

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Laboratoire de Chimie de l'Environnement- LCE FRE 3416

Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique

ECOLE DOCTORALE

Sciences de l'Environnement

Spécialité Chimie de l'Environnement

THESE de DOCTORAT

présentée par

Joanna SOCORRO

en vue de l'obtention du diplôme de docteur

**Etude de la réactivité hétérogène de
pesticides adsorbés sur des particules modèles
atmosphériques : cinétiques et produits de
dégradation**

Soutenu le 8 Décembre 2015

JURY

Claire Richard	Directrice de Recherche CNRS Institut de Chimie de Clermont-Ferrand	Rapporteur
Abdelkhaleq Chakir	Maître de conférences (HDR) Université de Reims Champagne-Ardenne	Rapporteur
Carole Bedos	Chargée de recherches INRA INRA AgroParisTech	Examineur
Eric Villenave	Professeur des Universités Université de Bordeaux	Examineur
Henri Wortham	Professeur des Universités Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
Etienne Quivet	Maître de conférences Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse

Financements

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a bénéficié d'une aide du gouvernement français, gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du projet Investissements d'Avenir A*MIDEX portant la référence n°ANR-11-IDEX-0001-02.

Joanna Socorro a par ailleurs bénéficié d'une allocation de recherche d'octobre 2012 à septembre 2015, financée par le Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

Résumé

Les pesticides sont un sujet d'actualité récurrent suscitant de nombreuses interrogations. Lors de leur épandage, une partie des pesticides sont émis dans l'atmosphère, important vecteur de dissémination. Ils se répartissent dans les différentes phases de l'atmosphère dont notamment la phase particulaire par la multiplication des usages de pesticides semi-volatils. Ces pesticides s'adsorbent à la surface des particules atmosphériques et sont soumis à divers processus photochimiques régissant leur devenir dans l'atmosphère. Actuellement, les estimations de la dégradation atmosphérique des pesticides ne prennent en compte que la phase gazeuse. Ainsi dans le but d'appréhender leur devenir et leurs impacts sur la santé et l'environnement, la réactivité hétérogène de 8 pesticides (cyprodinil, deltaméthrine, difénoconazole, fipronil, oxadiazon, pendiméthaline, perméthrine et tétraconazole) adsorbés à la surface de particules modèles a été étudiée. Les expérimentations se sont centrées sur la détermination des temps de vie de ces 8 pesticides en présence d'humidité vis-à-vis du rayonnement solaire et de deux principaux oxydants atmosphériques : l'ozone et les radicaux hydroxyles. Considérant un ensoleillement moyen, les temps de vie en phase particulaire varient de 1 jour à 68 jours. Pour une concentration moyenne en oxydant de 40 ppb d'ozone et de 10^6 molécule.cm⁻³ pour les radicaux hydroxyles, les temps de vie sont respectivement compris entre 8 et plus de 35 jours et entre 24 à plus de 54 jours. Cette étude montre une réactivité en phase particulaire beaucoup plus lente qu'en phase gazeuse et confirme la nécessité de prendre en considération cette phase pour un calcul global des temps de vie atmosphériques des pesticides. Ces pesticides peuvent être relativement persistants et transportés sur de longues distances. Sur la base de l'identification de produits de dégradation, dans les phases gazeuse et particulaire, des mécanismes réactionnels sont proposés et mettent en évidence la formation de composés potentiellement plus toxiques que les pesticides initialement utilisés.

Mots-clés : réactivité hétérogène, pesticides, particules atmosphériques, ozonolyse, photolyse, radicaux hydroxyles, cinétiques, produits de dégradation.

Abstract

Pesticides represent an emerging topic which raise an important number of questions. During their application, one fraction of the pesticides is emitted in the atmosphere, which in turn, is an important dissemination vector. In the atmosphere, pesticides are partitioned between different phases. However, due to increased use of semi-volatile pesticides, they are mostly enriched in the atmospheric particulate phase. These pesticides are adsorbed on the surface of atmospheric particles and undergo various photochemical processes which govern the fate of pesticides in the atmosphere. Currently, the atmospheric fate of pesticides is based only on gas-phase reactivity. In order to properly understand the fate of pesticides and their impact on human health and on the environment, heterogeneous reactivity of 8 pesticides (cyprodinil, deltamethrin, difenoconazole, fipronil, oxadiazon, pendimethalin, permethrin and tetraconazole) adsorbed on the surface of silica particles, used as a first proxy of atmospheric particles, is evaluated. The experiments deal with the determination of lifetimes of these 8 pesticides under solar light irradiation and toward two principal oxidants, that is ozone (O₃) and hydroxyl radicals (OH), in presence of humidity. With a daily average sunshine, the lifetimes of the pesticides in the particle phase are between ca. 1 day and 68 days. For an average mixing ratio of 40 ppb of O₃ and 10^6 cm⁻³ of OH radicals, the lifetimes span between 8 and more than 35 days and 24 and more than 54 days, respectively. This study shows that the reactivity in the particle phase is slower than in the gas phase and confirm the necessity to be taken into account while calculating the global atmospheric lifetimes of the pesticides. These pesticides can be relatively persistent and may be transported over long distances. Degradation products are identified in the particle and gas phase and reaction mechanism is proposed bringing to light the formation of compounds more toxic than their precursors.

Keywords: heterogeneous reactivity, pesticides, atmospheric particles, ozonolysis, photolysis, hydroxyl radicals, kinetics, degradation products.

Remerciements

Ça y est, le moment est enfin venu de rédiger la partie la plus lue de la thèse !

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les membres de mon jury qui ont porté un grand intérêt à mon travail. Je remercie donc Eric Villenave de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse, mes deux rapporteurs Claire Richard et Abdelkhaleq Chakir ainsi que Carole Bedos pour avoir accepté et pris le temps d'évaluer ma thèse. Je vous remercie pour vos commentaires et vos remarques.

Je remercie bien évidemment le Laboratoire Chimie de l'Environnement de m'avoir chaleureusement accueilli pendant toutes ces années d'étude (licence, master et doctorat !).

Je remercie mes directeurs de thèse Henri Wortham et Etienne Quivet sans qui tout ce travail n'aurait pas été possible. Ça a été un grand plaisir de travailler avec vous. Un grand merci de m'avoir fait confiance, d'avoir cru en moi et de m'avoir laissé ma chance. Je vous remercie de m'avoir apporté votre soutien tout au long de mon cursus universitaire. Un grand merci pour votre enthousiasme, votre patience, pour m'avoir fait partager votre passion pour ce sujet de thèse et de m'avoir laissé de l'autonomie dans mon travail. Merci d'avoir suivi de près cette thèse et de vous être investis du début jusqu'à la fin. Un grand merci aussi de m'avoir permis de partir en conférence. Merci à Etienne Quivet d'avoir toujours été là, de m'avoir guidé, encouragé, conseillé et soutenu. Merci pour ta joie de vivre, ton entrain et tes petites blagues du quotidien ! C'est un réel bonheur et plaisir de travailler avec toi.

Je remercie Sasho Gligoroski pour avoir participé à mon travail de thèse. Merci d'être un rayon de soleil quand on passe la porte de ton bureau, d'être toujours souriant et de bonne humeur. Un grand merci pour ta gentillesse et ta joie de vivre. Merci pour tes nombreux conseils, pour ta précieuse aide (surtout en anglais !). Merci de m'avoir accompagné à Valence et merci pour ton soutien. C'est toujours un plaisir de travailler avec toi.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe IRA d'avoir rendu l'ambiance de travail agréable, chaleureuse et sympathique.

J'adresse également mes remerciements aux personnes qui ont travaillé de près ou de loin avec moi. Merci en particulier à Brice Temime-Roussel sans qui je crois qu'aucune expérience au laboratoire ne fonctionnerait. Merci de m'avoir apporté tes connaissances sur les différents appareils analytiques et de précieux conseils. Promis Brice je pars avec mes dinosaures mais je te laisse quand même les bijoux de la mer et de la terre, au fond je crois qu'ils manqueraient à Etienne. Merci à Amandine Durand de m'avoir aidé sur la fin de ma thèse avec efficacité et patience et d'avoir attendu avec moi que ça stabilise ;) ! Merci à Sylvain Ravier pour sa phrase remonte morale « de toute façon on sait bien comment ça va se finir hein... dans une boîte en sapin » !

Merci à Anne Monod pour son aide, son écoute, sa bonne humeur et pour sa patience dans le bureau d'à côté !

Merci à ma collègue de bureau bretonne préférée Marine Désert (en k-way jaune bien sûr!). Merci à toi Marinette d'avoir partagé le bureau avec moi. Merci pour ces 3 ans de grandes

parties de rigolades (je pense que ça va quand même manquer à Anne surtout à 18h l'heure du craquage !), ces grands moments artistiques (merci surtout d'avoir toujours été partante quand une idée farfelue me traversait la tête, en plus tu as pu apprendre à colorier sans dépasser !) et pour ces grands instants de discussion toujours très scientifiques ! Merci d'avoir toujours mis tes écouteurs quand tu écoutais de nouvelles et d'anciennes chansons (notamment celles de cirque et celles des bals nuisettes ;) !). Merci d'avoir permis à Kiki d'intégrer le laboratoire même s'il n'a jamais fait grand-chose en réalité, même pas turbovaper. Merci d'avoir été une collègue au top ! N'oublie pas dans les soirées de doutes et de craquages de mettre ces deux chansons pour moi « Mais laisse moi, j'peux tout t'expliquer, Des fois j'fais des choses que j'comprends pas, La nuit m'aide à méditer, C'est dans ces moments que j'me dis que j'vais changer, J'vais changer » et « Sur ma peau » (le beau gosse)!

Merci à Amélie Bertrand pour son sourire et sa bonne humeur ... non, ça ce n'est pas toi ! Merci plutôt pour le son de ton pas nonchalant et trainant dans le couloir (excuse-moi je voulais dire de princesse, gracieux et silencieux). Plus sérieusement merci pour ces 2 années en ta compagnie, pour ces innombrables soirées au chinois (notre ancien QG !), les soirées à discuter et rigoler, les vacances aux calanques (ne jamais oublier les petites chaussures bleues !), les petites randonnées toujours super faciles (notamment la cheminée du diable où je nous ai découvert un don pour l'escalade !). Un grand merci pour la visite des châteaux de la Loire, pour Do you hear the people sing !, nos aventures sportives (on s'est notamment distingué en danse) et bien sûr merci d'avoir fini le rouleau ... et d'avoir laissé qu'une seule feuille (j'étais obligée de le mentionner ;)) !

Merci à tous les enseignants du LCE qui m'ont donné le goût de la recherche : Pascale Prudent, Bruno Coulomb, Patrick Hohener, Frédéric Théraulaz, Etienne Quivet, Nicolas Marchand, Sasho Gligorovski, Rafal Strekowski, Henri Wortham et Anne Monod.

Merci à Bruno Menguy et à Laurence Coulomb pour votre aide précieuse pour toutes les parties administratives ainsi que pour votre bonne humeur et votre chaleur au quatrième étage. Merci aussi à Cécile Langlois pour s'être occupée avec efficacité des démarches administratives lors des départs en conférences.

Merci à tous les membres du laboratoire que j'ai pu croiser pendant mes stages et ma thèse : Carine Demelas, Laurent Vassalo, Jean-Luc Boudenne, Dalia Salameh, Tarek Manasfi, Adrien Gandolfo, Olsen Mouloubou, Najib Ben Ali Gam, Madi Abaker, Elodie Mattio, Fabien Robert-Peillard, Rachelle Gemayel, Nathalie Hayek, Li Zhi, Maurice Ambrosio, Robert Di Rocco, Laure Malleret, Pierre Doumenq, Christine Chardes, Audrey Manoukian, Aude Vesin, Ehgere Abidi, Pascal Renard...

Je ne sais comment remercier mes amis qui m'ont fait le plaisir d'avoir été là ce 8 décembre, Françoise Spinabella (ma mouniou power toujours là!!), Orianne Richard (ma Roro toujours au bout du fil depuis plus de 16 ans au grand dam de notre entourage... sous-entendu nos parents et Alex!!!), Bertrand Zorio (mon Bertrounet et son jus de tomate !), Christophe

Gauzente (et tout ça ;) !), Nicolas Abaziou, Aurélie Mizzi (ma miss potin avec qui j'ai passé des moments de rigolades dans la cafoutche du premier !) et son Baby Thomas Seghieri...

A Alexandre Sylvestre pour m'avoir toujours soutenu, aidé, poussé, épaulé, rassuré, dépanné, conseillé, débloqué, écouté... bref un énorme merci pour avoir toujours été là pour moi. Un grand merci à ta famille Cammarata pour être une famille chaleureuse et formidable (merci à Martine, Eric et Chounette d'avoir assisté à ma soutenance).

A mon loulou Syméon, pour s'être couché d'innombrables fois sur le clavier de mon ordinateur en pleine rédaction et de l'avoir fait planté, d'avoir joué avec mes cahiers et de les avoir froissé et déchiré. Mais surtout un grand merci pour ton réconfort et ton amour.

Et pour finir, je dédie cette thèse à mes parents, les plus merveilleux parents qu'on puisse rêver. Merci à vous d'avoir toujours été là, de m'avoir accompagné dans tous mes projets et de m'avoir soutenu, sans vous rien de tout cela n'aurait été possible : je vous aime fort.

Une pensée à mes grands-parents qui auraient été fier de ce travail...

