci peut se produire selon trois processus majeurs : le dépôt sec, le dépôt humide et la dégradation atmosphérique.

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

Les deux premiers processus (dépôts humides et secs) seront contrôlés essentiellement par les paramètres météorologiques (vent, turbulence, humidité de l'air et précipitations), la rugosité du sol (hauteur de végétation,...) mais aussi par les propriétés physico-chimiques des pesticides. En particulier, l'état physique dans lequel se trouve la molécule (gazeux, adsorbé en phase particulaire, en solution dans une gouttelette d'eau) déterminera en grande partie son temps de résidence dans l'atmosphère.

Cependant, l'atmosphère est également un réacteur chimique extrêmement efficace de sorte que la dégradation atmosphérique est une voie majeure d'élimination des produits phytosanitaires. Un rapide calcul d'ordre de grandeur permet de s'en convaincre : ainsi, le rapport RIVM (1992) estime la quantité de pesticides utilisée par hectare à 1,4 kg/ha/an à l'échelle de l'Europe. A l'inverse, le dépôt atmosphérique de tous les pesticides généralement rapporté dans la littérature n'excède pas 1g/ha (Scharf et Bächmann, 1993 ; Geibber et Schöler, 1993). Si l'on considère que 40% de la quantité de pesticide épanchée se retrouve dans l'atmosphère, moins de 1% se re-dépose au sol, suggérant que l'atmosphère dégrade les 99% complémentaires.

L'étude du devenir environnemental de ces produits passe donc inévitablement par une étude de leur dégradation atmosphérique, d'autant plus que la toxicité des composés peut aussi bien diminuer que croître au cours de réactions dans l'atmosphère. Si une telle augmentation de toxicité a déjà été rapportée dans le cas de la dégradation de HAP, par la formation de nitro-HAP (Kamens et al., 1990 ; Wortham et al., 1990), un manque de données sur les mécanismes et produits de dégradation des pesticides est à déplorer.

Dégradation des pesticides dans l'atmosphère :

Les données disponibles dans la littérature sur la dégradation atmosphérique des produits phytosanitaires concernent presque exclusivement la photolyse directe (action des radiations solaires sur les molécules de pesticides) et indirecte (oxydation par les radicaux OH et par l'ozone) **en phase gazeuse** (Marcheterre et al., 1988 ; Atkinson et al., 1992 ; Kwok et Atkinson, 1995 ; Atkinson et al., 1999 ; Le Person et al., 2007). Sur cette base, les temps de vie de la plupart de ces produits dans l'atmosphère devraient être inférieurs à 24 heures (Mackay et al., 1997 ; Howard et al., 1991). Dans ces conditions, il est contradictoire d'observer dans l'atmosphère des produits phytosanitaires plusieurs semaines, voire plusieurs mois, après les périodes d'épandage ou dans des milieux très reculés tels que les régions polaires (Chernyak et al., 1996).

Cette apparente contradiction, soulignée par Scheringer (1997) pourrait s'expliquer :

- d'une part par une présence majoritaire des produits phytosanitaires dans la phase atmosphérique particulaire (N. Sauret et al., 2008 ; Sauret, 2002),
- d'autre part, par une réactivité chimique moindre dans cette phase particulaire.

Plusieurs observations peuvent dès à présent justifier ces hypothèses :

- de fortes proportions de produits phytosanitaires dans la phase particulaire ont été mises en évidence (N. Sauret et al., 2008 ; Sauret, 2002). En effet, en raison de pressions de vapeur saturante en général faibles, la condensation des pesticides gazeux sur les aérosols est facilitée.
- des résultats préliminaires de dégradation des produits phytosanitaires adsorbés sur des particules suggèrent que celle-ci est beaucoup plus lente qu'en phase gazeuse (Bossan et al., 1995).

La simple transposition des résultats disponibles pour la phase gazeuse conduirait donc probablement à une sous-estimation des temps de vie atmosphériques, et l'étude de cinétiques

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

de dégradation en phase hétérogène s'avère indispensable pour appréhender le devenir de ces composés dans l'atmosphère.

2. OBJECTIFS DU PROJET

Afin d'apporter des éléments de réponse à cette méconnaissance du devenir des pesticides adsorbés sur l'aérosol, notre projet de recherche a consisté à étudier, par des travaux de laboratoire, la réactivité des produits phytosanitaires adsorbés à la surface de particules représentatives de l'aérosol atmosphérique.

Le premier objectif était de développer un protocole expérimental permettant l'étude spécifique de réactions hétérogènes entre gaz oxydants et composés organiques semi-volatils adsorbés sur des particules solides, sous conditions atmosphériques.

Une fois le protocole validé, l'objectif était d'évaluer l'impact de la réactivité hétérogène sur le devenir atmosphérique de produits phytosanitaires. Pour cela, nous avons déterminé les constantes cinétiques d'ozonolyse hétérogène des produits phytosanitaires adsorbés à la surface de particules solides.

Nous avons choisi de travailler sur des particules de silice synthétiques, calibrées, afin de représenter l'aérosol crustal et de permettre une bonne reproductibilité des expériences. C'est pour ces raisons que les particules de silice sont souvent utilisées pour simuler les aérosols atmosphériques minéraux (Palm *et al.*, 1997; Palm *et al.*, 1999; Perraudin *et al.*, 2007a; Perraudin *et al.*, 2007b). La cinétique d'ozonolyse hétérogène a été testée pour des pesticides adsorbés sur un second support de nature totalement différente : la XAD-4. Cette dernière est une résine amberlite souvent utilisée pour le piégeage des composés gazeux atmosphériques tels que les HAP et les pesticides. Les particules de résine XAD-4 ne sont pas représentatives des aérosols atmosphériques mais elles ont permis d'examiner l'influence du support solide sur la cinétique.

Les produits phytosanitaires étudiés ont été choisis en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, notamment leur pression de vapeur saturante, facteur qui contrôle en grande partie la répartition de ces espèces entre les phases gazeuse et particulaire. Parmi les produits étudiés, l'Alachlore et la Trifluraline sont des pesticides existant dans l'atmosphère à la fois en phase gazeuse et en phase condensée, alors que la Terbutylazine est majoritairement présente en phase condensée dans l'atmosphère. Le Diflufenicanil a été retiré de l'étude en raison de sa très faible volatilité, qui le rend incompatible avec le montage expérimental.

Les études de cinétiques de dégradation atmosphérique de ces composés ont permis de calculer des temps de vie atmosphériques vis-à-vis de leur réactivité hétérogène, afin de les comparer aux temps de vie atmosphériques vis-à-vis de leur réactivité en phase gazeuse homogène (issus des études antérieures).