Sommaire

Table des Figures.....	5
Table des Tableaux.....	9
Glossaire.....	11
Introduction	15
Partie I : Bibliographie	20
I. Pesticides.....	21
1) Pesticides : généralités	21
1.1 Définition	21
1.2 Intérêts de l'utilisation des pesticides	23
1.3 Historique et classification des pesticides.....	25
1.4 Marché des pesticides	27
1.4.1 Marché mondial et européen	27
1.4.2 Marché en France	29
1.5 Réglementation relative aux pesticides.....	30
1.5.1 Règlements mondiale	30
1.5.2 Réglementation européenne	31
1.5.3 Réglementation française	33
1.6 Effets des pesticides sur l'homme et l'environnement	36
1.6.1 Effets sur l'homme	36
1.6.2 Effets sur l'environnement	37
2) Contamination de l'environnement.....	38
2.1 Contaminations des sols.....	39
2.2 Contamination des milieux aquatiques	41
2.3 Contamination de l'atmosphère	42
3) Devenir des pesticides dans l'atmosphère.....	45
3.1 Répartition dans l'atmosphère	45
3.2 Transport.....	46
3.3 Transformations atmosphériques	48
3.4 Dépôts	48

II. Réactivité atmosphérique	49
1) Bases de la réactivité atmosphérique	49
1.1 Photolyse directe	49
1.2 Photolyse indirecte	50
1.2.1 Ozone	51
1.2.2 Radicaux hydroxyles	51
1.2.3 Radicaux nitrates	52
1.3 Temps de vie atmosphérique.....	53
2) Réactivité atmosphérique hétérogène.....	54
2.1 Support de réactivité : particules atmosphériques.....	55
2.2 Modèles.....	58
2.2.1 Réaction mono-moléculaire.....	59
2.2.2 Réactions bi-moléculaires.....	61
□ Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H).....	61
□ Mécanisme de Langmuir-Rideal (L-R)	64
2.3 Etudes cinétiques sur la réactivité atmosphérique hétérogène des pesticides.....	66
2.3.1 Supports d'adsorption.....	66
2.3.2 Réacteurs et conditions	67
2.3.3 Générations de l'oxydant.....	72
 Problématique de l'étude.....	 75
 Références	 77
 Partie II : Matériel et méthodes	 97
1) Pesticides étudiés.....	97
2) Support d'adsorption : les particules	103
3) Dépôt des pesticides sur les particules de silice	104
4) Calcul du taux de recouvrement des pesticides sur les particules.....	105
5) Montages expérimentaux	107
5.1 Montage principal : « exposition » des pesticides	107
5.2 Montage expérimental pour l'étude de la photolyse.....	110
5.3 Montage expérimental pour l'étude de l'ozonolyse.....	112
5.4 Montage expérimental pour l'étude de l'oxydation par les radicaux ·OH	114
5.4.1 Méthode de génération des radicaux ·OH	114

5.4.2	Méthode de suivi de la concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$	115
5.4.3	Conditions expérimentales	116
	□ Condition 1	116
	□ Condition 2	117
	□ Condition 3	117
	□ Condition 4	117
5.4.4	Montage expérimental pour l'étude de l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$...	118
5.4.5	Suivi des concentrations en DMB et m-xylène	120
6)	Prélèvements et extraction de la phase particulaire	120
7)	Analyse de la phase particulaire	121
7.1	Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	122
7.1.1	Gamme d'étalonnage	122
7.1.2	Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-(QqQ)-MS/MS) :	123
7.2	Analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse	125
8)	Analyse de la phase gazeuse	126
9)	Détermination des constantes cinétiques des pesticides	131
9.1	Détermination des constantes de photolyse	131
9.2	Détermination des constantes cinétiques de réaction avec un oxydant	132
9.2.1	Mécanisme de Langmuir-Rideal (L-R)	132
9.2.2	Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H)	133
10)	Détermination des incertitudes	135
Références		137
Partie III : Résultats		147
1)	Etude préalable des pertes en pesticides adsorbés à la surface des particules de silice	147
2)	Photolyse des pesticides	148
2.1	Caractérisation de la lampe xénon utilisée	148
2.2	Cinétiques de photolyse	152
2.2.1	Remarques	156
2.3	Identification des produits de dégradation	159
2.3.1	Photolyse du fipronil	160
2.3.2	Photolyse de l'oxadiazon	166
2.3.3	Photolyse de la deltaméthrine	169

2.3.4	Photolyse du cyprodinil	173
2.3.5	Photolyse de la pendiméthaline	175
2.3.6	Photolyse du difénoconazole	177
3)	Ozonolyse des pesticides	180
3.1	Cinétiques d'ozonolyse	180
3.1.1	Constantes cinétiques	180
	□ Comparaison des constantes cinétiques avec la littérature.....	189
	□ Paramètres influençant les constantes cinétiques.....	191
3.1.2	Temps de vie atmosphériques.....	195
3.2	Produits de dégradation.....	196
3.2.1	Ozonolyse de la deltaméthrine	197
3.2.2	Ozonolyse de la perméthrine	204
3.2.3	Ozonolyse du cyprodinil.....	207
3.2.4	Ozonolyse de la pendiméthaline.....	209
4)	Oxydation des pesticides par les radicaux hydroxyles.....	212
4.1	Etude préalable des pertes de pesticides adsorbés en présence de m-xylène et DMB	212
4.2	Constantes cinétiques.....	213
4.2.1	Comparaison des constantes cinétiques avec la littérature.....	220
4.2.3	Temps de vie atmosphériques.....	223
4.3	Produits de dégradation.....	224
5)	Implications atmosphériques.....	225
	Références	229
	Conclusion.....	235
	Annexes	239

Table des Figures

Partie I

Figure I.1 : Les pesticides et leur réglementation européenne.....	21
Figure I.2 : Estimation des rendements mondiaux moyens selon l'utilisation ou non de pesticides par rapport au rendement maximal.....	23
Figure I.3 : Apparition des différentes familles de pesticides au cours du temps.....	25
Figure I.4 : Chiffre d'affaire (C.A.) des pesticides dans le monde et répartition du chiffre d'affaire par région du monde.....	27
Figure I.5 : Marché des pesticides en Europe en 2010 en fonction des types de pesticides.....	28
Figure I.6 : Substances actives vendues en France pour le cuivre et le soufre, les produits de synthèse et les tonnages totaux.....	29
Figure I.7 : Procédure de délivrance d'une autorisation de mise sur le marché européen.....	32
Figure I.8 : Procédure de délivrance d'une autorisation de mise sur le marché français.....	33
Figure I.9 : Concentrations mesurées en Lindane dans les sols français.....	40
Figure I.10 : Schématisation du devenir des pesticides dans l'atmosphère.....	44
Figure I.11 : Phénomène d'« effet sauterelle ».....	47
Figure I.12 : Photographie de poussières minérales provenant du Sahara et traversant l'océan Atlantique.....	56
Figure I.13 : Composition élémentaire relative moyenne de poussières minérales collectées dans différentes régions d'étude et comparée avec la distribution moyenne de roches sédimentaires (Gomes et Gillette, 1993).....	57
Figure I.14 : Mécanisme décrivant l'isotherme de Langmuir.....	59
Figure I.15 : Schéma du mécanisme cinétique de Langmuir-Hinshelwood, avec (1) adsorption des molécules en phase gazeuse sur la particule, (2) réaction entre les molécules entre elles et (3) formation de produits de dégradation en phase gazeuse.....	62
Figure I.16 : Schéma du mécanisme cinétique de Langmuir-Rideal, avec (1) adsorption des molécules A en phase gazeuse sur la particule, (2) réaction entre les molécules A adsorbées et les molécules B en phase gazeuse et (3) formation de produits de dégradation en phase gazeuse.....	64

Partie II

Figure II.1 : Structure chimique des pesticides étudiés.....	97
Figure II.2 : Réacteur (ballon en pyrex) fixé à un évaporateur rotatif.....	108
Figure II.3 : Montage principal : « exposition » des pesticides.....	109
Figure II.4 : Montage expérimental de photolyse.....	110
Figure II.5 : Irradiance spectrale de la lampe de xénon de 300W utilisée pour les études de photolyse et du une référence solaire standard ASTM (American Society for Testing and Materials) G173-03 (International standard ISO 9845-1, 1992).....	111

Figure II.6 : Montage expérimental d'ozonolyse.....	113
Figure II.7 : Montage expérimental pour l'étude de l'oxydation par les radicaux ·OH.....	119
Figure II.8 : Droite d'étalonnage obtenue pour la deltaméthrine pour une gamme de concentration comprise entre 1 et 16 mg.L ⁻¹	122
Figure II.9 : Rampe de température du four de la chromatographie gazeuse.....	123
Figure II.10 : Chromatogramme obtenu en chromatographie gazeuse représentant les 8 pesticides et l'étalon interne (TPP) extraits.....	124
Figure II.11 : Schéma du PTR-(ToF)-MS, Ionicon Analytik.....	127
Figure II.12 : Schéma du HS-PTR-MS, Ionicon Analytik.....	129
Figure II.13 : Suivi temporel des concentrations des composés et produits de dégradation correspondant aux réactions d'ozonolyse du DMB et d'oxydation du m-xylène à l'aide du HS-PTR-MS.....	130
Figure II.14 : Schéma du mécanisme cinétique de Langmuir-Rideal.....	132
Figure II.15 : Schéma du mécanisme cinétique de Langmuir-Hinshelwood.....	134

Partie III

Figure III.1 : Pertes de pesticide par hydrolyse et volatilisation pour une expérience sans oxydant et sans lumière.....	148
Figure III.2: Flux actinique du soleil (à Marseille Latitude: N 43°18'21.3" Longitude: E 5°22'46.4" le 20/07/2015) de 9 h à 13 h, moyenne et référence solaire standard.....	149
Figure III.3: Irradiance spectrale moyenne mesurée de la lampe de xénon et du soleil (à Marseille Latitude: N 43°18'21.3" Longitude: E 5°22'46.4" le 20/07/2015), ainsi que les absorbances des 8 pesticides adsorbés sur des particules de silice (avec une concentration en pesticides de 2 mg.g ⁻¹ de silice).....	150
Figure III.4 : Profil temporel de la concentration normalisée par rapport à la concentration initiale (t = 0 h) obtenus pour une exposition individuelle de 8 pesticides à une lampe xénon de 300 W.....	152
Figure III.5: Logarithme népérien de la concentration en pesticide normalisée par rapport à la concentration initiale à t = 0 h.....	153
Figure III.6 : Profil temporel de la concentration normalisée par rapport à la concentration initiale (t = 0 h) obtenus pour les 8 pesticides adsorbés simultanément sur les particules de silice pendant une exposition de 8 h à une lampe xénon de 300W.....	157
Figure III.7 : Spectres de masse des molécules (2) et (3).....	161
Figure III.8 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène du fipronil proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	163
Figure III.9 : Evolution temporelle des molécules fipronil desulfinyl (1), (2), (3) et fipronil sulfone (4).....	164
Figure III.10: Spectres de masse pour les molécules proposées (1), (2) et (3).....	166
Figure III.11 : Evolution temporelle des produits de dégradation détectés pour la photolyse de l'oxadiazon.....	167
Figure III.12 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène de l'oxadiazon proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	168
Figure III.13 : Evolutions temporelles obtenues pour la formation du 3-phénoxybenzaldéhyde et du 3-phénoxyphénylacétonitrile pendant la photolyse de la deltaméthrine.....	170

Figure III.14 : Evolution temporelle de deux ions suivis en phase gazeuse à l'aide du PTR-(ToF)-MS pendant l'exposition de la deltaméthrine à la lumière.....	171
Figure III.15 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène de la deltaméthrine proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	172
Figure III.16 : Spectre de masse de la molécule (2) proposée comme produit de dégradation de la photolyse du cyprodinil.....	174
Figure III.17 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène du cyprodinil proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	174
Figure III.18 : Spectres de masse des molécules (1) et (2) proposées comme produit de photolyse de la pendiméthaline.....	175
Figure III.19 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène de la pendiméthaline proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	176
Figure III.20 : Evolution temporelle de la formation des produits de photolyse de la pendiméthaline.....	177
Figure III.21 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène du difénoconazole proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	178
Figure III.22 : Evolution temporelle de la concentration des 8 pesticides normalisée par la concentration initiale au temps $t = 0$ h pour une concentration d'ozone de 930 ppb.....	181
Figure III.23 : Evolution temporelle de la concentration de la deltaméthrine normalisée par rapport à la concentration initiale pour différentes concentrations d'ozone.....	182
Figure III.24 : Logarithme népérien de la concentration normalisée de la deltaméthrine en fonction du temps.....	183
Figure III.25 : Constantes de pseudo-premier ordre en fonction des concentrations d'ozone gazeux et modélisées selon les mécanismes de Langmuir-Rideal (pointillés) et Langmuir-Hinshelwood (droite).....	184
Figure III.26 : Images de particules de silice de 1,6 μm obtenues par microscopie électronique à balayage par Rosen et al. (2008) pour une exposition à l'acide oléique gazeux a) avant exposition, b) après exposition à $1,2 \cdot 10^{-3}$ Pa c) et $4,3 \cdot 10^{-3}$ Pa d'acide oléique.....	194
Figure III.27 : Spectres de masse de deux produits (1) et (2) d'ozonolyse de la deltaméthrine détectés dans la phase particulaire.....	198
Figure III.28 : Abondance relative de l'ion m/z 108,898 en fonction de l'ion 106,916. La pente de la droite de corrélation très proche de 1 confirme la présence d'un atome de brome dans l'ion.....	199
Figure III.29 : Profils temporels des ions Br_2^+ , BrO^+ et BrCO^+ observés avec le PTR-(ToF)-MS (O_2^+).....	200
Figure III.30 : Profils temporels des ions $\text{BrCH}_2\text{O}_2^+$, $\text{BrC}_3\text{H}_6\text{O}^+$, $\text{Br}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{Br}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ observés avec le PTR-(ToF)-MS (H_3O^+).....	201
Figure III.31 : Schéma réactionnel d'ozonolyse hétérogène de la deltaméthrine proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	202
Figure III.32 : Spectre de masse de la molécule (1) de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ obtenu par ozonolyse de la perméthrine.....	205
Figure III.33 : Evolution temporelle des ions m/z 62,963 et 64,961 correspondant à la fragmentation de l'ion ClCO^+ par analyse en PTR-(ToF)-MS (H_3O^+).....	205
Figure III.34 : Schéma réactionnel d'ozonolyse hétérogène de la perméthrine proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	206
Figure III.35 : Spectre de masse des molécules 2 ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$) et 3 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$).....	208

Figure III.36 : Schéma réactionnel d'ozonolyse hétérogène du cyprodinil proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	208
Figure III.37 : Schéma réactionnel d'ozonolyse hétérogène de la pendiméthaline proposé à partir des produits de dégradation identifiés.....	210
Figure III.38 : Mécanisme d'ozonolyse de la trifluraline proposées par Meng et al. (2009).....	211
Figure III.39 : Evolution des concentrations des 8 pesticides (concentration normalisée par rapport à la concentration initiale adsorbée)	212
Figure III.40 : Evolution temporelle de la concentration de 8 pesticides normalisée par rapport à la concentration initiale en présence d'une concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $1,45.10^8$ radicaux. cm^{-3} et une concentration d'ozone de $1,28.10^{14}$ molécules. cm^{-3}	213
Figure III.41 : Logarithme népérien de la concentration normalisée du cyprodinil, de la deltaméthrine, de la perméthrine et de la pendiméthaline en fonction du temps pour une concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $3,0.10^7$ radicaux. cm^{-3} et une concentration d'ozone de $1,64.10^{14}$ molécules. cm^{-3}	214
Figure III.42 : Constantes de pseudo-premier ordre en fonction des concentrations en radicaux $\cdot\text{OH}$	216
Figure III.43 : Constantes cinétiques de second-ordre k_{OH} estimées pour la réactivité en phase homogène gazeuse par le modèle AOPWIN en fonction des constantes cinétiques expérimentales obtenu pour la réactivité hétérogène.....	222

Table des Tableaux

Partie I

Tableau I.1 : Classement des pesticides suivant leur mode d'action.....	26
Tableau I.2 : Matériel et méthodes des différentes études portant sur les cinétiques d'ozonolyse des pesticides.....	68
Tableau I.3 : Matériel et méthodes des différentes études portant sur les cinétiques d'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ des pesticides.....	70