3. DEMARCHE EXPERIMENTALE

Les cinétiques d'ozonolyse ont été réalisées dans un réacteur à flux de gaz continu, sur les parois duquel les particules de silice ont été déposées. L'adsorption du pesticide sur les particules a été réalisée par dépôt gaz/solide, afin de reproduire au mieux les conditions atmosphériques. Chaque pesticide adsorbé a ensuite été exposé aux flux d'ozone, et le suivi

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

des cinétiques a été réalisé par extraction et analyse du pesticide ayant réagi. L'ensemble de ce protocole est décrit en détail ci-dessous.

3. a) Nettoyage préliminaire des particules

Les particules de silice ont été nettoyées pendant 48 h à 600°C. Elles ont ensuite été stockées dans un four sec à 150°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) jusqu'à leur utilisation pour les expériences.

Les particules de résine d'amberlite XAD-4, sont en polymère de styrène-divinylbenzène (Gundel et al., 1995). Cette résine est tout d'abord broyée pendant 6h dans un broyeur planétaire (*Retsch GmbH*) afin d'obtenir des particules d'environ 1 μm de diamètre. Ce traitement induit d'importantes contaminations par des dérivés alkylés de benzène, styrène, naphthalène et de byphényle (Hunt et Pangaro, 1982). Aussi, plusieurs cycles de nettoyage au solvant organique (dichlorométhane) ont été nécessaires pour obtenir des blancs propres. Après chaque cycle de nettoyage, le solvant était séparé de la fraction solide par ultracentrifugation pendant 5 min (centrifugeuse: *Hettich Universal*, 3200 tours/min). Après ce traitement, les particules de XAD-4 ont été asséchées et stockées à 100°C pendant 48 h avant utilisation.

3. b) Recouvrement des parois du réacteur par les particules

Afin de recouvrir les parois du réacteur par les particules, 0,5 g de particules diluées dans 50 mL de dichlorométhane sont agité par ultrason pendant 5 min (sonicateur: *Branson 3510*). Le mélange résultant est appliqué sur les parois intérieures du réacteur, qui ont été préalablement dépolies au sable. L'excès est récupéré et les parois sont asséchées à l'azote. Plusieurs cycles d'application/assèchement ont été opérés jusqu'à épuisement du solvant.

3. c) Génération d'un flux gazeux constant de composé organique semi-volatile (pesticide ou HAP)

Les manipulations de dégradation demandent, dans un premier temps, de disposer d'un flux gazeux constant de pesticides. Ce flux, généré dans un banc à perméation, est suffisamment chargé en composés organiques semi-volatils (COSV) pour que la durée de dépôt soit comprise entre 2 et 4h. Une cellule de perméation, contenant le COSV pur à l'état liquide ou solide, est placée dans une enceinte parcourue par un gaz inerte (N_2). L'ensemble est disposé dans une étuve thermostatée afin de maintenir la température constante (*Figure 2*).

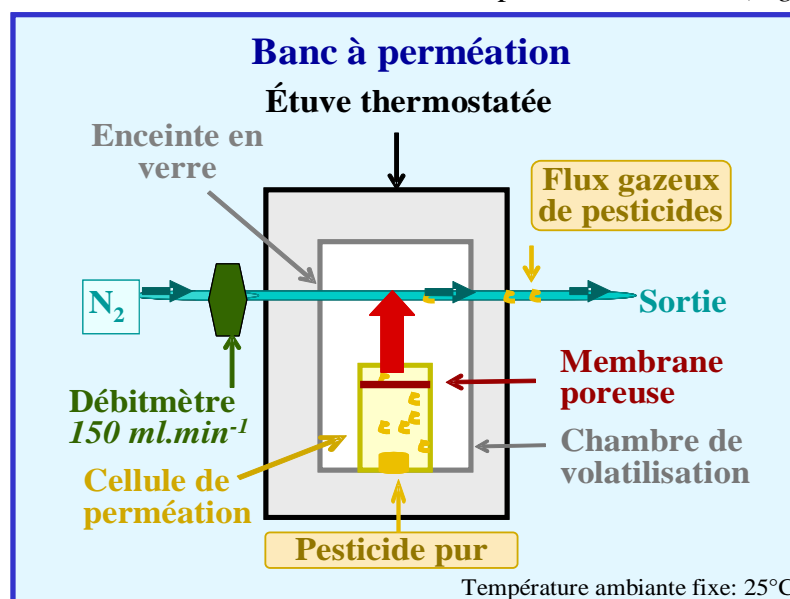


Figure 2 : Génération d'un flux gazeux de COSV dans un banc à perméation

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

Sous l'influence de la chaleur, une fraction du COSV présent dans la cellule se volatilise jusqu'à atteindre sa pression de vapeur saturante. En raison de la différence de concentration de COSV à l'intérieur de la cellule (pression de vapeur saturante) et au sein de l'enceinte en verre (pression partielle nulle), les molécules diffusent au travers de la membrane poreuse. Ces différences de pression étant stables dans le temps et le débit d'azote étant contrôlé par un régulateur de débit, un flux gazeux de concentration constante en COSV s'établit au bout de quelques heures ou quelques jours. Cette concentration est fonction de la température de l'étuve et du débit de gaz inerte. Afin d'avoir un flux régulier, le gaz de la chambre de volatilisation doit être renouvelé toutes les 1 à 2 minutes. Avec un débit de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote, la chambre est entièrement renouvelée toutes les 2 min (Temime et al., 2004a et 2004b).

3. d) Adsorption du COSV sur les particules

Les particules simulant l'aérosol atmosphérique sont exposées à l'effluent gazeux chargé en COSV afin que par équilibre gaz/solide une fraction du COSV s'adsorbe sur les particules. Deux réacteurs identiques (A et B) ont été montés en parallèle (Figure 3). Le réacteur B sert de référence, afin de connaître la quantité de COSV déposée, et le réacteur A, sert pour les études d'ozonolyse.

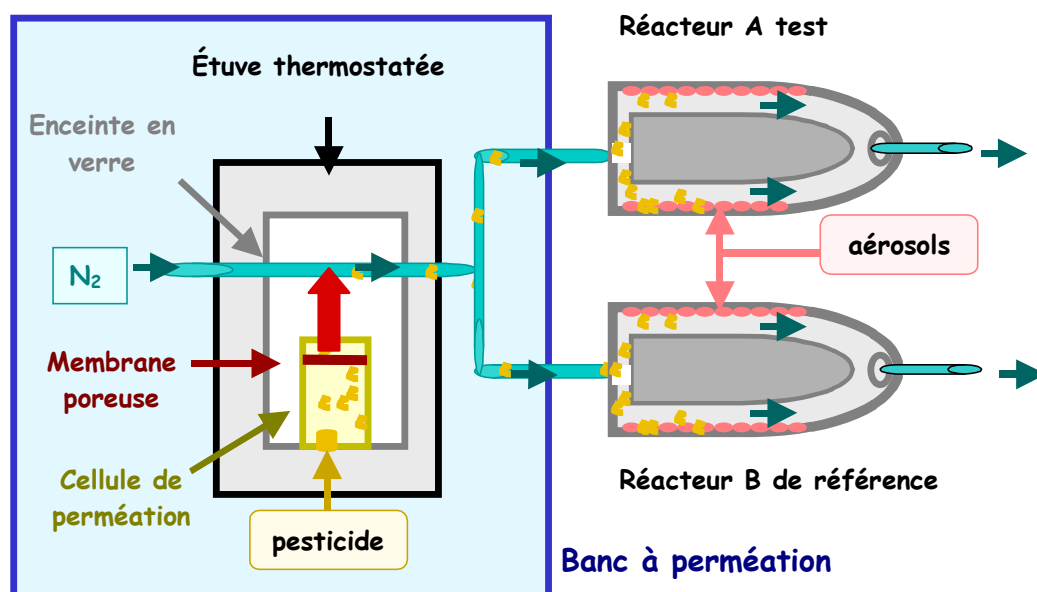


Figure 3 : Phase de dépôt des COSV sur les aérosols

La distance entre le banc de perméation et chacun des deux réacteurs est identique et est aussi courte que possible afin d'éviter au maximum la condensation des COSV sur les parois des tubulures. Le flux de COSV gazeux passant à travers chacun des réacteurs ($3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), est contrôlé par un débitmètre à flux massique (*Brooks Instrument, smart mass control*) placé en sortie de chacun des réacteurs. Afin d'augmenter la probabilité d'adsorption du COSV gazeux sur les particules, un tube concentrique est placé à l'intérieur de chaque réacteur (figure 3). Ce tube permet de réduire la distance de diffusion que les COSV doivent parcourir pour atteindre les parois du réacteur. Compte tenu de la géométrie des réacteurs et du débit de gaz dans celui-ci, le flux de COSV est laminaire (nombre de Reynolds < 10), ce

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

qui permet une meilleure reproductibilité de l'adsorption des COSV sur les particules recouvrant les parois du réacteur (Possanzini et al., 1983 ; Temime et al., 2004a et b).

3. e) Ozonolyse hétérogène

L'ozone, introduit en flux continu dans le réacteur A, est produit par un ozoneur commercial (*Certizon C25, 25 mg O₃/h, Sander*) par décharge électrique dans un flux d'oxygène pur. Une quantité importante d'ozone est obtenue et est donc diluée dans un flux d'azote, avant le passage dans le réacteur A. Un analyseur d'ozone (*O3 41M, Environnement S.A*) mesure en continu la concentration d'ozone qui entre dans le réacteur A.

Durant l'exposition du réacteur A à un flux d'ozone, le réacteur B est balayé par un flux d'azote afin de limiter les différences de désorption de COSV entre les 2 réacteurs.

En fin d'opération, le même flux d'azote passe à travers les 2 réacteurs pendant 2 minutes afin d'éliminer l'ozone restant dans le réacteur A, et de stopper la réaction.

3. f) Extraction, filtration et analyses

Après chaque expérience, le COSV est extrait des particules avec 2 x 25 mL de dichlorométhane par agitation manuelle pendant 2 x 3 min. Pour tous les composés étudiés, aucune trace de COSV n'a été relevée après la deuxième extraction. Afin de retirer les particules présentes dans l'extrait, 10 mL de la solution sont filtrés sur une cartouche en PTFE (*Iso-Disc Filters PTFE 25-4, 25 mm x 0.45 µm, Supelco*) préalablement conditionnée par 5 x 10 mL de dichlorométhane.

Le filtrat est rapidement analysé par chromatographie en phase gazeuse (*Trace GC ULTRA, Thermo Electron Corporation*), muni d'une colonne capillaire apolaire (*CP-SIL8 CB ; 30m x 0.32mm ϕ =0.25µm ; 5% diphenyle copolymere and 95% dimethylpolysiloxane*), et d'un détecteur à ionisation de flamme. Pour ces analyses, un injecteur à grand volume et à température programmable (PTV-LVI) a été utilisé. L'injecteur contient un « liner » inerte rempli de laine de verre (*Silcosteel deactivated liner with deactivated silica wool; ID=2mm; OD=2.75mm; l=120mm, v =0.38mL; Thermo Electron Corporation*). Ce type de « liner » permet une bonne rétention des COSV (tels que les pesticides et HAP) pendant l'étape d'évaporation du solvant (figure 4).