Partie II

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques des 8 pesticides étudiés.....	99
Tableau II.2 : Pourcentage de détection en région (PACA) entre 2012 et 2014 pour les 8 pesticides étudiés (n correspondant au nombre d'échantillons analysés).....	100
Tableau II.3 : Taux de recouvrement des particules par les différents pesticides étudiés.....	106
Tableau II.4 : Validation des 4 conditions expérimentales à la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ pour les 6 expériences réalisées.....	117
Tableau II.5 : Ions suivis en spectrométrie de masse (mode SIM, Single Ion Monitoring) du plus intense au moins intense.....	124
Tableau II.6 : Ions suivis des composés et produits de dégradation correspondant aux réactions d'ozonolyse du DMB et d'oxydation du m-xylène.....	129

Partie III

Tableau III.1 : Facteurs correctifs calculés à partir des intégrations des spectres moyens d'émission de la lampe et du soleil pour les différentes gammes d'absorption des pesticides.....	151
Tableau III.2 : Fréquences de photolyse J_{obs} et temps de vie des 8 pesticides exposés séparément à la lampe xénon de 300 W (pour une journée de 12 h d'exposition).....	154
Tableau III.3 : Fréquences de photolyse J'_{obs} et temps de vie des 8 pesticides étudiés séparément et transposés à l'atmosphère par l'introduction d'un facteur correctif (pour une journée de 12 h d'ensoleillement).....	155
Tableau III.4 : Fréquences de photolyse $J_{\text{mélange}}$ des 8 pesticides adsorbés en mélange et temps de vie pour une irradiation avec une lampe xénon de 300 W pour 12 h d'exposition par jour.....	158
Tableau III.5 : Produits de dégradation de la photolyse du fipronil.....	160
Tableau III.6 : Produits de dégradation de la photolyse de l'oxadiazon.....	166
Tableau III.7 : Produits de dégradation de la photolyse de la deltaméthrine.....	169
Tableau III.8 : Produits de dégradation de la photolyse du cyprodinil.....	173
Tableau III.9 : Produits de dégradation de la photolyse de la pendiméthaline.....	175
Tableau III.10 : Produits de dégradation de la photolyse du difénoconazole.....	177
Tableau III.11 : Constantes cinétiques et temps de vie atmosphériques des 8 pesticides étudiés comparés aux données de la littérature pour l'ozonolyse en phase hétérogène.....	186
Tableau III.12 : Produits de dégradation de l'ozonolyse de la deltaméthrine.....	197
Tableau III.13 : Produits de dégradation de l'ozonolyse de la perméthrine.....	204

Tableau III.14 : Produits de dégradation de l'ozonolyse du cyprodinil.....	207
Tableau III.15 : Produits de dégradation de l'ozonolyse de la pendiméthaline.....	209
Tableau III.16 : Constantes cinétiques et temps de vie atmosphériques de pesticides pour la réactivité hétérogène vis-à-vis des radicaux ·OH.....	218
Tableau III.17 : Temps de vie globaux vis-à-vis de la photolyse, des radicaux ·OH et de l'ozone calculés pour les 8 pesticides étudiés en phase particulaire	225
Tableau III.18 : Fraction de pesticide adsorbée sur les particules, constantes cinétiques effectives dans l'atmosphère et temps de vie des 8 pesticides étudiés vis-à-vis des radicaux ·OH.....	227

Glossaire

AASQA : Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air

AESA : Agence Européenne de Sécurité des Aliments

ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

AOPWIN : Atmospheric Oxidation Program

ASE : Extraction accélérée par solvant

ATR-FTIR : Spectroscopie infra-rouge par réflexion total atténuée

C.A. : Chiffre d'affaire

CH₃ONO : Nitrite de méthyl

CMR : effets cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane

DJA : Dose Journalière Acceptable

DMB : 2,3-diméthyl-2-butène

EI : Impact électronique

ESI : Electro-spray

GC-FID : Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme

GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

GC-(QqQ)-MS/MS : Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HAP : Hydrocarbure aromatique polycyclique

HDMS : Hexamethyldisilazane

HCOONa : Formate de sodium

HONO : Acide nitreux

HO₂ : Radical hydroperoxyde

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

H₃O⁺ : Ion hydronium

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

HPLC-MS : Chromatographie liquide à haute performance couplée à un spectromètre de masse

HPLC-UV : Chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur ultra-violet

HR : Humidité Relative

HS-PTR-MS : High Sensitivity - Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer

InVS : Institut national de Veille Sanitaire

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

J : Fréquence de photolyse

LC-(Q-ToF)-MS/MS : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

L-H : Langmuir-Hinshelwood

L-R : Langmuir-Rideal

n.d. : Non déterminé

NO₂ : Dioxyde d'azote

NO₃· : Radical nitrate

·OH : Radical hydroxyle
ORP : Observatoire des Résidus de Pesticides
PACA : Provence-Alpes-Côte-d'Azur
PNPP : Préparations naturelles peu préoccupantes
PNSE : Plan National Santé Environnement
PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement
POP : Polluants Organiques Persistants
Ppb : Partie par milliard
Ppm : Partie par million
Ppt: Partie par trillion
PRSE : Plan Régional Santé Environnement
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
PTR-(ToF)-MS : Proton Transfer Reaction -Time of Flight- Mass Spectrometer
SIM : Single Ion Monitoring
SiO₂ : Silice
Td : Townsend
TPP : Triphenyl phosphate
UIPP : Union des Industries de la Protection des Plantes
US EPA : US Environmental Protection Agency
UV : Ultra-violet
VUV-AMS-ToF : Spectromètre de masse de l'aérosol (en temps de vol) couplée à une ionisation par vide ultra-violet
ZnSe : Séléniure de zinc

Introduction

Sujet d'actualité récurrent dans le monde et particulièrement en France, premier consommateur européen, l'usage des pesticides suscite des inquiétudes de la part du grand public et de la communauté scientifique, de plus en plus sensible à la qualité de son environnement. Omniprésents dans l'agriculture d'aujourd'hui, les pesticides sont utilisés pour protéger les cultures notamment contre les mauvaises herbes (herbicides), les champignons (fongicides) ou les insectes (insecticides) afin d'assurer un rendement de production nécessaire à l'alimentation de la population. Bien que la pratique agricole soit considérée comme la principale source de pollution atmosphérique des pesticides, d'autres sources importantes de pollution par les pesticides comprennent les applications industrielles, urbaines et domestiques.

Malgré un rôle de protection en matière de santé publique (démoustication, plantes allergènes, mycotoxines par exemple), de nombreuses études sur les pesticides attestent de leurs impacts immédiats ou à long terme sur la santé humaine ainsi que sur l'environnement. L'exposition de la population aux pesticides est confirmée par des niveaux de concentrations en pesticides non négligeables retrouvés dans le sang, les urines, les cheveux, le lait maternel, etc. Cette exposition est induite par la dispersion et la persistance des pesticides dans l'environnement. En effet, lors de leur utilisation, une partie plus ou moins importante de pesticides n'atteint pas la cible et va se disperser dans les différents compartiments de l'environnement, et notamment l'atmosphère.

L'atmosphère est un important vecteur de dissémination, à l'échelle locale, régionale et globale, ainsi que vers les autres compartiments environnementaux, par un transport des masses d'air. Il n'existe à l'heure actuelle aucun seuil réglementaire en teneur de pesticides dans l'air ni aucune obligation de les surveiller. Or, une grande variété de pesticides est retrouvée dans l'atmosphère à travers le monde, y compris dans des régions où ils ne sont pas appliqués (Arctique, Antarctique, sommets montagneux, etc.). Une fois les pesticides émis dans l'atmosphère, suivant leurs propriétés physico-chimiques et les conditions météorologiques, ils se répartissent dans les trois phases atmosphériques : gazeuse, particulaire et aqueuse. Pourtant, la grande majorité des études sur le devenir des pesticides dans l'atmosphère (temps de vie, mécanismes de dégradation), se concentre seulement sur la phase gazeuse. Ce sont alors ces temps de vie en phase gazeuse qui sont pris en compte pour l'homologation et la mise sur le marché des pesticides. Cette estimation semblait acceptable il

Il y a plusieurs dizaines d'années lorsque les pesticides étaient essentiellement des composés volatils, toutefois la plupart des pesticides utilisés actuellement sont des composés semi-volatils. Ils se retrouvent donc pour beaucoup adsorbés à la surface de particules atmosphériques.

Le comportement atmosphérique des pesticides en phase particulaire est conditionné par des processus de transport à plus ou moins longues distances et de transformations hétérogènes, réactions photochimiques à l'interface gaz/particule. Des incertitudes subsistent dans ce domaine ce qui ne permet pas de dresser un bilan complet du temps de vie des pesticides dans l'atmosphère. De plus, la réactivité hétérogène peut impliquer la formation de produits de dégradation en phase particulaire et/ou en phase gazeuse, potentiellement plus toxiques et plus persistants dans l'environnement que le pesticide précurseur. Afin d'appréhender au mieux l'exposition de la population et de l'environnement aux pesticides et dans un souci de compréhension et d'évaluation du devenir des pesticides dans l'atmosphère, il apparaît donc essentiel de s'intéresser à la réactivité hétérogène des pesticides en phase particulaire.

Les processus de transformations photochimiques à la surface des particules atmosphériques sont causés par le rayonnement solaire ainsi que par les trois principaux oxydants présents dans l'atmosphère : l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{NO}_3\cdot$. Le devenir atmosphérique des pesticides peut être appréhendé par l'étude des cinétiques de dégradation des pesticides sur des particules atmosphériques modèles soumises à différentes conditions atmosphériques, permettant ainsi la détermination des temps de vie des pesticides. En complément le comportement global des pesticides est évalué par l'identification des produits de dégradation en phase particulaire mais aussi en phase gazeuse.

Dans une première partie, une étude bibliographique fait un tour d'horizon sur les pesticides. Quelles sont leur utilisation, leur réglementation et leurs impacts sanitaires et environnementaux ? Quel est leur devenir dans l'environnement et plus particulièrement dans l'atmosphère ? Cette partie touche aussi le sujet des particules atmosphériques, de la réactivité atmosphérique et plus particulièrement la réactivité hétérogène en phase particulaire qui est au cœur de cette thèse.

Une deuxième partie est dédiée à la description et la justification des expérimentations réalisées à savoir notamment le choix des pesticides étudiés ainsi que le support d'adsorption utilisé comme modèle de particules atmosphériques. Les expérimentations réalisées

concernant les trois principales transformations atmosphériques : la photolyse directe et l'oxydation par l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$ y sont présentées en détails.

Enfin, la détermination des constantes cinétiques et des temps de vie des pesticides vis-à-vis de la photolyse directe et de l'oxydation par l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$ fait l'objet de la troisième partie. Cette partie s'attache également à proposer des schémas réactionnels sur la base de l'identification des produits de dégradation en phase particulaire et en phase gazeuse. Un bilan des résultats est alors présenté et des perspectives sont envisagées pour l'approfondissement des connaissances sur le devenir des pesticides en phase particulaire dans l'atmosphère.

Bibliographie

Partie I : Bibliographie

I. Pesticides

1) Pesticides : généralités

1.1 Définition

L'utilisation du terme « pesticide » est souvent générique. Il regroupe toutes les substances naturelles ou synthétiques, ainsi que les préparations destinées à la prévention, au contrôle, à la répulsion ou à l'élimination d'organismes considérés comme indésirables ou nuisibles (plantes, animaux, bactéries, champignons, etc.). Le recours aux pesticides est employé contre les organismes indésirables qui provoquent des dommages sur les produits agricoles, les denrées alimentaires, le bois ou les produits ligneux ainsi que les aliments pour animaux, etc. Différentes catégories de molécules aux propriétés physico-chimiques différentes sont regroupées sous le terme pesticide, dont chacune est définie suivant une réglementation particulière. Ces catégories sont présentées Figure I.1 en fonction des réglementations les régissant.

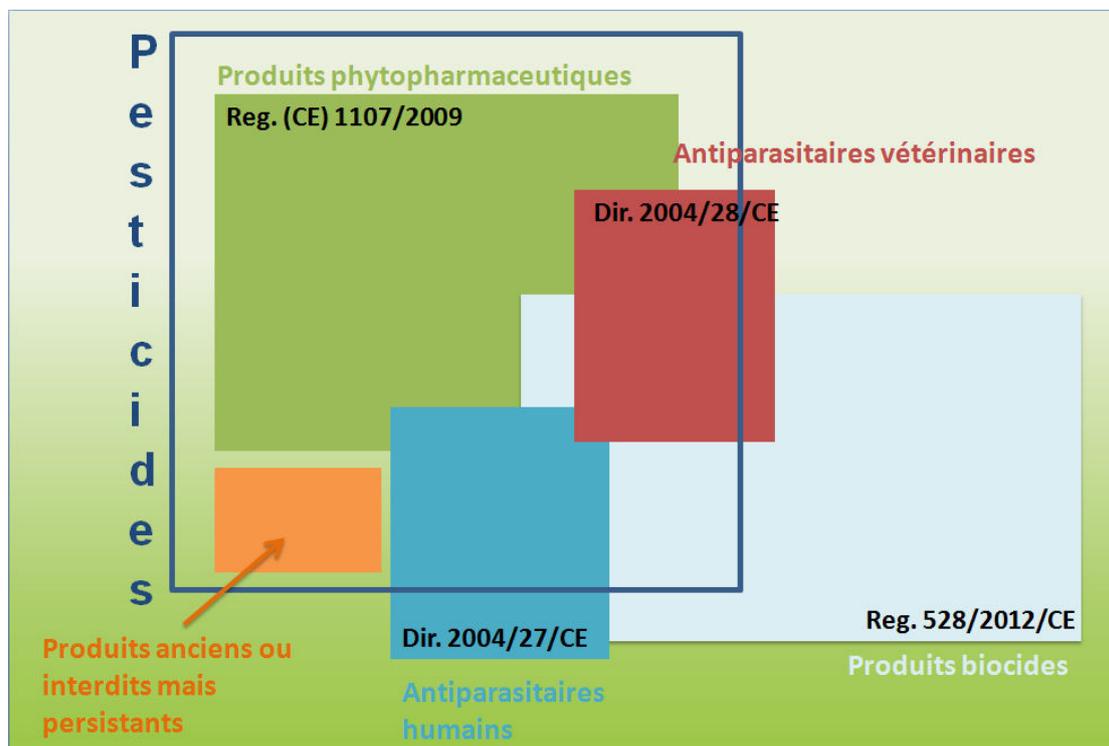


Figure I.1 : Les pesticides et leur réglementation européenne (ORP, 2014)

Les produits qui sont destinés aux végétaux pour un usage agricole ainsi que pour la sylviculture, l'entretien d'espaces verts, des voiries et des jardins amateurs, sont regroupés sous le terme de « **produits phytopharmaceutiques ou phytosanitaires** », au sens de la directive européenne 91/414/CEE du 15 juillet 1991 abrogée par le règlement (CE) n° 1107/2009. Par cette appellation sont aussi concernés les régulateurs de croissance des plantes, les agents réduisant le nombre de fruits ou évitant leur chute précoce, les produits défoliants, dessiccants et les substances utilisées pour éviter la détérioration des produits pendant le stockage ou le transport.