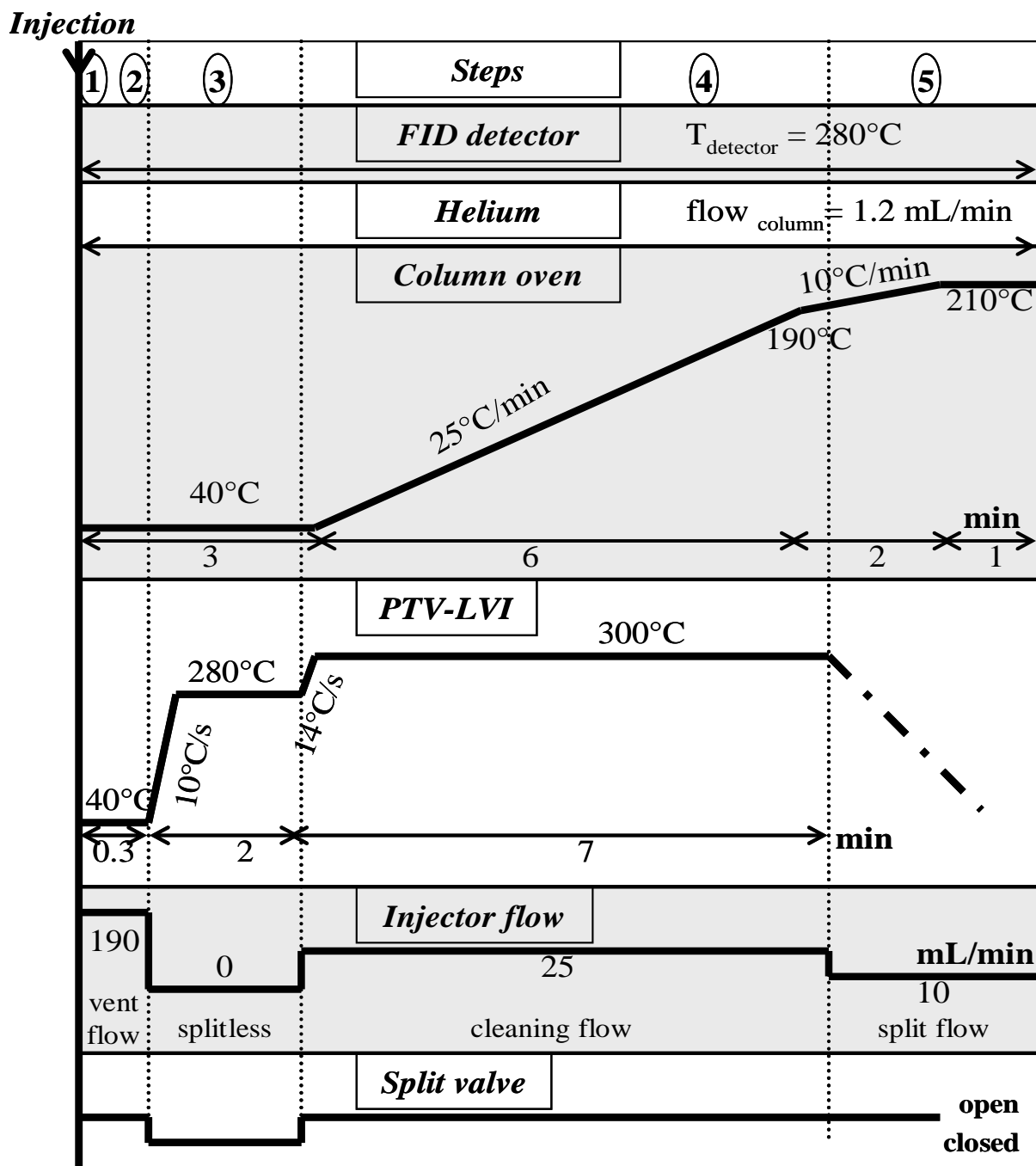


Figure 4: Paramètres d'analyses (exemple du naphthalène) en PTV-LVI-GC-FID:

- Step 1:** Injection de l'échantillon
- Step 2:** Evaporation et élimination du solvant
- Step 3:** Transfer des analytes de l'injecteur vers la tête de colonne
- Step 4:** nettoyage de l'injecteur; separation et detection des analytes
- Step 5:** End of the cycle for PTV-LVI and re-initialisation

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

Un tel injecteur autorise l'injection de 80 μL d'échantillon. Il permet ainsi de s'affranchir d'une étape préalable de pré-concentration, qui pourrait : i) induire des pertes de COSV, ii) augmenter les incertitudes analytiques et iii) générer des contaminations. Les paramètres analytiques présentés en figure 4 ont été individuellement optimisés pour chacun des COSV étudiés dans ce projet, et les résultats des calibrations sont présentés dans le tableau 1.

COSV	Limite de détection (=limite de quantification) g.L^{-1}	Gamme de linéarité (g.L^{-1})	Incertitude ($\pm 2\sigma$) (n=10)
Naphtalène	8.10^{-6}	$[8.10^{-6} ; 7.10^{-4}]$	3%
Alachlore	5.10^{-6}	$[5.10^{-6} ; 10^{-3}]$	3%
trifluraline	1.10^{-5}	$[7.10^{-6} ; 2.10^{-3}]$	4,5%
terbutylazine	$1,5.10^{-5}$	$[1.10^{-5} ; 2.10^{-3}]$	4,5%

Tableau 1: calibrations analytiques par PTV-LVI-GC-FID des COSV étudiés

3. g) Schéma récapitulatif

L'ensemble du montage expérimental décrit ci-dessus étape par étape est présenté sur la figure 5.

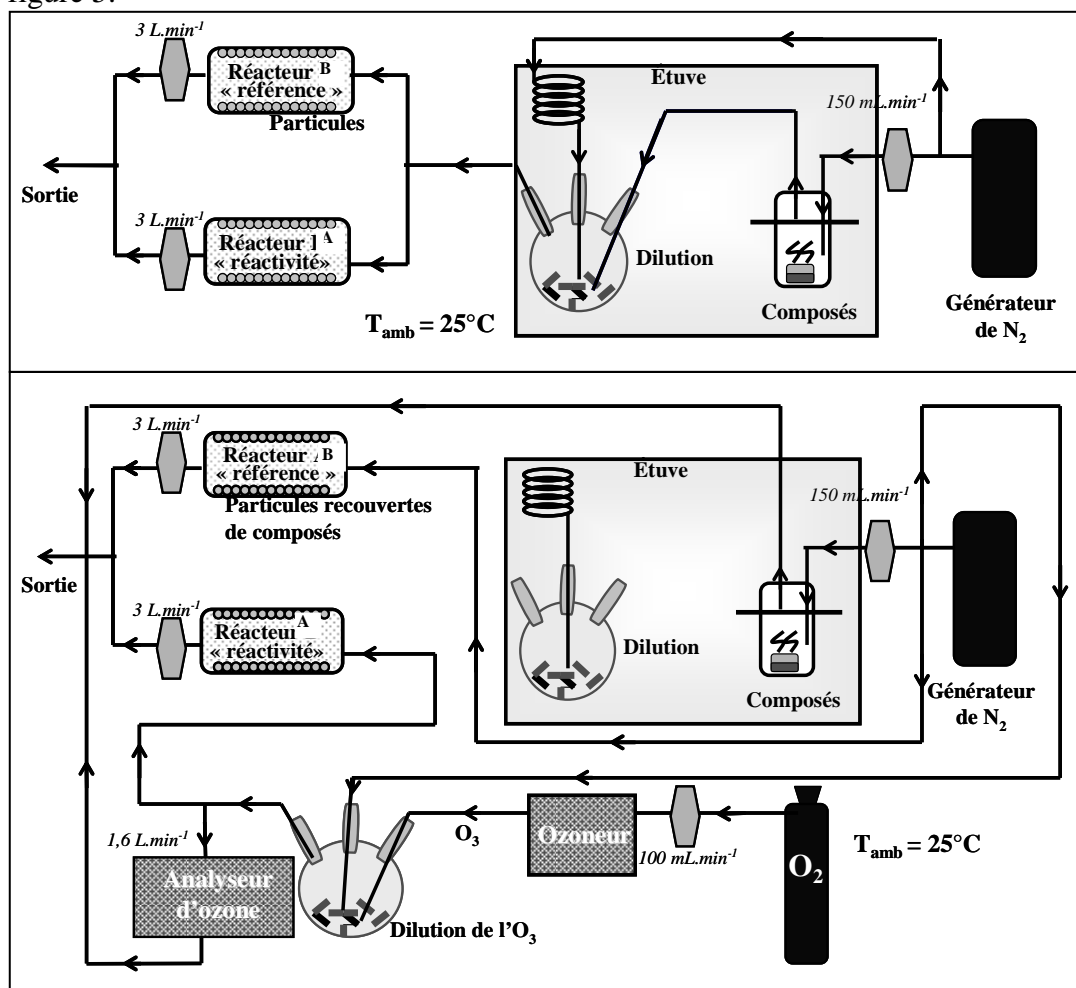


Figure 5 : Schéma général du protocole expérimental employé pour l'étude de l'ozonolyse hétérogène des COSV sous conditions atmosphériques.

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

3. h) Réactifs

Les réactifs utilisés pour cette étude ont été du dichlorométhane (>99,9 %, *Fluka, Sigma-Aldrich Chemical*), du naphthalène (*Scintillation grade 99+%, Acros organics*), de l'alachlore (97%, *Cluzeau*) ; de la trifluraline (99,3%, *Riedel-de-Haën*); de la terbutylazine (98,6%, *Riedel-de-Haën*); des particules de silice ($\geq 99,8\%$, *AEROSIL R812, surface spécifique: 260 m².g⁻¹, diamètre: 6-8 nm*), des particules de XAD-4 (surface aera: 725 m².g⁻¹, porosité: 50 Å, diamètre: 1µm), de l'oxygène (99,999 %, *Linde Gas, France*), de l'azote (99,999 %, *Linde Gas, France*, et un générateur *N₂LCMS, Claind*).

4. THEORIES CINETIQUES

Lors des études de réactivité, les constantes de vitesse k_{O_3} des réactions de dégradation ont été déterminées.

Si l'on considère que le composé X adsorbé sur les particules (X_{ads}) réagit avec l'ozone gazeux (O_{3g}) passant par le réacteur selon la réaction (r1),



avec une constante cinétique k_{O_3} , on peut décrire la variation de concentration du composé X avec l'équation (1) :

$$(1) \quad \frac{d[X_{ads}]}{dt} = -k_{O_3} \times [O_{3g}] \times [X_{ads}]$$

En supposant que l'ozone est en excès par rapport au pesticide adsorbé, on obtient une cinétique du pseudo-premier ordre par rapport au pesticide et on peut intégrer l'équation 1 dans le temps (de 0 à t) et obtenir l'équation 2 :

$$(2) \quad \ln\left(\frac{[X_{ads}]_0}{[X_{ads}]_t}\right) = k_{O_3} \times [O_{3g}] \times t$$

d'où :

$$(3) \quad \frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[X_{ads}]_0}{[X_{ads}]_t}\right) = k_{O_3} \times [O_{3g}] = k'_{exp}$$

A l'aide de l'équation 3, il est possible de déterminer expérimentalement k_{O_3} qui est la pente de la droite présentant $\frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[X_{ads}]_0}{[X_{ads}]_t}\right)$ en fonction de la concentration d'ozone.

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Génération de flux gazeux et de dépôt des COSV sur les particules

Nous présentons ici les conditions optimisées pour les étapes de génération de flux gazeux et de dépôt des COSV sur les particules. En effet, en raison de la variabilité des propriétés physico-chimiques des COSV étudiés, il a été nécessaire d'optimiser les conditions expérimentales pour chacun d'eux. En outre, une série de « blancs d'expérience », c'est-à-dire des expériences effectuées sans ozone, a été réalisée avec chaque composé afin de vérifier

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

l'équivalence des deux réacteurs. Les résultats obtenus pour chaque COSV sont présentés dans le tableau 2.

Composé	Naphtalène	Trifluraline	Alachlore	Terbutylazine
Pression de vapeur saturante à 25°C (mPa)	33000	16,8	2,9	0,15
Température de volatilisation (°C)	40	75	75	100
Durée du dépôt (h)	3	4	3	18
Dispersion des expériences de blancs entre les réacteurs A et B (%)	5	12	25	13

Tableau 2 : Paramètres de dépôt et blancs d'expérience pour quatre COSV étudiés, déposés sur des particules de silice.

Le tableau 2 montre que de façon générale, les composés les plus volatils donnent les résultats les plus reproductibles. En effet, plus la quantité déposée est importante, moins les incertitudes relatives expérimentales et analytiques sont grandes. Aussi, pour les composés les moins volatils tels que la terbutylazine, il est important d'exposer les tubes de perméation à des températures élevées afin d'augmenter les concentrations de ces COSV dans la phase gazeuse issue du dispositif de génération. Il est probable qu'une température de 100°C assortie d'un plus long temps de dépôt auraient permis d'obtenir une meilleure reproductibilité pour l'alachlore.

4.2 Validation du protocole expérimental : ozonolyse hétérogène du naphtalène

Le protocole expérimental mis en place a été validé sur l'étude de l'ozonolyse hétérogène du naphtalène. En effet, il s'agit d'un composé organique semi-volatile (comme les pesticides étudiés) de la famille des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) qui est connue pour réagir rapidement vis-à-vis de l'ozone.

Huit expériences d'ozonolyse hétérogène ont été conduites avec le Naphtalène adsorbé sur des particules de silice. Plusieurs concentrations d'ozone (entre 0,6 et 4,3 ppm) ont été testées ainsi que plusieurs temps d'exposition (de 12 à 32 minutes). Les résultats obtenus permettent de tracer le graphe de k'_{exp} en fonction de la concentration en ozone (Figure 6).

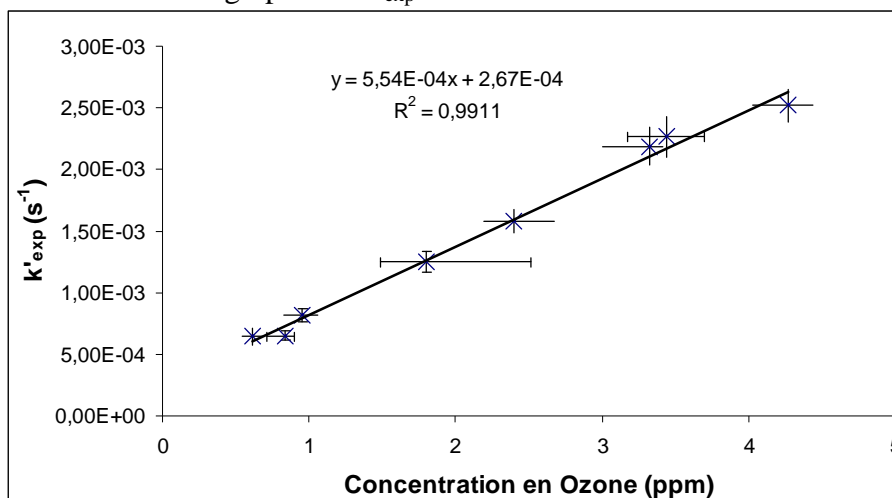


Figure 6 : constante de vitesse apparente expérimentale k'_{exp} (s^{-1}) en fonction de la concentration en ozone (ppm) lors de l'ozonolyse hétérogène du naphtalène adsorbé sur des particules de silice.