Le terme « **biocides** », défini par la directive européenne 98/8/CE du 16 février 1998 abrogée par le règlement (CE) n° 528/2012, regroupe toutes les substances qui n'ont pas un usage agricole, c'est-à-dire les désinfectants (pour l'hygiène humaine utilisés dans le domaine privé et celui de la santé publique, ainsi que destinés à l'hygiène vétérinaire), les produits de protection (intérieurs de conteneurs, charpentes, pellicules, bois, cuir, anti-moisissures, etc.) et les produits antiparasitaires (contre les rongeurs, les mollusques, les acariens, les oiseaux, etc.). Ce terme biocide regroupe aussi quelques insecticides à usages professionnels, comme pour la démoustication par exemple, et ménagers tels que les aérosols, diffuseurs électriques, etc. Les médicaments à usages vétérinaires (Directive 2004/28/CE) et humains (Directive 2004/27/CE) pour la lutte contre les ectoparasites en particulier rentrent dans cette catégorie.

Lors de la commercialisation des pesticides, les formulations peuvent se présenter sous différentes formes : poudres, liquides, fumigènes, granulés, etc. Ces formulations se composent en général de différents constituants : d'une ou plusieurs substances actives mélangées, d'adjuvants (tensioactifs, conservateurs, etc.) et de diluants liquides (solvants) ou solides (argile, talc). Les adjuvants permettent d'améliorer l'efficacité de la substance active en ayant un rôle d'activateur, de réducteur des pertes lors de l'épandage, ou facilitent la manipulation et la sécurité (ACTA, 2011). En 2012, il existait près de 100 000 formulations commerciales et 900 substances actives utilisées dans le monde (OPECST, 2012). Il est donc nécessaire de bien distinguer la substance active de la formulation. A noter que dans cette étude, le terme pesticide désignera seulement la substance active.

1.2 Intérêts de l'utilisation des pesticides

Une très large majorité des pesticides (près de 90 %) est utilisée dans un contexte d'activités agricoles (OPECST, 2010). Le réchauffement climatique et la croissance des échanges commerciaux ont tendance à augmenter les agressions provoquées par les ravageurs, les maladies, les mauvaises herbes, etc., entraînant notamment la migration d'espèces nuisibles exogènes souvent invasives comme par exemple l'insecte *Diabrotica virgifera virgifera*. Ce coléoptère plus connu sous le nom de chrysomèle du maïs, natif d'Amérique du Nord est ainsi devenu invasif en Europe (Ciosi et al., 2008). Aux Etats-Unis, lors de son apparition, la perte financière due à cet insecte avait été évaluée à environ un milliard de dollars US annuellement (Krysan et Miller, 1986). L'application de pesticides permet alors d'assurer le développement des cultures tout en réduisant ce type d'agressions et assure un rendement de production optimal afin de maintenir la production de denrées alimentaires en quantité suffisante et d'éviter la recrudescence des maladies. L'intérêt de l'utilisation des pesticides a été mis en avant par l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP) par des estimations sur les rendements mondiaux moyens avec et sans traitement par les pesticides (Figure I.2).

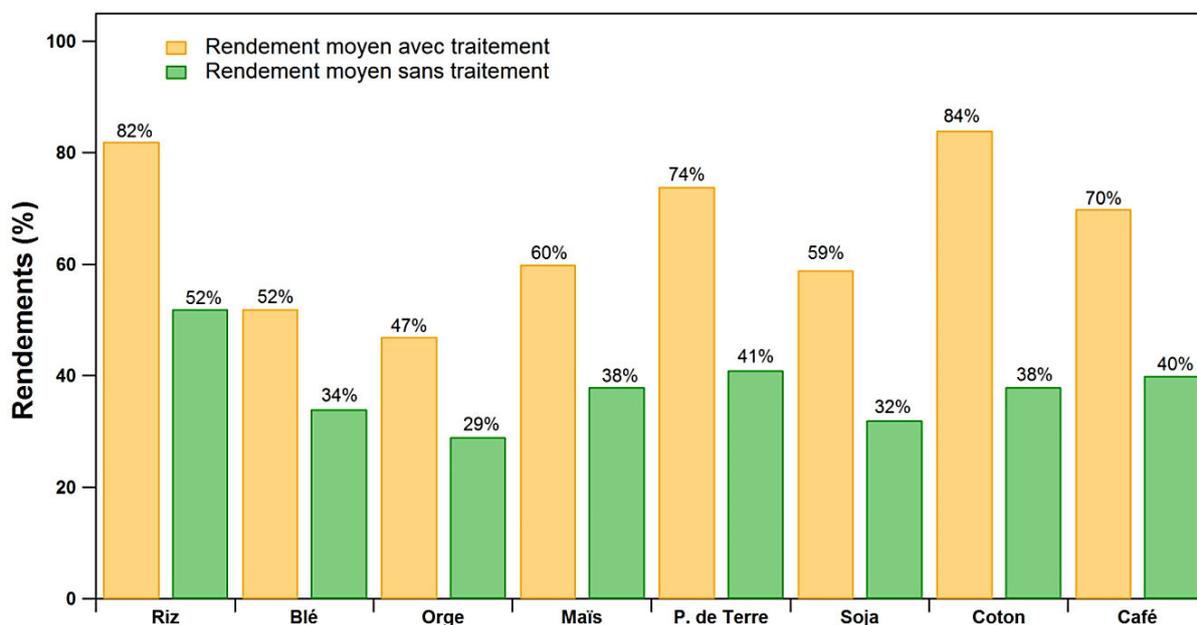


Figure I.2 : Estimation des rendements mondiaux moyens selon l'utilisation ou non de pesticides par rapport au rendement maximal (UIPP, 2010)

Cette étude montre que les rendements moyens avec traitement sont bien supérieurs à ceux sans traitement pour toutes les cultures considérées, le coton faisant par exemple plus que doubler son rendement à l'aide de traitement pesticide (de 38 à 84 % en moyenne). Selon l'UIPP, environ 30 à 40 % des récoltes seraient d'ailleurs perdues en France et en Europe sans l'utilisation de pesticides (UIPP, 2014-2015).

L'utilisation de pesticides peut aussi jouer un rôle en matière de santé publique :

- Soit vis-à-vis de certains insectes. Les moustiques sont par exemple des vecteurs de maladies graves comme le paludisme, la dengue, la malaria, etc., et le recours aux insecticides permet alors de limiter leur prolifération (Corbel et al., 2002). A titre d'exemple, un arrêté préfectoral est mis en place en avril 2015 concernant les modalités de mise en œuvre du plan anti-dissémination du chikungunya et de la dengue dans le département des Alpes-de-Haute-Provence (région Provence-Alpes-Côte-d'Azur), contre le moustique *Aedes Albopictus*, vecteur de ces maladies. Lorsque la présence de ce moustique est avérée, des traitements ciblés sont réalisés à base d'anti-larvaires tels que la deltaméthrine, le diflubenzuron, la combinaison de deltaméthrine et d'esbiothrine, etc. (ARS, 2015).
- Soit vis-à-vis de certains végétaux. Par exemple, l'ambroisie est une plante invasive possédant un pollen très allergisant qui provoque, chez les personnes sensibles, diverses pathologies notamment respiratoire (rhinite, trachéite) ou cutané (urticaire) (Wayne et al., 2002). L'application d'herbicides tels que le glyphosate et le glufosinate d'ammonium ou le bromoxynil peut alors en limiter l'impact (Gauvrit et Chauvel, 2010; Delabays et al., 2008).
- Soit vis-à-vis de certains champignons. Par exemple, les fongicides permettent de lutter contre les champignons produisant en particulier des mycotoxines. Ces mycotoxines sont dangereuses pour l'homme et les animaux d'élevages et sont responsables d'intoxication aiguës parfois mortelles, notamment chez les animaux d'élevage ainsi que d'intoxications chroniques (Creppy, 2002; Hussein et Brasel, 2001). Le cyproconazole, le métconazole ou le tébuconazole sont des exemples de fongicides utilisés pour la lutte contre les mycotoxines (Avozani et al., 2014; Suproniene et al., 2011).

1.3 Historique et classification des pesticides

L'utilisation des pesticides commence dès l'Antiquité. Leur évolution a d'abord suivi les avancés de la chimie minérale, avant de bénéficier des avancés de la chimie organique qui ont entraînés l'expansion des pesticides par l'intermédiaire des composés synthétiques. L'apparition des différents familles de pesticides est présentée Figure I.3.

	HERBICIDES	FONGICIDES	INSECTICIDES
Avant 1900	Sulfate de cuivre ● Sulfate de fer	Soufre ● Sels de cuivre	Nicotine ●
1900 - 1920	Acide sulfurique ●		Sels d'arsenic ●
1920 - 1940	Colorants nitrés ▼ ●		
1940 - 1950	Phytohormones... ●		Organo-chlorés ▼ ● Organo-phosphorés ▼
1950 - 1960	Triazines, Urées substituées ▼ ● Carbamates	Dithiocarbamates ● Phtalimides	Carbamates ▼ ●
1960 - 1970	Dipyridyles, Toluidines... ●	Benzimidazoles ●	
1970 - 1980	Amino-phosphonates ● Propionates...	Triazoles ● Dicarboximides ● Amides, Phosphites ● Morholines ●	Pyréthrinoïdes ● Benzoyl-urées (régulateurs de croissance) ●
1980 - 1990	Sulfonyl urées... ●		
1990 - 2000	▼ ▼ ▼ ▼ ▼ ▼ ▼	Phénylpyrroles ● Strobilurines ▼ ▼ ▼ ▼ ▼ ▼ ▼	▼ ▼ ▼

Figure I.3 : Apparition des différentes familles de pesticides au cours du temps (OPECST, 2003)

Du fait de la grande variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels, de propriétés physico-chimiques, d'organismes cibles et d'usages, il existe plusieurs façons de classer les pesticides. Parmi ces possibilités, deux classifications sont plus souvent utilisées en suivant :

- la nature de l'organisme ciblé (1). Les familles les plus connues sont les herbicides ou désherbants (relatifs aux végétaux), les fongicides (relatifs aux champignons) et les insecticides (relatifs aux insectes). Bien d'autres classes existent tels que les corvicides (relatifs aux oiseaux), les acaricides (relatifs aux acariens), les rodenticides (relatifs aux rongeurs), les molluscides (relatifs aux limaces), les nématicides (relatifs aux nématodes), etc. Les pesticides agissent sur les organismes cibles de manière générale ou spécifique. Une fois le pesticide en contact avec l'organisme cible, les modes

d'action sont variés et agissent en général sur le fonctionnement biochimique interne de l'organisme cible. Cependant le mode d'action des pesticides évolue en permanence avec les avancées de l'industrie phytopharmaceutique. Les herbicides agissent sur les végétaux en contrôlant le processus de photosynthèse, la biosynthèse des acides aminés, la synthèse de la cellulose par inhibition, ou peuvent jouer un rôle de régulateurs de croissance (Duke, 2012; Naylor, 2008). Les fongicides interfèrent plutôt sur la division cellulaire, le processus de synthèse des acides aminés et des protéines et le métabolisme du glucose des champignons (Dane et Dalqıç, 2005; Fairbanks et al., 2002). Les insecticides quant à eux ont une activité ciblée sur le système nerveux, la mue et la respiration cellulaire des insectes (James et Xu, 2012; Wilson, 2004). Les pesticides peuvent donc aussi être organisés en sous-classes suivant leur mode d'action. Ces différentes sous-classes sont répertoriées dans le Tableau I.1 pour les herbicides, les fongicides et les insecticides :

Tableau I.1 : Classement des pesticides suivant leur mode d'action (Ministère du développement durable, Environnement et lutte contre les changements climatiques, Québec, 2015)

Herbicide	
De contact	Agit sur les parties de la plante avec lesquelles il entre en contact.
Systémique	Absorbé par la plante, se déplace à l'intérieur de celle-ci.
Sélectif	Ne contrôle que certaines plantes traitées.
Non-sélectif	Contrôle toutes les plantes traitées.
Résiduaire	Se dégrade lentement et contrôle les plantes sur une longue période.
Non-résiduaire	Est rapidement inactif après son application et ne contrôle les plantes que sur une courte période.
Fongicide	
Préventif	Protège la plante en empêchant que la maladie ne se développe.
Curatif	Réprime une maladie qui est déjà développée.
Insecticide	
De contact	Agit lorsque l'insecte entre en contact avec le produit.
D'inhalation	Agit lorsque l'insecte respire le produit.
D'ingestion	Agit lorsque l'insecte se nourrit du produit.

- la nature chimique de la substance active (2). Les pesticides sont alors classés en fonction d'une partie de leur structure chimique commune, comme par exemple, parmi les plus récentes, les sulfonilurées, les phénylpyrroles, ou encore les strobilurines (Figure I.3). Les pesticides d'une même famille chimique ont généralement en commun des effets, des modes d'action, ou encore des propriétés toxicologiques et environnementales.

Les pesticides sont donc des composés très hétérogènes dans leur structure chimique, leurs caractéristiques physico-chimiques, leur mécanisme d'action, leur organisme cible ainsi que leur devenir dans l'environnement.

1.4 Marché des pesticides

1.4.1 Marché mondial et européen

Les chiffres de ventes disponibles auprès des principales sociétés phytopharmaceutiques permettent d'avoir une estimation de l'utilisation des pesticides dans le monde. Ces estimations ne représentent pas l'utilisation réelle des pesticides du fait de la non prise en compte des exportations ou des importations, des stockages ou des déstockages effectués, etc., mais permettent d'avoir un ordre de grandeur de l'importance du marché phytopharmaceutique. Ce marché mondial est représenté Figure I.4.

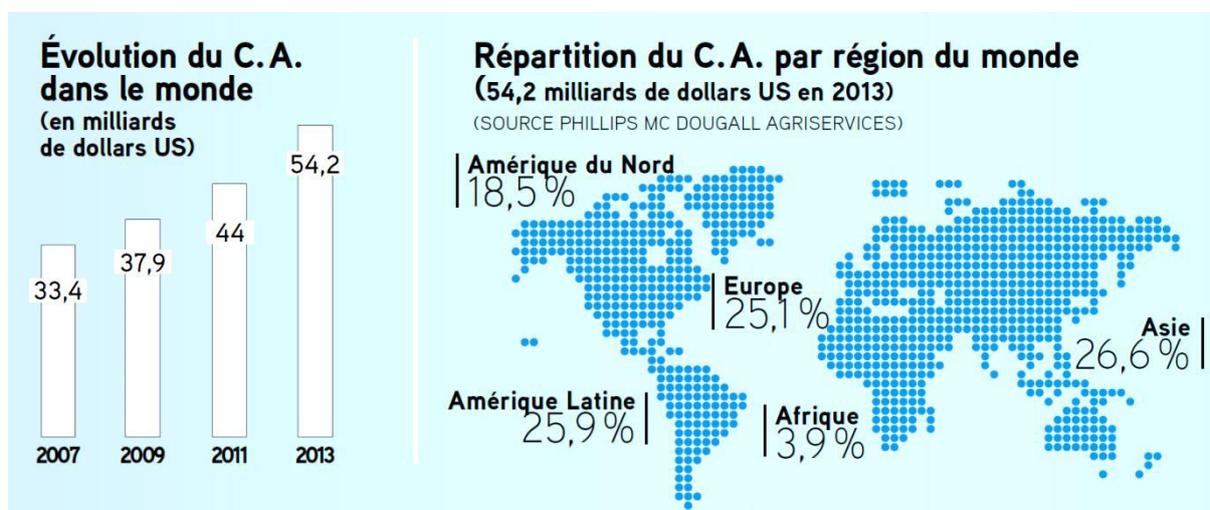


Figure I.4 : Chiffre d'affaire (C.A.) des pesticides dans le monde et répartition du chiffre d'affaire par région du monde (UIPP, 2014-2015)

Le chiffre d'affaire des pesticides dans le monde est en continuelle augmentation depuis 2007 et a atteint près de 54,2 milliards de dollars US en 2013 (Figure I.3). Les conditions climatiques, par des évènements particuliers (sécheresse, pluies, etc.) peuvent influencer la consommation des pesticides. L'utilisation des pesticides se concentre dans quatre régions du monde, l'Asie, première consommatrice avec près de 27 % du chiffre d'affaire, suivi de près par l'Amérique Latine (25,9 %), l'Europe (25,1 %) et l'Amérique du Nord (18,5 %). L'Afrique, malgré sa surface agricole cultivable, reste peu consommatrice avec moins de 4 % du chiffre d'affaire mondial.