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

Les points correspondant aux 8 expériences sont alignés selon une droite (figure 6) de pente $k = (5,54 \pm 0,21) \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $k = (1,36 \pm 0,05) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (à 25°C). Cela valide les hypothèses de départ, c'est-à-dire que le Naphtalène adsorbé sur la silice n'est dégradé que par l'ozone et suit une cinétique du pseudo-premier ordre, et cela valide la procédure expérimentale utilisée.

4.3 Résultats expérimentaux obtenus sur les pesticides

La trifluraline : huit expériences d'ozonolyse hétérogène ont été conduites sur la Trifluraline adsorbée sur des particules de silice. Les concentrations d'ozone étaient comprises entre 5 et 42 ppm, pour des temps d'exposition compris entre 90 et 143 minutes. Les résultats expérimentaux (figure 7), montrent que l'hypothèse de cinétique du pseudo-premier ordre est vérifiée.

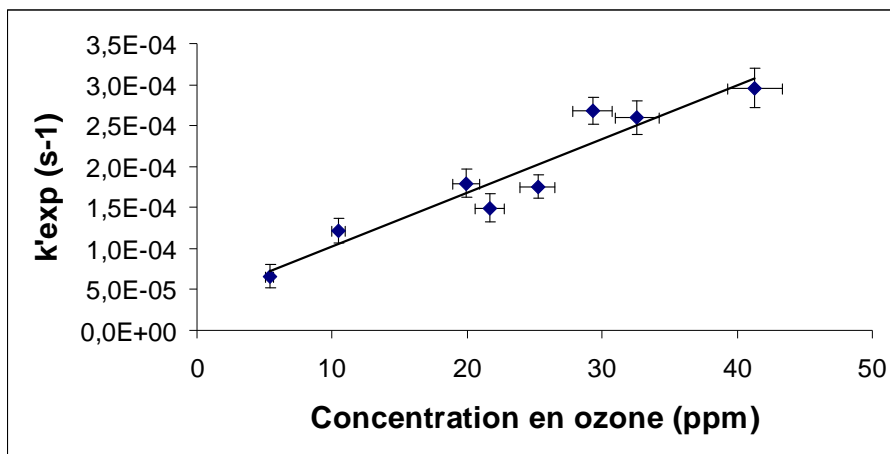


Figure 7: Constante de vitesse apparente expérimentale k'_{exp} (s^{-1}) en fonction de la concentration en ozone (ppm) lors de l'ozonolyse hétérogène de la trifluraline adsorbée sur des particules de silice.

L'Alachlore et la Terbutylazine: les résultats concernant ces deux pesticides sont présentés simultanément en raison de la similarité de leur comportement vis-à-vis de l'ozone. Respectivement neuf et cinq expériences d'ozonolyse hétérogène ont été effectuées sur l'Alachlore et la Terbutylazine. La concentration en ozone a été fixée à (40 ± 2) ppm, pour des temps d'exposition variant de 2 à 6h. Les résultats ont permis de tracer

$\ln\left(\frac{[\text{pesticide}_{\text{ads}}]_t}{[\text{pesticide}_{\text{ads}}]_0}\right)$ en fonction du temps (figure 8).

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

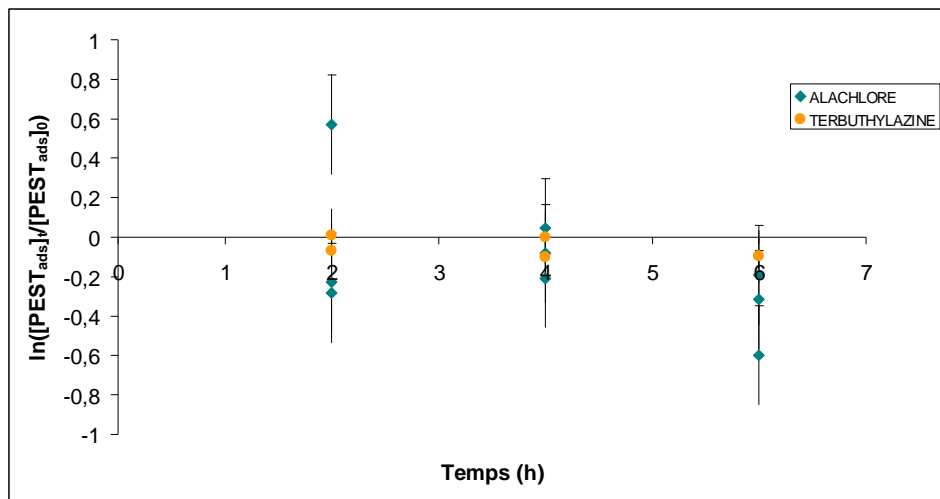


Figure 8 : Evolution en fonction du temps de $\ln\left(\frac{[pesticide_{ads,t}]}{[pesticide_{ads,0}]}\right)$ lors de l'ozonolyse hétérogène de l'Alachlore et de la Terbutylazine adsorbés sur des particules de silice et soumis à (40 ± 2) ppm d'ozone.

Malgré les concentrations élevées en ozone, environ 1000 fois supérieures à celles rencontrées dans l'atmosphère, les résultats montrent qu'aucune dégradation hétérogène de l'Alachlore ou de la Terbutylazine n'a été observée. On ne peut donc déterminer que les valeurs maximales des constantes cinétiques d'ozonolyse hétérogène de ces deux composés (voir ci-dessous).

4.4 Temps de vie atmosphériques des pesticides

Les constantes cinétiques d'ozonolyse hétérogène (k_{O_3}) de la trifluraline, de l'alachlore et de la terbutylazine ont été déduites des figures 6, 7 et 8. Elles nous ont permis de calculer les temps de vie atmosphérique de chaque composé (tableau 3), selon l'équation (4). Ces calculs ont été réalisés en supposant : i/ que ces pesticides sont exclusivement adsorbés sur des aérosols ii/ que l'ozonolyse hétérogène est la seule voie de dégradation de ces pesticides dans l'atmosphère et iii/ que les concentrations d'ozone dans l'atmosphère sont de 40 ppbV.

$$(4) \quad \tau_{vie} = \frac{1}{k_{O_3} \times [O_3]}$$

Où :

τ_{vie} = temps de vie atmosphérique

$[O_3]$ = concentration en ozone atmosphérique

Réaction hétérogène (silice)	k_{O_3} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (298 K)	τ_{vie} ($[O_3] = 40 \text{ ppbV}$)
Trifluraline + O_3	$2,66 (\pm 0,33) \cdot 10^{-19}$ (Ce travail)	44 jours
Alachlore + O_3	$< 0,47 \cdot 10^{-19}$ (Ce travail)	> 8 mois
Terbutylazine + O_3	$< 0,47 \cdot 10^{-19}$ (Ce travail)	> 8 mois

Tableau 3 : constantes cinétiques d'ozonolyse hétérogène de la trifluraline, de l'alachlore et de la terbutylazine, et temps de vie atmosphériques correspondants.

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

Les résultats montrent que les trois pesticides étudiés ont des temps de vie extrêmement longs vis-à-vis de l'ozonolyse hétérogène. Si l'on considère que ces composés se trouvent en grande partie en phase particulaire dans l'atmosphère et qu'ils réagissent principalement avec l'ozone, de tels temps de vie atmosphériques pourraient contribuer à expliquer les observations de leur persistance extrêmement loin de leurs sources, comme par exemple en zones reculées, et même jusqu'aux pôles.

4.5 Influence de la nature des particules solides

Afin d'examiner l'influence du support solide sur la cinétique d'ozonolyse hétérogène des COSV, deux types de support (en guise de particules d'aérosols) ont été testés : la silice ; et la XAD-4. Les expériences ont été conduites sur un COSV modèle : le naphtalène. Douze expériences d'ozonolyse hétérogène ont été conduites dont 8 avec le Naphtalène adsorbé sur de la silice et 4 avec le Naphtalène adsorbé sur la XAD-4. Plusieurs concentrations d'ozone (entre 0,2 et 4 ppm) et plusieurs temps d'exposition (entre 12 minutes et 3h30) ont été testés.

Pour les deux types de support solide, la régression linéaire obtenue en traçant $\frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{[X_{ads}]_0}{[X_{ads}]_t}\right) = k'_{exp}$ en fonction des concentrations en ozone valide l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre (Figure 9).

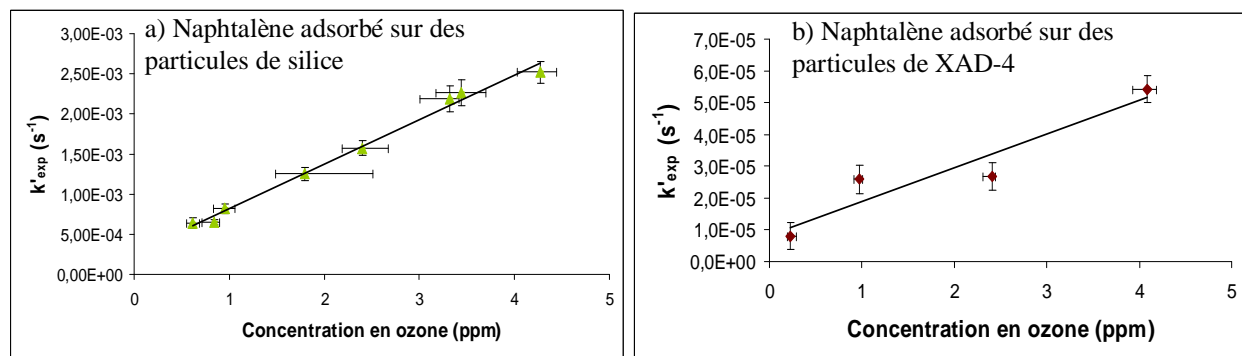


Figure 9 : Constante de vitesse apparente expérimentale k'_{exp} (s^{-1}) en fonction de la concentration en ozone (ppm) lors de l'ozonolyse hétérogène du naphtalène adsorbé sur des particules de a) silice, et b) XAD-4.

Les pentes des droites obtenues (Figure 9) donnent accès aux constantes cinétiques d'ozonolyse hétérogène k_{O_3} (tableau 4) :

support	k_{O_3} (ppm^{-1}) à 25°C	Granulométrie (nm)	Surface Spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)
silice	$5,54 (\pm 0,21) \cdot 10^{-4}$	1000	725
Résine amberlite XAD-4	$1,06 (\pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	6-8	260 ± 30

Tableau 4 : constantes cinétiques d'ozonolyse hétérogène (k_{O_3}) du naphtalène obtenues pour deux types de support solide, et propriétés physiques de ces supports.

Ces résultats montrent que l'ozonolyse hétérogène du Naphtalène adsorbé sur des particules de silice est 52 fois plus rapide que pour le Naphtalène adsorbé sur des particules de XAD-4.

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

Ces observations indiquent que les réactions hétérogènes peuvent être considérablement influencées par la nature (chimique et/ou physique) des particules (tableau 4).

4.6 Comparaison de la réactivité hétérogène et de la réactivité homogène

Les constantes cinétiques d'ozonolyse hétérogène (k_{O_3}) du naphthalène et de la trifluraline ont été comparées à celles d'ozonolyse homogène présentées dans la littérature (tableau 5).

k_{O_3} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (298 K)	Réaction homogène en phase gazeuse ^(ref)	Réaction hétérogène (silice)
Naphtalène + O ₃	$< 2,06 \cdot 10^{-19}$ (Zielinska, 2005)	$226 (\pm 9) \cdot 10^{-19}$ (Ce travail)
Trifluraline + O ₃	$< 100 \cdot 10^{-19}$ (Le Person et al., 2007)	$2,66 (\pm 0,33) \cdot 10^{-19}$ (Ce travail)

Tableau 5 : Comparaison des constantes cinétiques d'ozonolyse homogène et hétérogène (k_{O_3}) du naphthalène et de la trifluraline.

Le Naphtalène est environ 90 fois plus réactif vis-à-vis de l'ozone lorsqu'il est adsorbé sur des particules de silice qu'en phase gazeuse homogène (Tableau 5). Ceci est en accord avec les études antérieures montrant que l'ozonolyse des HAP est plus importante par réactivité hétérogène que par réactivité en phase gazeuse homogène (Perraudin et al., 2007a et b).

A l'inverse, l'ozonolyse hétérogène (sur la silice) de la Trifluraline est près de 40 fois moins rapide que son ozonolyse homogène (Tableau 5). Dans le cas de la Trifluraline, la réactivité hétérogène est moins importante que celle en phase gazeuse, à l'inverse des résultats du Naphtalène.

Ces résultats montrent que la nature du substrat solide influence fortement la réactivité hétérogène et que celle-ci diffère de façon significative de la réactivité homogène. De plus, la prépondérance de l'un ou l'autre de ces deux modes de réactivité varie radicalement selon la nature chimique du composé étudié, d'où la nécessité absolue d'étudier chaque réaction isolément.