Si on s'attache à la nature des familles de pesticides utilisés dans le monde, et en particulier en Europe, les plus utilisés sont généralement les herbicides suivis par les fongicides et enfin les insecticides. La Figure I.5 illustre le marché des pesticides en 2010 pour les différentes familles dans quelques pays d'Europe.



Figure I.5 : Marché des pesticides en Europe en 2010 en fonction des types de pesticides (UIPP, 2011-2012)

Si en France et en Grande-Bretagne, la catégorie « insecticide » est plus faible que la catégorie « divers », il faut retenir que cette dernière regroupe entre autres les nématicides, les rodenticides, les molluscides, les substances de croissance, les inhibiteurs de germination, etc.

1.4.2 Marché en France

La France est le premier producteur agricole en Europe et représente 18,3 % de la production européenne (Eurostat, 2014). Elle possède une grande diversité de types de cultures agricoles (céréales, betteraves sucrières, oléagineux, pommes de terre et cultures pérennes telles que la vigne et les arbres fruitiers), ce qui en fait un des premiers pays exportateurs mondiaux de denrées alimentaires (OPECST, 2015). En effet, la France possède la première étendue de surface agricole utile de l'Union Européenne avec 28,9 millions d'hectares, dont 9,5 millions sont consacrés aux cultures céréalières, qui se trouvent au premier rang européen avec près de 67 millions de tonnes produites en 2013 (Eurostat, 2014).

La France est aussi le premier pays utilisateur de pesticides en tonnes par an en Europe et le troisième mondial derrière le Brésil et le Japon. La viticulture et l'arboriculture sont les cultures les plus demandeuses en quantités de pesticides épandus par hectare. Certaines cultures peuvent même concentrer plusieurs pesticides pour des traitements de sensibilité à plusieurs organismes cibles. En termes d'utilisation, la France est au 9^{ème} rang européen selon le nombre de kilogrammes de substances actives vendues rapporté à l'hectare, soit 2,3 kg.ha⁻¹ (Plan Ecophyto II, 2015).

Les tonnages des produits phytosanitaires sont disponibles auprès de l'UIPP. Ces données collectées à l'échelle nationale auprès des adhérents de l'UIPP permettent d'estimer les usages agricoles. La Figure I.6 présente le tonnage des substances actives vendues en France entre 1998 et 2011.

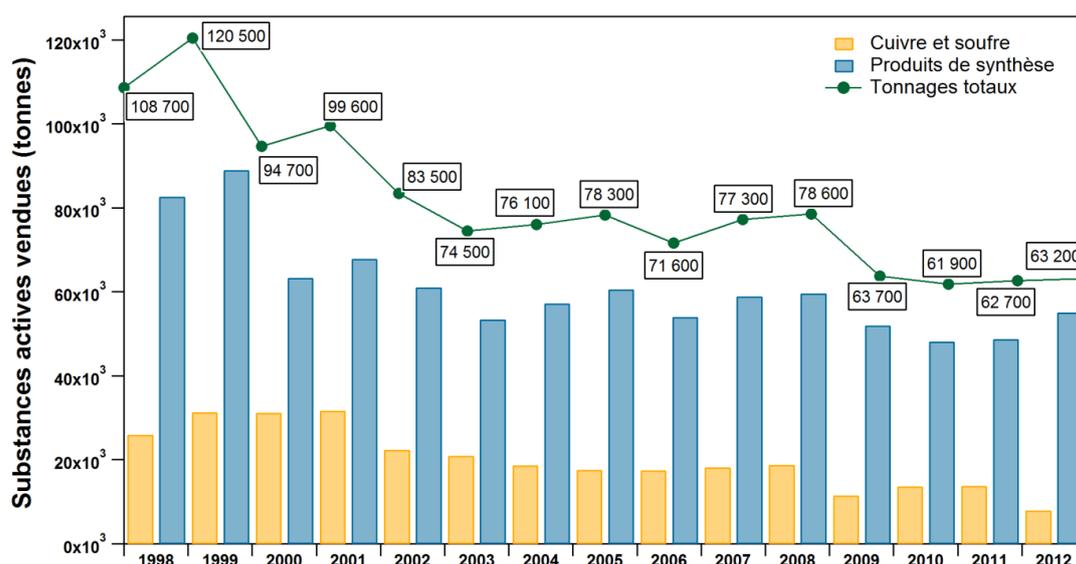


Figure I.6 : Substances actives vendues en France pour le cuivre et le soufre, les produits de synthèse et les tonnages totaux (UIPP 2011-2012)

Depuis 1998, une tendance générale de diminution du tonnage de pesticides vendus est observée. Cette vente en pesticides est restée relativement constante entre 2009 et 2012, cependant la quantité vendue entre 2012 et 2013 a augmenté de 5,1 % en zone agricole (Note de suivi 2014, Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt). En 2013 le chiffre d'affaire des ventes de pesticides atteint 2,1 milliards d'euros et se répartit suivant les différents types de pesticides : les herbicides sont les plus utilisés avec 43,5 % du chiffre d'affaires des ventes, suivis par les fongicides avec 35,6 % et par la catégorie divers et celle des insecticides avec respectivement 13,6 % et 7,3 % (UIPP, 2014-2015).

1.5 Réglementation relative aux pesticides

L'élaboration d'une réglementation sur les pesticides a pour but de garantir une sécurité au niveau de la santé publique et de limiter les impacts environnementaux. Différentes réglementations ont été mises en place au niveau mondial, européen et français et permettent un suivi des pesticides de la mise sur le marché au transport et à l'utilisation.

1.5.1 Règlementation mondiale

Il n'y a pas de réglementation mondiale spécifique aux pesticides, mais certains sont englobés dans l'appellation Polluants Organiques Persistants dits « POP ».

Les POP sont des composés possédant des caractéristiques particulières. Ces composés présentent un caractère toxique et lipophile (possédant une forte affinité pour les graisses) et sont donc bio-accumulés le long de la chaîne trophique par une augmentation de leurs concentrations dans les organismes vivants. De plus, ces composés sont transportés facilement sur de longues distances, les entraînant loin de leur lieu d'émission. Ils sont considérés comme persistants dans l'environnement car résistants aux dégradations chimiques et biologiques. Par une prise de conscience des risques liés à l'émission des POP qui dépassent le cadre national de chaque pays, un accord a été trouvé au niveau mondial, lors du Sommet de la Terre à Rio en 1992. Cet accord est mis en place dans le but de limiter l'émission de ces composés. Pour cela, deux textes de lois sont adoptés au niveau international concernant tous les compartiments de l'environnement :

- Le protocole d'Aarhus qui est élaboré dans le cadre de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies (CEE/NU) en 1998. Ce protocole a pour objet de contrôler, réduire ou interdire les rejets, les émissions et les fuites des POP (entrée en vigueur en France

en 2003). Il concerne la réduction des émissions de 16 POP parmi lesquels 11 pesticides : aldrine, chlordane, chlordécone, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, lindane, mirex et toxaphène.

- La convention de Stockholm qui est signée en 2001 dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Cette convention intègre le principe de précaution et vise à réduire et garantir l'élimination en terme de production et d'émissions de 12 POP parmi lesquels 9 pesticides : aldrine, chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex et toxaphène. Le but de cette convention est la protection de la santé humaine et de l'environnement des risques néfastes vis-à-vis de ces POP. La convention vise aussi à sécuriser le mode de gestion des stocks ou des déchets contenant des POP (entrée en vigueur en France et en Europe en 2004).

A noter que l'Union Européenne proposa en 2013 de référencer le dicofol comme POP. Cette question doit être statuée en octobre 2015 après une évaluation et un descriptif des risques pour savoir si le dicofol est un POP au sens de la convention de Stockholm. Son inscription, dans la directive 91/414/CEE de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et dans l'annexe I de la directive 98/8/CE de mise sur le marché des produits biocides, est d'ailleurs refusée.

A ces deux textes de loi s'ajoutent des réglementations propres à l'Europe et à chaque pays.

1.5.2 Réglementation européenne

Au niveau européen, les produits phytopharmaceutiques sont réglementés par la directive européenne 91/414/CEE du 15 juillet 1991 abrogée par le règlement (CE) n°1107/2009 du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. Le marché de la vente de pesticides est en permanente évolution par la mise sur le marché de nouveaux pesticides, l'interdiction de certains ou encore leur réévaluation pour conserver leur autorisation de mise sur le marché. D'après le règlement (CE) n°1107/2009, un pesticide ne peut être mis sur le marché ou utilisé que s'il a été autorisé dans l'Etat membre concerné. Avant d'être commercialisés, les pesticides sont donc évalués mais plusieurs directives peuvent réglementer un même pesticide. En effet, la perméthrine par exemple n'est plus approuvée en Europe pour l'épandage sur les cultures agricoles mais elle est autorisée en tant que biocide dans des usages insecticides domestiques,

médicaux (lotions anti-poux) et les produits vétérinaires. L'évaluation et l'approbation des substances actives au niveau européen sont présentées Figure I.7.

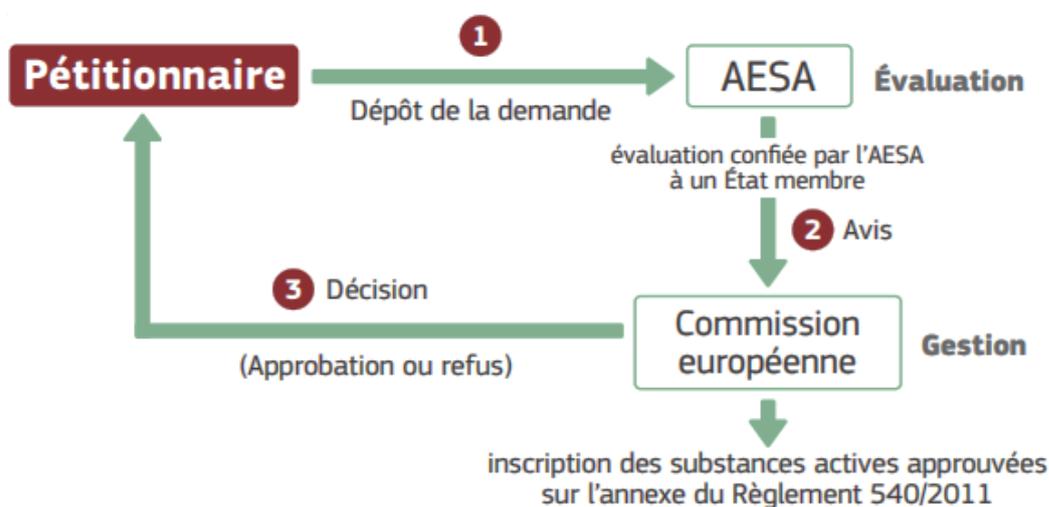


Figure I.7 : Procédure de délivrance d'une autorisation de mise sur le marché européen (AESAs : Agence Européenne de Sécurité des Aliments) (Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt, 2013)

En 2013, la commission européenne a mis en place un règlement d'exécution (UE) n°485/ 2013 modifiant le règlement d'exécution (UE) n°540/2011 afin de limiter l'utilisation professionnelle des pesticides de la famille des néonicotinoïdes sur certaines cultures ainsi que d'interdire la mise sur le marché des semences traitées et les utilisations non-professionnelles. Ce règlement répond à l'identification des risques pour les abeilles associés à l'utilisation des néonicotinoïdes, en particulier concernant l'imidaclopride, la clothianidine et le thiaméthoxame. De plus le règlement d'exécution (UE) n°781/2013 interdit presque totalement l'usage du fipronil.

Plus spécifiquement, concernant le compartiment « eau » de l'environnement, des réglementations contrôlent les seuils de concentration maximale de pesticides dans les eaux de boissons. Selon la directive européenne 98/83/EC relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, la concentration maximale d'un pesticide individuel ne doit pas dépasser $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ensemble des pesticides présents. Par le décret n° 2001-1220, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, la France a adopté la même réglementation.

A l'heure actuelle, il n'y a aucune réglementation européenne concernant les seuils de pesticides dans l'air, de même qu'aucune obligation de les surveiller.

1.5.3 Réglementation française

La France a obligation de respecter les conventions internationales et les directives européennes qui ont été signées. Mais la France dispose aussi de réglementations qui lui sont propres.

Avant d'être commercialisés, les pesticides sont évalués. En France, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) gère à la fois l'évaluation des risques et la délivrance des autorisations de mise sur le marché depuis juillet 2015 (Loi d'avenir pour l'agriculture, l'alimentation et la forêt n° 2014-1170 du 13 octobre 2014). L'autorisation de mise sur le marché comprend une procédure d'évaluation des risques pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement. La procédure d'octroi d'une autorisation de mise sur le marché français est présentée Figure I.8.