5. CONCLUSIONS

Cette étude a montré l'intérêt crucial de déterminer les cinétiques de dégradation hétérogène des pesticides sous conditions atmosphériques. En effet, les temps de vie atmosphériques déduits peuvent expliquer la persistance de ces composés. Il est donc dorénavant évident que les calculs menés pour prédire le devenir atmosphérique des pesticides doivent tenir compte de leur réactivité dans les différentes phases atmosphériques et non pas se baser uniquement sur les réactions homogènes en phase gazeuse.

Le protocole expérimental que nous avons mis en place est polyvalent. Il peut être utilisé pour un très grand nombre de composés semi-volatils, c'est-à-dire non seulement des pesticides, mais également des HAP ou tout autre composé semi-volatil présent dans l'atmosphère. En outre, il peut être utilisé avec d'autres gaz oxydants atmosphériques, et avec d'autres particules solides.

Cette étude a également montré toute la complexité de la réactivité hétérogène (influence de la nature du support solide, de ses propriétés physiques, influence de la nature chimique du composé étudié...). Ainsi, il semble aujourd'hui indispensable d'étudier chaque réaction, sur

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

chaque support solide, individuellement. Un très grand nombre de déterminations de constantes cinétiques devra être effectué avant que l'on soit en mesure de dégager des tendances, voire même de déduire des relations structure-réactivité.

Références bibliographiques

- Atkinson R., Kwok E.S.C. et Arey J. (1992), *Brighton crop protection Conference*, Farnham, England
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.U., Seiber, J.N., De Voogt, P., 1999. Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Journal of Water, Air and Soil Pollution*, 115, 219-243.
- Bossan D., Wortham H. et Masclet P. (1995), *Chemosphere*, 30, 21-29
- Chernyak S.M, Rice C.P. et McConnell (1996), *Mar. Pollut. Bull.*, 32, 410-419
- Gundel, L. A., K. R. R. Mahanama and J. M. Daisey (1995). "Semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental tobacco smoke: cleanup, speciation and emission factors." *Environmental Science & Technology* 29(6): 1607-1614.
- Howard P.H., Boethling R.S., Jarvis W.F., Meylan W.M. et Michalenko E.M. (1991), *Handbook of Environmental Degradation Rates*, Lewis Publishers
- Hunt, G. and N. Pangaro (1982). "Potential contamination from the use of synthetic adsorbents in air sampling procedures " *Analytical Chemistry* 54: 369-372.
- Kamens R.M., Guo J.; Guo Z. et Mc Dow S. (1990), *Atmos. Environ.*, 5, 1161-1173
- Kwok E.S.C. et Atkinson R. (1995), *Atmos. Environ.*, 29, 1685-1695
- Le Person, A., Mellouki, A., Munoz, A., Borrás, E., Martín-Reviejo, M., Wirtz, K. (2007). *J. Chemosphere*, 67, 376–383.
- Mackay D., Shiu W.Y. et Ma K.C. (1997), *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Volume V, Pesticide Chemicals, Lewis Publishers
- Marcheterre L., Choudhry G.G. et Webster G.R.B. (1988), *Rev. of Environ. Contam. and toxicol.*, 103, 120
- Palm W.U., Elend M., Krüger H.U. and Zetzsch C. *Chemosphere*, 6, 1241-1252, 1999.
- Palm W.U., Elend M., Krüger H.U. and Zetzsch C. OH radicals reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3389-3396, 1997.
- Perraudin, E., Budzinskia, H., Villenave, E., 2007a. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. *Journal of Atmospheric Environment*, 41, 6005–6017.
- Perraudin, E., Budzinskia, H., Villenave, E., 2007b. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 56, 57-82.
- Ramade F. (1989), *Eléments d'écologie : Ecologie appliquée*, Paris
- RIVM (1992), *The Environment in Europe: a Global Perspective (RIVM Report N° 481505001, Sept. 1992, Rev. Edition)*, RIVM, Netherlands National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Netherlands

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

Sauret N. (2002), Thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg

N. Sauret , H. Wortham, J. Ph. Putaud and Ph. Mirabel Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of pesticides in urban air. Sous presse dans Atmospheric environment 2008.

Scharf J. et Bächmann K. (1993), *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.*, 45, 82

Scheringer M. (1997), *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2891-2897

Temime-Roussel B., Monod A., Massiani C., Wortham H. Evaluation of an annular denuder tube for atmospheric PAH partitioning studies. 1-Evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHs. *Atmospheric Environment*, 38, 1913-1924, 2004.

Temime-Roussel B., Monod A., Massiani C., Wortham H. Evaluation of an annular denuder tube for atmospheric PAH partitioning studies. 2 -Evaluation of mass and number particle losses in an annular denuder tube. *Atmospheric Environment*, 38, 1925-1932, 2004.

Wortham H., Masclet P. et Mouvier G. (1990), *Analisis*, 18, 536-543

Zielinska, B. (2005). *J. Experimental and Toxicologic Pathology*, 57, 31-42.

Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique

ANNEXE : TEXTES DES PUBLICATIONS

Cette partie peut être rendue sous forme non modifiable (fichier pdf de préférence).

Son format est laissé à la libre appréciation de ses rédacteurs.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES PARUES

Merci de joindre des tirés à part, et d'indiquer les restrictions éventuelles en termes de droits de reproduction (notamment sur le site Internet du MEDD). Notez que ce rapport pourra être mis en ligne sur le site Internet du MEDD.

Sauret N., Wortham H., Putaud J. Ph. and Mirabel Ph. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of pesticides in urban air. Atmospheric environment 42, 544-553, 2008.

Pflieger M., Goriaux M., Temime B., Monod A., Wortham H.: Photochemical degradation study of pesticides adsorbed on atmospheric aerosols. ACCENT proceedings. 2nd ACCENT symposium 23-27 juillet 2007, Urbino, Italie.

Pflieger, M. Etat des connaissances sur le devenir des produits phytosanitaires dans l'atmosphère, un exemple : la dégradation d'herbicides adsorbés à la surface de particules atmosphériques. Proceeding. Les transferts des produits phytosanitaires vers les milieux environnementaux. Toulouse 2 - 3 octobre 2007

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES A PARAITRE

Pflieger M., Goriaux M., Temime B., Monod A., Wortham H., Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds. Atmospheric environment, en cours de révisions.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES PREVUES

Pflieger M., Goriaux M., Temime B., Monod A., Wortham H. Heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazin in atmospheric conditions. Atmospheric Environment, en préparation.