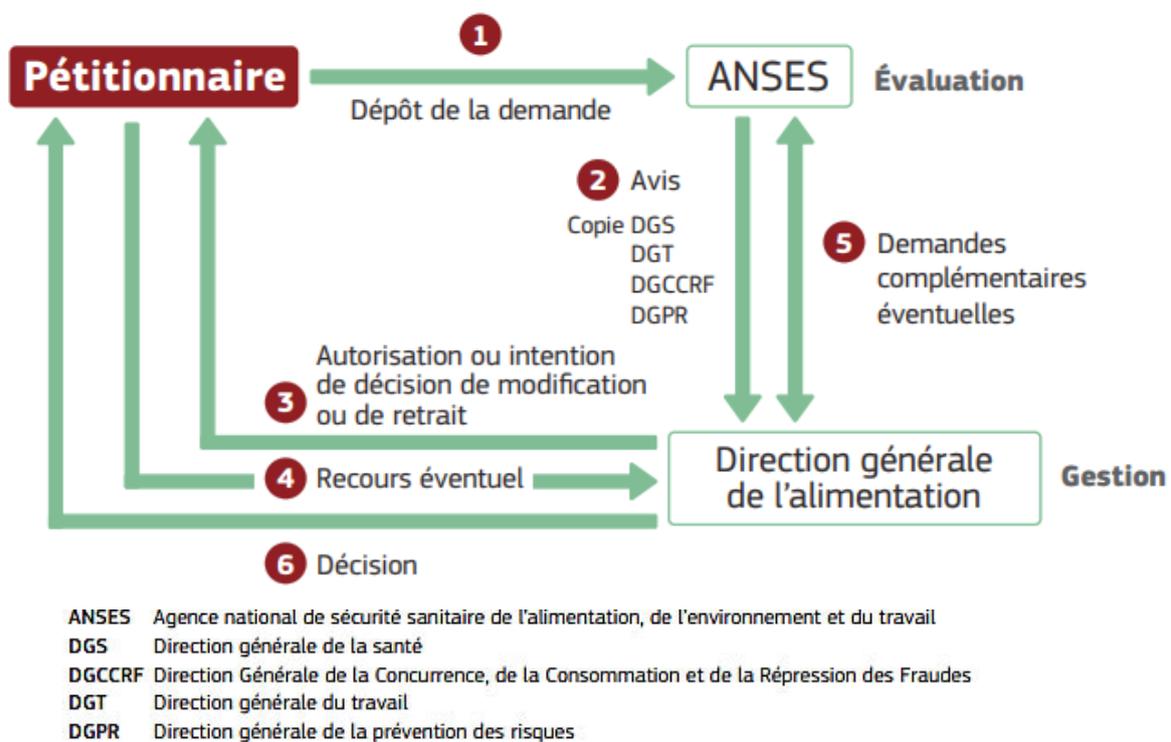


Figure I.8 : Procédure de délivrance d'une autorisation de mise sur le marché français (Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt, 2013)

A la suite du Grenelle de l'environnement, un plan Ecophyto a été mis en place en 2009 et modifié en 2015. Ce plan vise à réduire de 25 % l'usage des pesticides au niveau national d'ici 2020 et de 50 % d'ici 2025. Les mesures des impacts et des expositions aux pesticides seront intensifiées par un dispositif de phytopharmacovigilance dans le but de cibler les actions à mener pour la réduction des risques (Plan Ecophyto II, 2015).

Dans le but de mieux encadrer l'utilisation des produits phytosanitaires sur le territoire national, la loi n° 2014-110 du 6 février 2014 dite loi Labbé interdit aux personnes publiques (état, régions, communes, départements, etc.) propriétaires d'un domaine public ou privé (parcs nationaux, régionaux, etc.), d'utiliser des pesticides, à l'exception des préparations naturelles peu préoccupantes (PNPP), pour l'entretien des espaces verts, de forêts, des voiries et de promenades à partir de 2016. De plus, un amendement au projet de loi sur la transition énergétique interdit la mise sur le marché, la délivrance, l'utilisation et la détention de produits phytosanitaires à usage non professionnel par les particuliers à partir de 2019. Ces interdictions ne s'appliquent pas aux traitements et mesures nécessaires à la destruction et à la prévention de la propagation des organismes nuisibles.

Le décret n° 2014-1135 du 6 octobre 2014 qui tenait compte principalement des produits phytosanitaires et semences traitées avec des effets cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR) avérés est élargi. En effet, à partir du 1^{er} janvier 2015, ce décret s'étend à l'ensemble des produits dont les effets CMR sont suspectés (catégorie 2). Une mise à jour annuelle est effectuée afin de tenir compte des modifications de classements des substances, nouvelles autorisations de mise sur le marché et retraits.

Un Plan National Santé Environnement (PNSE) a été mis en place par le gouvernement en 2004, pour répondre aux impacts sanitaires suite à l'exposition à certaines pollutions. A l'heure actuelle le troisième PNSE (2015-2019) est en cours et vise à contrôler et à restreindre l'usage des pesticides de manière progressive. Ce PNSE vise aussi à poursuivre l'interdiction des pesticides les plus dangereux. Ces problématiques sont également déclinées régionalement à travers des Plans Régionaux Santé Environnement (PRSE).

Certaines réglementations et actions mises en place concernent plus spécifiquement le compartiment atmosphérique :

- Un des objectifs du PNSE 3 concernait la surveillance des pesticides dans l'air. Depuis 2011, dans le cadre du PRSE 2, l'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air, Air PACA, en collaboration avec le laboratoire de Chimie de L'Environnement, a mis en place un observatoire des résidus de pesticides sur la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur (PACA). Les objectifs sont d'établir un état des lieux des concentrations en pesticides dans l'air susceptibles d'être retrouvées dans la région et d'évaluer l'exposition des populations aux niveaux des pesticides présents dans l'atmosphère.
- En septembre 2014, une saisine de l'ANSES concerne les modalités pour une surveillance nationale des pesticides dans l'air ambiant. Les objectifs sont d'établir un état des connaissances des niveaux de contamination de l'air ambiant et des expositions par la voie aérienne de la population, ainsi que d'apprécier la contribution de l'exposition aérienne à l'exposition totale aux pesticides. Le but est une évaluation des risques sanitaires en tenant compte de l'ensemble des milieux et voies d'exposition (ingestion, inhalation et contact cutané).
- Concernant plus particulièrement l'épandage par voie aérienne (avions, hélicoptère, etc.), l'arrêté du 15 septembre 2014 relatif aux conditions d'épandage par voie aérienne supprime certaines dérogations (telles que pour les cultures de maïs ou de bananes aux Antilles). L'épandage aérien pour les vignes et les rizières sera interdit à partir du 31 décembre 2015.
- Plus spécifiquement au niveau de l'exposition professionnelle, le décret n° 2012-665 du 4 mai 2012 révisant et complétant les tableaux des maladies professionnelles en agriculture, reconnaît officiellement la maladie neurodégénérative de Parkinson comme maladie professionnelle par un lien établi entre l'usage des pesticides et cette maladie.

Cependant, malgré la prise de conscience sur l'exposition aux pesticides et la mise en place de plusieurs réglementations relatives aux pesticides, il n'existe à l'heure actuelle aucune réglementation ni norme française concernant les seuils de pesticides dans l'air ni dans les sols, ainsi qu'aucune obligation de les surveiller.

1.6 Effets des pesticides sur l'homme et l'environnement

Les pesticides ont à l'origine un rôle sanitaire contre les organismes nuisibles. Cependant, les pesticides sont transportés dans tous les compartiments environnementaux (air, eaux et sols) induisant des effets immédiats ou à long terme néfastes pour l'homme ainsi que pour l'environnement.

1.6.1 Effets sur l'homme

L'exposition de la population aux pesticides est complexe par la multiplicité des sources et des voies d'exposition. La pénétration des pesticides dans l'organisme se fait par différentes voies d'exposition : ingestion, inhalation et voie cutanée. Pour une exposition non professionnelle, il est considéré que plus de 90 % de l'exposition se fait par ingestion (principalement par la viande, les produits laitiers, les poissons et les fruits de mer), qui est considérée comme la source principale de contamination (OMS, 2014). Notons toutefois que les expositions par inhalation et par voie cutanée sont encore mal évaluées.

En 2013, l'Institut national de Veille Sanitaire (InVS) a observé dans l'organisme humain des doses relativement élevées de pesticides de la famille des pyréthrinoïdes, des organophosphorés et des organochlorés. Les niveaux de concentrations des organophosphorés et des pyréthrinoïdes dans la population française seraient parmi les plus élevés par rapport à des pays comparables (Canada, Etats-Unis et Allemagne). En effet, ces deux familles sont notamment fréquemment retrouvées dans les aliments d'origine végétale du fait de leur courante utilisation.

De plus, l'exposition de la population par les pesticides peut être aiguë et chronique. L'exposition aiguë est une exposition ponctuelle ou de courte durée à une forte concentration de pesticides. Les effets apparaissent généralement immédiatement ou peu de temps après l'exposition. Cette toxicité aiguë est relativement bien définie. Les principaux effets sont des brûlures chimiques oculaires, des lésions cutanées, des effets neurologiques et des troubles hépatiques (Cherin et al., 2012).

A contrario, l'exposition chronique est une exposition prolongée et répétée à de petites quantités de pesticides sur des périodes longues (plusieurs jours, mois, années) pouvant entraîner une accumulation des pesticides dans l'organisme. La toxicité chronique est encore mal connue du fait de la nécessité de prendre en compte le lien entre certaines pathologies ainsi que les expositions anciennes parfois longues et à faibles doses. L'exposition chronique entraîne des effets suspectés de cancers, leucémies, d'action sur le système nerveux central, endocrinien, immunitaire, reproducteur, le développement du fœtus (malformation, mort

foetale, malformations congénitales, etc.) et de l'enfant (Inserm, 2013). En 2013, l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (AESA) a déclaré que deux néonicotinoïdes (acétamipride et imidaclopride) auraient un effet sur le développement du système nerveux de l'homme (AESA, 2013). De même une étude de Coleman et al. (2012) montre un impact du cyprodinil sur le système nerveux. Une autre étude observe un retard de développement du fœtus ainsi que des troubles neurologiques du développement chez des femmes enceintes habitant à proximité d'une zone agricole (Shelton et al., 2014).

Cette étude tend d'ailleurs à prouver que les agriculteurs font partie de la tranche de la population la plus exposée aux risques de l'utilisation des pesticides, notamment par une exposition cutanée, avec une probabilité avérée de développer des cancers (Salerno et al., 2015; De Brito Sá Stoppelli et Crestana, 2005) en plus d'effets sur la fertilité (Jamal et al., 2015; Petrelli et Mantovani, 2002). Un lien de causalité a également été démontré chez les agriculteurs entre la maladie neurodégénérative de Parkinson et l'usage des pesticides (Moisan et al., 2015; Van den Mark et al., 2012; Elbaz et al., 2009).

L'évaluation toxicologique des effets de l'exposition aux pesticides est complexe par la multitude de paramètres à prendre en compte dont la nature du pesticide considéré, la durée et la période d'exposition, l'effet « cocktail » des mélanges, la nature libre ou liée des résidus, la métabolisation (devenir dans l'organisme), etc. Les pesticides sont très divers et présentent donc des toxicités très variées. En plus de la toxicité qui lui est propre, le pesticide pénétrant l'organisme peut être métabolisé suivant l'équipement enzymatique de l'organisme dans le but d'être éliminé. Cette métabolisation peut aussi engendrer des effets néfastes sur l'organisme, les métabolites pouvant être eux aussi toxiques (Lu et al., 2015; Choung et al., 2011; Buratti et al., 2007).

Il est donc difficile d'établir avec certitude un lien de causalité entre l'exposition et l'apparition des effets parfois longtemps après l'exposition. De même les mécanismes de toxicité des pesticides dans l'organisme humain sont peu connus.

1.6.2 Effets sur l'environnement

Les pesticides ont une incidence sur la biodiversité et les écosystèmes. Ils peuvent avoir des effets de différents types en fonction de l'organisme touché, du mode d'exposition, de la quantité et de la rémanence dans l'environnement. L'utilisation des pesticides peut provoquer à court terme une intoxication directe ou indirecte des êtres vivants, une réduction de la disponibilité de nourriture (comme par exemple certaines plantes et graines adventices,

insectes, etc.), des effets sur l'intégrité cellulaire (effet cancérogène), la reproduction, la différenciation sexuelle, le système nerveux, la capacité respiratoire, alimentaire, motrice, sensitive ou entrainer la mort de l'organisme (Goulson et al., 2014; Velisek et al., 2009; Liess et Von Der Ohe, 2005). Tous les types d'organismes terrestres et aquatiques peuvent être affectés : les espèces antagonistes aux organismes nuisibles (prédateurs, parasites ou compétiteurs) et pollinisateurs, les vers de terre (Santadino et al., 2014; Liess et Von Der Ohe, 2005), les oiseaux (Chiron et al., 2014; Walker et al., 2003), les poissons (Scholz et al., 2012; Velisek et al., 2009), les rongeurs (Hass et al., 2012), etc. Par exemple, un effet des pesticides sur la survie des abeilles a été démontré (Dively et al., 2015; Whitehorn et al., 2012; Cresswell et al., 2011), entraînant une limitation par la communauté européenne de l'usage de 3 néonicotinoïdes : clothianidine, imidaclopride et thiaméthoxame. Le fipronil présente selon l'AESA « *un risque aigu élevé* » pour la survie des abeilles (AESA, 2013b). Selon l'étude de Dai et al. (2010), la deltaméthrine présenterait également un risque pour les insectes pollinisateurs.

Les pesticides peuvent aussi avoir un effet indirect sur la fertilité du sol en impactant les vers de terre qui sont des agents actifs de la fertilité du sol (Santadino et al., 2014). De plus, les effets des pesticides peuvent se répercuter le long de la chaîne trophique par une bio-accumulation et une bio-amplification.

Une estimation des effets potentiels est réalisée à partir d'expériences de toxicité sur des espèces représentatives, complétée par des études de terrains. La toxicité des mammifères est généralement estimée par la dose létale (DL 50) entraînant la mort de 50 % des individus après une exposition ponctuelle par ingestion, inhalation ou voie cutanée.

L'exposition aux pesticides de la population et de l'environnement passe par une contamination au préalable des compartiments environnementaux.

2) Contamination de l'environnement

La dispersion des pesticides dans l'environnement se fait généralement à partir du traitement des cultures. Dans quelques cas, les pesticides peuvent être incorporés au sol, y être injectés, être déposés sous forme de granulés ou encore les graines en sont enrobées. Toutefois le mode d'épandage le plus courant reste sous forme de liquide pulvérisé. Les pesticides pénètrent alors dans l'environnement via le premier compartiment touché : l'atmosphère. La dispersion

des pesticides, est conditionnée par la nature de l'épandage utilisé : principalement par voie terrestre (tracteurs, pulvérisateurs à dos, pulvérisation dirigée vers le sol, pulvérisation multidirectionnelle à partir du sol, fumigation etc.), par application aérienne réglementée, etc. Cette dispersion est également associée aux caractéristiques physico-chimiques et à la quantité épandue des substances actives, à la présence d'adjuvants dans les formulations et aux conditions de terrain (météorologie (présence de vent, sa vitesse, turbulences, humidité relative, rayonnement solaire, température, pluie/rosée), nature du sol, type de culture, couverture végétale, pH de l'eau, etc.). Les pesticides peuvent alors impacter tous les compartiments de l'environnement plus ou moins éloignés de la zone ciblée : sols (sous-sols, sédiments, sols), eaux (de surface, souterraines) et atmosphère. Ils peuvent ensuite être transformés et dégradés dans les différents compartiments suivant divers processus (dégradation biotique et/ou abiotique) induisant la formation de produits de dégradation et/ou métabolites plus persistants et plus toxiques (Pan et al., 2015; Yao et al., 2015; Osano et al., 2002) qui vont à leur tour se disperser.

Par exemple, le fipronil desulfynil et le fipronil sulfone, photo-produit et métabolite respectivement du fipronil, sont plus toxiques que le fipronil lui-même (Hainzl et al., 1998). Les produits de dégradation du fipronil, le fipronil desulfynil, le fipronil sulfide et le fipronil sulfone sont couramment mesurés dans les eaux de surfaces urbaines par temps de pluie (en Californie) avec un pourcentage de détection pouvant atteindre 88 %. Or ils sont 2 à 4 fois plus toxiques que le fipronil (Weston et Lydy, 2014). Ces trois produits de dégradation sont aussi plus persistants dans les sédiments que le fipronil appliqué initialement (Lin et al., 2009).

La nature, la fréquence de détection et les concentrations mesurées sont très variables suivant les compartiments de l'environnement étudiés.

2.1 Contaminations des sols

La contamination des sols par les pesticides se fait par dépôt direct lors de l'épandage (environ 10 à 45 % de ce qui est épandu (Sinfort et al., 2009)), ou par lessivage des végétaux où les pesticides se sont déposés. Ils vont alors se répartir dans les trois phases du sol (aqueuse, solide et gazeuse) et être soumis à divers processus conditionnant leur devenir et leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement (Mamy et al., 2013). La persistance des pesticides dans les sols va dépendre de leur rétention par les constituants du

sol par des liaisons plus ou moins réversibles et de leur dégradation, fortement liés aux conditions environnementales au moment de l'application des pesticides (humidité, matière organique et argile, pH, etc.) (Mamy et al., 2013). Les différents mécanismes de transformation peuvent être biotique (métabolisation par les micro-organismes biologiques de la flore du sol (bactéries, champignons, algues, levures...), essentiellement dans les premiers centimètres du sol) ou abiotiques (photolyse, catalyse, etc.) (ORP, 2015). Les pesticides peuvent aussi être absorbés par les végétaux ou la microflore du sol. Les concentrations en pesticides retrouvées dans les sols peuvent être de l'ordre du ng.kg^{-1} à plusieurs $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en France (Orton et al., 2013; Gis Sol. 2011; Villanneau et al., 2011). Un exemple de contamination du sol par le lindane, insecticide interdit en France depuis 1998, est présenté Figure I.9.

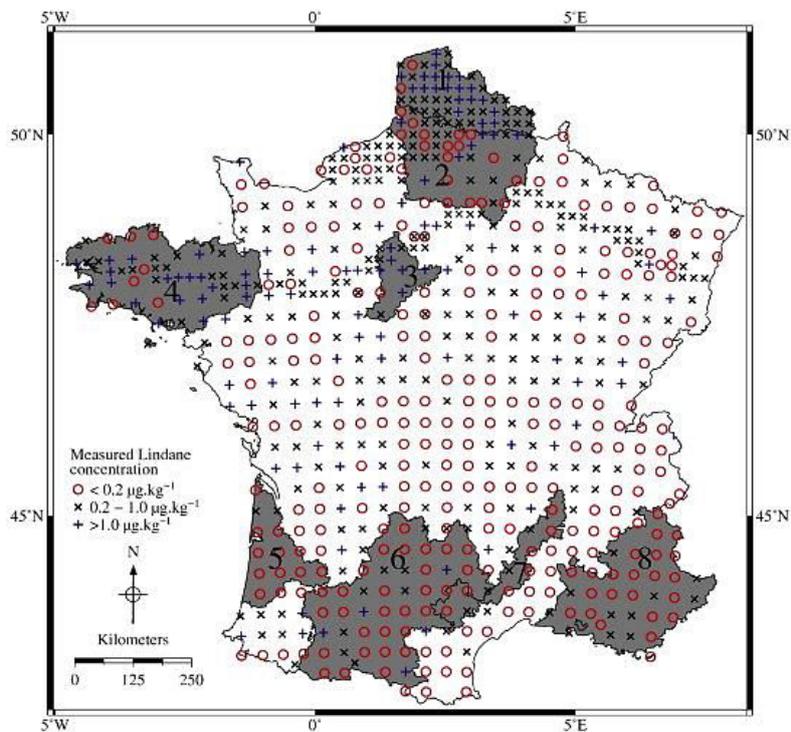


Figure I.9 : Concentrations mesurées en Lindane dans les sols français (8 régions sont notées 1. Pas de Calais, 2. Picardie, 3. Beauce, 4. Bretagne, 5. Landes de Gascogne, 6. Midi-Pyrénées, 7. Cévennes National Park, 8. Provence-Alpes-Côte d'Azur) (Orton et al., 2013)

Les concentrations de lindane mesurées varient de moins de $0,02 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à plus de $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$. La zone du plus grand nombre de fortes concentrations en lindane, dans le nord-est de la Picardie, est une région urbanisée. Le lindane a donc pu être remobilisé par volatilisation et transporté par les masses d'air pour se redéposer à nouveau. Des concentrations du fongicide

bupirimate allant jusqu'à $228 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ont été mesurées dans des sols agricoles en Espagne (Plaza-Bolaños et al., 2012).

Une fois le sol contaminé, les pesticides peuvent être disséminés vers les autres compartiments, eau et atmosphère.

2.2 Contamination des milieux aquatiques

Les eaux de surface peuvent être à leur tour contaminées par les pesticides par des phénomènes de lessivage du sol ou des végétaux, de ruissellements de surface ou de lixiviation, après une dissolution des pesticides dans l'eau du sol. Ils peuvent aussi être transportés par ruissellement sous la surface, ainsi qu'après une percolation des pesticides dans les nappes phréatiques et être transportés jusqu'aux eaux de surface. Dans les différents milieux aquatiques, les pesticides peuvent être dégradés, se déposer dans les sédiments temporairement ou définitivement ou encore se volatiliser. Les eaux de surface, souterraines et de boisson ont fait et font encore l'objet de nombreuses études (Székács et al., 2015; Lari et al., 2014; Herrero-Hernandez et al., 2013; Bottoni et al., 2013; Malaguerra et al., 2012; Lamers et al., 2011).

En 2012, l'agence et l'office des eaux rapporte que sur 2706 points de mesures dans les cours d'eau français, 89 % des points de mesure en métropole et 56 % des points des départements d'outre-mer (hors Guyane) ont montrés une contamination aux pesticides. Plus de 20 pesticides différents sont détectés sur plus de 26 % des points de mesure. A noter que 25 % des points présentent des concentrations moyennes annuelles supérieures à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ et 40 points de mesures présentent une moyenne annuelle supérieure à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les teneurs en pesticides les plus importantes concernent les régions céréalières, de maïsiculture ou de viticulture. En Martinique la présence du chlordécone persiste toujours 20 ans après son interdiction (Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2015). Les pesticides peuvent aussi être retrouvés dans les eaux usées (Köck-Schulmeyer et al., 2013; Syakti et al., 2012; Katsoyiannis et Samara, 2004).

Parmi les milieux aquatiques, les compartiments marins et littoraux sont des milieux peu renseignés en termes de contaminations par les pesticides, et il n'existe aucune obligation réglementaire de surveiller ces milieux. Les données obtenues sur la présence de pesticides dans ces deux milieux viennent en majorité de l'étude d'organismes filtreurs (moules, huitres, etc.) (Jayed et al., 2015; Carro et al., 2014; Köck et al., 2010; Viarengo et al., 2007).

2.3 Contamination de l'atmosphère

Une proportion des pesticides épandus n'atteignent pas la surface ciblée et sont perdus dans l'atmosphère. Il est considéré qu'environ 15 à 40 % des pesticides sont dispersés dans l'atmosphère pendant l'application (Yates et al., 2015; Sinfort et al., 2009). Les pesticides sont mesurés dans l'atmosphère, à différents niveaux de concentration, dépendant de la période de l'année ou de la localisation géographique (milieu rural, urbain, distance à la source) (Estellano et al., 2015; Li et al., 2012).

Les pesticides se retrouvent dans l'atmosphère par différents processus, de manière directe ou indirecte :

(1) Ils sont émis directement dans l'atmosphère par dérive lors de l'épandage des cultures à traiter. Il a été montré par exemple que pendant l'application d'alachlore et d'atrazine sur des cultures de maïs, leur perte par dérive est estimée à 38 % et 46 % respectivement (Ravier et al., 2005). Toutefois cette dérive tend à se réduire par la mise en place de nouvelles formulations, systèmes d'épandage (buses de pulvérisation), taille des gouttelettes épandues, etc. (Ferguson et al., 2015; Chen et al., 2013; Hilz et Vermeer, 2013). Des modèles empiriques ou mécanistiques ont été élaborés pour estimer et prédire le processus de dérive, tels que par exemple le modèle IDEFICS (Holterman et al., 1997), RT-drift (Lebeau et al., 2011) ou AGDISP (Nsibande 2015). Nsibande et al. (2015) modélisent par AGDISP une dérive de l'atrazine jusqu'à plus de 400 m de la zone d'épandage confirmé par des mesures de terrain.

(2) Post-application, en dehors des périodes de traitements des cultures, les pesticides peuvent se retrouver dans l'atmosphère à partir des pesticides adsorbés sur le sol et les végétaux par deux processus distincts :

- par un processus de volatilisation des pesticides adsorbés sur le sol (White et al., 2006), à la surface des végétaux (Bedos et al., 2002) et à la surface des milieux aquatiques (Luo et al., 2012), dépendant de la nature et des caractéristiques du sol et des cultures. Ce processus peut se produire plusieurs jours voire même plusieurs mois après l'adsorption des pesticides sur le sol ou les végétaux (Scheyer et al., 2005). Ce phénomène implique une présence des pesticides dans l'atmosphère en dehors des périodes de traitements. Deux mois après son application, la métribuzine est encore détecté dans l'air dû à une post-volatilisation à partir du sol (White et al., 2006). Les flux de volatilisation sont élevés immédiatement après l'application du pesticide. Il a été mesuré un flux de volatilisation de la trifluraline à partir du

sol de $1900 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ juste après l'application qui décroît à $100 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en 24 h (Bedos et al., 2006). La volatilisation à partir des végétaux peut être encore plus importante que celle des sols (Bedos et al., 2002). D'après l'étude de Rüdél et al. (1997), le taux de volatilisation sur la surface d'haricots verts était de 50 à 70 % pour le méthyl-parathion, l'endosulfan, le fenpropimorphe, et le lindane. La trifluraline quant à elle était presque totalement volatilisée après 24 h.

Plusieurs modèles ont été élaborés afin de décrire la volatilisation des pesticides vers l'atmosphère. Certains modèles réalisent une estimation de la volatilisation à partir d'un sol nu tels que le modèle Volt'Air (Garcia et al., 2011; Bedos et al., 2009), PEARL (Leistra et Van Den Berg, 2007) et PEM (Scholtz et al., 2002a, 2002b) ou à partir de la plante tels que PEM, PEARL (Houbraken et al., 2015), Cemos-Plant (Trapp et Matthies, 1997) et SURFATM-Pesticides (Lichiheb et al., 2014). Par exemple, le flux de volatilisation du chlorothalonil sur du blé a été modélisé par SURFATM-Pesticides à $24,8 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pendant les premières heures après application (comparé à $23,6 \text{ ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ par mesure de profils aérodynamiques). Six jours après application, le flux de volatilisation cumulé est estimé à 19 g.ha^{-1} (comparé à $17,5 \text{ g.ha}^{-1}$ mesurés) (Lichiheb et al., 2014).

- par érosion éolienne et remise en suspension des pesticides dans l'atmosphère (Rampazzo-Todorovic et al., 2014; Temur et al., 2012). Sous l'action du vent, des particules du sol ou se trouvant à la surface des végétaux où les pesticides se sont adsorbés, vont être mises en suspension dans l'atmosphère. Si ces particules ont un diamètre suffisamment petit ($< 20 \mu\text{m}$), leur temps de résidence de l'ordre de la semaine leur permet de parcourir des centaines de kilomètres (Alfaro et al., 2004). La taille de ces particules peut varier au cours du temps et notamment décroître, par volatilisation du solvant diluant par exemple, ce qui peut entraîner leur transport sur de plus longues distances (Sauret et al., 2002). A noter qu'au moment du traitement des semences, des particules avec des pesticides adsorbés à leur surface peuvent être mises en suspension dans l'atmosphère par une abrasion de l'enveloppe des grains traités engendrée par l'utilisation de semoirs (Nuyttens et al., 2013).

L'introduction des pesticides dans l'atmosphère (détaillée ci-avant) est présentée Figure I.10 (encadré rouge) ainsi que leur devenir dans l'atmosphère.

Les pesticides dans l'atmosphère

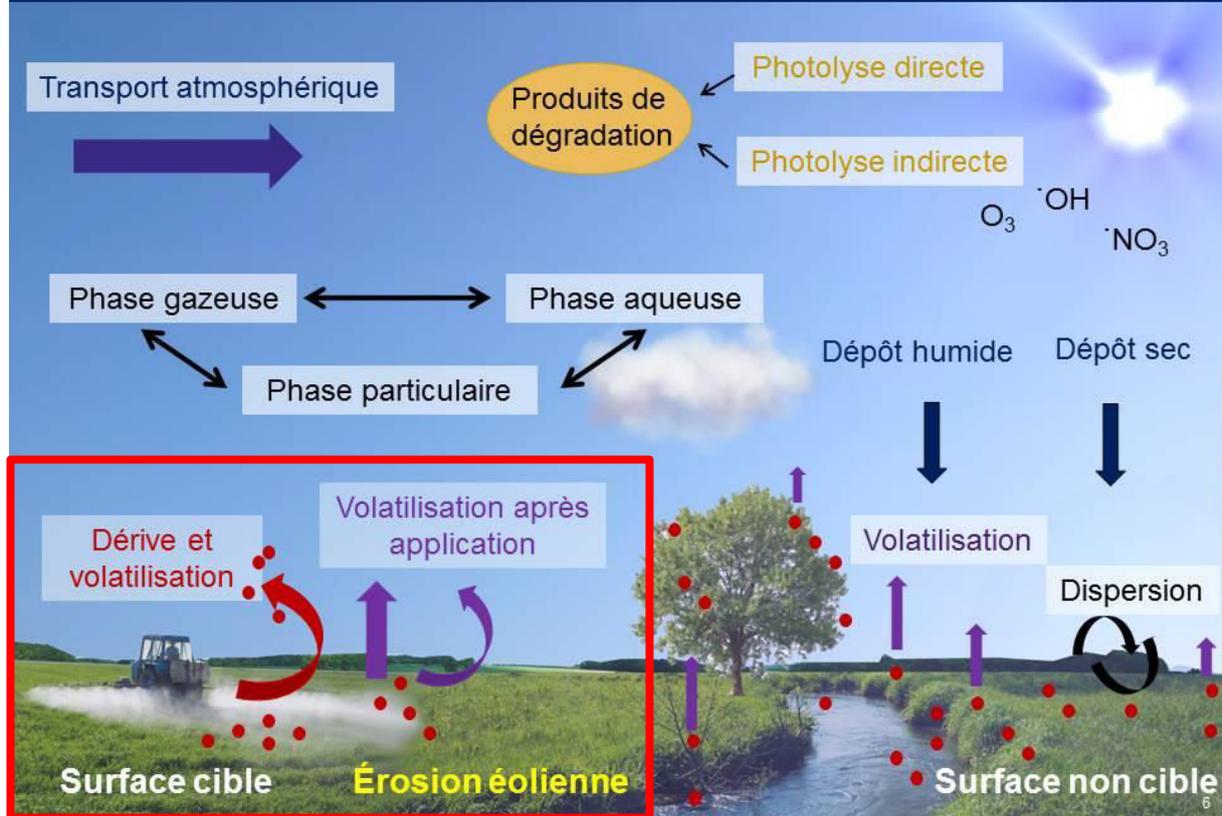


Figure I.10 : Schématisation du devenir des pesticides dans l'atmosphère

Une fois dans l'atmosphère, suivant leurs propriétés physico-chimiques (pression de vapeur, coefficient d'adsorption, solubilité, etc.) et les conditions atmosphériques (température, humidité relative, etc.), les pesticides se répartissent dans les différentes phases de l'atmosphère (Figure I.10), à des concentrations spatiales et temporelles variables.

Les différents processus régissant le devenir des pesticides dans le compartiment atmosphérique (Figure I.10) sont présentés plus en détail ci-après.

3) Devenir des pesticides dans l'atmosphère

3.1 Répartition dans l'atmosphère

Les pesticides ayant atteint l'atmosphère vont se répartir suivant les trois phases atmosphériques : gazeuse (Estellano et al., 2015; Becker et al., 2012; Schummer et al., 2010), particulaire (Coscollà et al., 2014, 2013; Sauret et al., 2008; Scheyer et al., 2008) et aqueuse (Majewski et al., 2014; Shunthirasingham et al., 2011; Malik et al., 2007; Scheyer et al., 2007). Les pesticides les plus volatils (en général avec une pression de vapeur supérieure à 2.10^{-4} Pa (Junge et al., 1977)) vont se retrouver préférentiellement dans la phase gazeuse. Les autres moins volatils (avec une pression de vapeur inférieure à 10^{-5} Pa (Unsworth et al., 1999)) se retrouveront principalement adsorbés à la surface des particules atmosphériques. Les particules les plus grosses vont se déposer aux alentours de la zone de traitement alors que les plus petites vont se maintenir en suspension dans l'atmosphère. Suivant la quantité de particules en suspension dans l'atmosphère, la répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire peut être modifiée (Sauret et al., 2002). Les concentrations en phase gazeuse et particulaire sont en général de l'ordre de quelques pg.m^{-3} à plusieurs ng.m^{-3} (Estellano et al., 2015; Coscollà et al., 2014, 2013; Hart et al., 2012; Schummer et al., 2010; Yusa et al., 2009). En région PACA, à Cavaillon, des concentrations allant jusqu'à 408 ng.m^{-3} ont été mesurées pour le chlorpyrifos-éthyl en 2012 (ORP PACA, 2012) et jusqu'à 45 ng.m^{-3} en 2013 (ORP PACA, rapport interne 2013). La répartition des pesticides dans la phase aqueuse quant à elle peut se faire directement par mise en suspension de gouttelettes lors de l'épandage des cultures. Les concentrations de pesticides dans les eaux de pluie sont généralement de l'ordre de quelques ng.L^{-1} mais peuvent atteindre plusieurs $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Majewski et al., 2014; Polkowska et al., 2009). Par exemple les concentrations d'alachlore ont atteint 5590 ng.L^{-1} en 2003 en France à Strasbourg (Scheyer et al., 2007). Dans les nuages et les brouillards, les concentrations en pesticides peuvent être plus élevées de quelques ng.L^{-1} (Shunthirasingham et al., 2011) à plusieurs dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Seiber et Woodrow, 2000; Schomburg et al., 1991; Glotfelty et al. 1990). Post-application, les pesticides en phase gazeuse peuvent se solubiliser dans les gouttelettes d'eau présentes dans l'atmosphère suivant la loi d'Henry. Une condensation d'eau autour d'une particule où les pesticides sont adsorbés peut aussi avoir lieu.

3.2 Transport

L'atmosphère est un important vecteur de dissémination des polluants. En effet, des pesticides ont été retrouvés dans des zones où il n'y a pas de traitements de cultures. Ils sont notamment retrouvés dans les régions arctiques, antarctiques, les lacs de montagnes, etc. (Jakobi et al., 2015; Ma et al., 2015; Zhang et al., 2013; Becker et al., 2012; Grimalt et al., 2004; Hung et al., 2002). Par exemple, des flux de dépôts d'organochlorés de 16 à 602 ng.m⁻².an⁻¹ ont été mesurés au niveau de trois sommets alpins (Jakobi et al., 2015). Ces observations indiquent donc un transport sur de longues distances de certains pesticides. Leur transport va dépendre de divers paramètres : les conditions météorologiques, les transformations physico-chimiques ainsi que les processus d'élimination. Suivant ces paramètres, les pesticides peuvent être transportés à une échelle locale, inférieure au kilomètre, pendant un temps de quelques minutes à une dizaine de minutes. Pendant ce laps de temps la dégradation des pesticides est négligeable. Les pesticides peuvent aussi être dispersés à une échelle régionale ou plus globale dépassant le millier de kilomètres, avec une persistance dans l'atmosphère allant de quelques heures à plusieurs jours ou plus. Pendant ce transport la dégradation des pesticides doit être prise en compte. Le transport de certains pesticides sur de longues distances et leur détection dans des zones éloignées de leur lieu d'émission impliquent donc une faible dégradation atmosphérique de ces pesticides en phase gazeuse et en phase particulaire.

Le phénomène appelé « l'effet sauterelle », introduit par Wania et Mackay (1996) et présenté Figure I.11, est un phénomène de dépôts et d'émissions successives qui permet d'expliquer la présence de certains pesticides volatils et semi-volatils dans des régions très éloignées du lieu d'épandage.

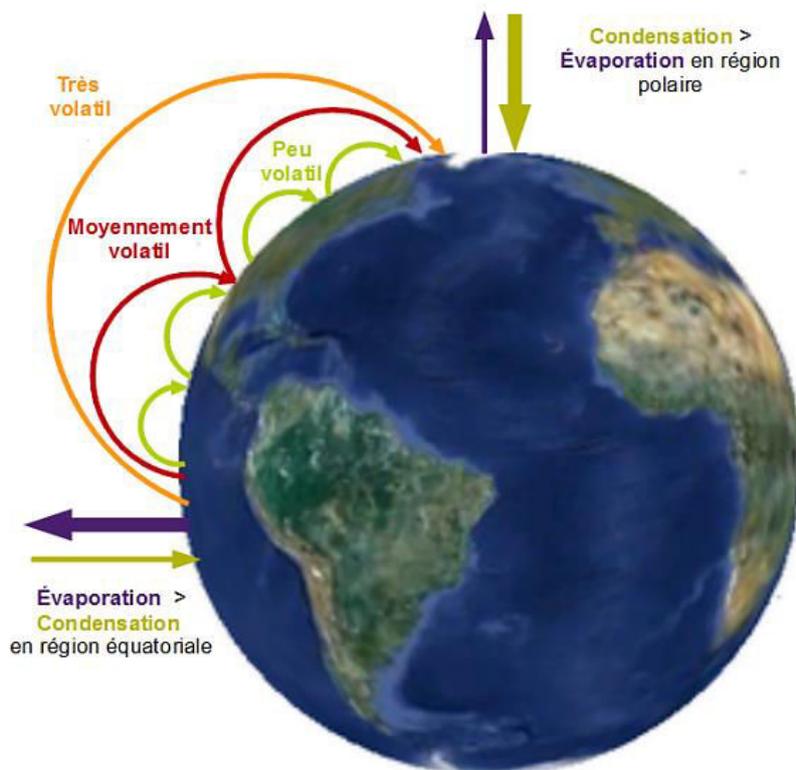


Figure I.11 : Phénomène d'« effet sauterelle »

En effet, ces pesticides peuvent passer de la phase particulaire à la phase gazeuse lorsque les températures sont suffisamment élevées puis s'adsorber à nouveau au moment d'une baisse de la température atmosphérique. Ainsi une fraction de certains pesticides émis dans les régions chaudes, du type équatoriales par exemple, va être dispersée dans la phase gazeuse par évaporation et va être transportée par les masses d'air atmosphériques. Ensuite par contact avec un air plus froid, les pesticides vont se condenser à nouveau en phase particulaire et se déposer sur les sols. Ce cycle peut être effectué plusieurs fois suivant les conditions de température et entrainer les pesticides dans des régions froides polaires. Là en raison des températures basses, ils vont se déposer sur le sol et rester dans ces zones.

Pendant leur transport dans l'atmosphère, certains pesticides peuvent subir des transformations photochimiques impactant leur temps de vie dans l'atmosphère et l'environnement en général.

3.3 Transformations atmosphériques

L'atmosphère est considéré comme un milieu oxydant. Les principales réactions chimiques s'y produisant sont initiées par les rayonnements solaires. Ces rayonnements induisent une photolyse directe de composés minoritaires présents dans l'atmosphère (dioxyde d'azote, ozone, formaldéhyde...) et forment des radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$, $\text{R}\cdot$, etc. (R représentant un groupement carboné)). Ces radicaux formés, en plus de la photolyse directe et de l'ozone gazeux, vont principalement participer à la dégradation des pesticides présents dans l'atmosphère. Ces dégradations peuvent amener la formation de produits de dégradation potentiellement plus toxiques que les pesticides initiaux. La réactivité dans l'atmosphère est détaillée dans la Partie II. Réactivité atmosphérique.

3.4 Dépôts

Les pesticides, quel que soit leur répartition dans les différentes phases de l'atmosphère, ne restent pas indéfiniment présents dans l'atmosphère. Ils vont être éliminés, en addition des transformations photochimiques, par deux processus de retombées atmosphériques :

- les dépôts humides provenant des précipitations (pluies, neiges, grêle, etc.). Des particules présentes dans l'atmosphère peuvent servir de noyaux de condensation aux gouttelettes de nuages. Les pesticides adsorbés sur ces particules vont pouvoir se dissoudre dans les gouttelettes. De même les pesticides en phase gazeuse peuvent se dissoudre dans les gouttelettes de nuages. Les pesticides en phase particulaire peuvent aussi se retrouver dans les dépôts humides lorsqu'une particule rentre en collision avec une goutte de nuage ou de pluie. Les gouttelettes des nuages vont ensuite précipiter au sol. Lors de leur retombée, les dépôts humides vont lessiver les basses couches de l'atmosphère et entraîner avec eux les pesticides présents (Percot, 2012).

- les dépôts secs qui correspondent aux dépôts de molécules à l'état gazeux ou adsorbées sur des aérosols atmosphériques. Les pesticides peuvent se déposer sur la végétation, les sols, les eaux de surface et les surfaces bâties. Les dépôts secs sont régis par des phénomènes de sédimentation, d'impacts et de diffusion (Percot, 2012).

Les différents dépôts vont ainsi participer à une dispersion des pesticides dans des zones éloignées du lieu d'émission et toucher tous les compartiments environnementaux : aquatiques, sols, végétaux. La vitesse des dépôts n'est pas facile à estimer du fait de divers

paramètres à prendre en compte (conditions météorologiques, propriétés des pesticides, taille des particules, etc.). Les dépôts secs et humides sont de l'ordre du $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$. Il est suggéré que les dépôts secs peuvent être plus importants que les dépôts humides. Par exemple le cymoxanil a un flux de dépôt humide et sec de 14,5 et 22,3 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ respectivement (Sauret et al., 2009). Messing et al. (2013) mesurent une proportion de dépôts secs entre 12 % et 51 % du dépôt total. Cependant, Cindoruk et al. (2014) montrent que les dépôts humides comptent pour 69 % du flux total de dépôts des organochlorés en Turquie.

II. Réactivité atmosphérique

1) Bases de la réactivité atmosphérique

L'atmosphère est un milieu oxydant qui est le siège de nombreuses réactions chimiques. La réactivité atmosphérique va donc participer à l'élimination des pesticides de l'atmosphère par des processus photochimiques et former de nouveaux composés en phase gazeuse et/ou en phase particulaire parfois plus toxiques que les pesticides précurseurs (Hainzl et al., 1998).

1.1 Photolyse directe

La grande majorité des réactions chimiques se produisant dans l'atmosphère sont initiées par le rayonnement solaire. Seulement une partie des rayonnements émis par le soleil atteint la troposphère, l'autre partie étant adsorbée par les autres couches de l'atmosphère. En général, l'atmosphère est transparente aux rayonnements dans le proche UV et le visible, dans la gamme de longueurs d'ondes comprise entre 290-800 nm. Ainsi les pesticides qui ont la capacité d'absorber une partie du rayonnement suffisamment énergétique dans ce domaine de longueurs d'onde sont susceptibles d'être photo-dissociés par photolyse directe. L'absorption d'une partie du rayonnement solaire par un pesticide permet un apport énergétique initiant des réactions en chaîne. Les composés susceptibles de présenter une photodissociation sont en général ceux possédant des hétéroatomes ou des insaturations (Atkinson et al., 1999). De plus, pour que la photolyse ait lieu, le spectre d'absorbance du pesticide doit présenter un recouvrement avec le spectre d'émission solaire. Le pesticide peut donc absorber un photon, ce qui va l'amener à un état électronique excité plus favorable à une transformation que l'état fondamental initial. Une fois excité, le pesticide peut se transformer par divers processus

mono-moléculaires ou bi-moléculaires tels que la photo-dissociation, le réarrangement, l'isomérisation, la substitution, l'addition ou encore la photo-sensibilisation.

La réaction de photolyse est une réaction de dissociation de premier ordre (Finalyson-Pitts et Pitts, 2000) qui possède une constante cinétique J (s^{-1}), appelée fréquence de photolyse. La réaction de photolyse est une réaction mono-moléculaire et est décrite selon l'Equation I.1 :



où $h\nu$ est le rayonnement absorbé dans une certaine gamme de longueurs d'onde et A^* la molécule A à l'état excité.

La fréquence de photolyse sur toutes les longueurs d'onde du rayonnement est définie suivant l'Equation I.2 :

$$J = \int \sigma_{(\lambda)} \times \phi_{(\lambda)} \times F_{(\lambda)} \quad (\text{Eq. I.2})$$

où $\sigma_{(\lambda)}$ est la section efficace d'absorption ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$), $\phi_{(\lambda)}$ est le rendement quantique de photolyse ($\text{molécule} \cdot \text{photon}^{-1}$) et $F_{(\lambda)}$ est le flux actinique solaire ($\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

La section efficace d'absorption $\sigma_{(\lambda)}$ décrit la capacité du pesticide à absorber le rayonnement à la longueur d'onde λ . Le rendement quantique de photolyse $\phi_{(\lambda)}$ décrit l'efficacité de la photo-dissociation et est défini comme le rapport entre le nombre de molécules transformées et le nombre de photons absorbés. Pour finir, le flux actinique solaire $F_{(\lambda)}$ décrit l'intensité de rayonnement disponible et qui peut être adsorbé par le pesticide.

En général, dans des conditions atmosphériques, la photolyse directe conduit à une photo-oxydation qui implique des réactions avec les molécules d'oxygène formant des produits de dégradation (Barbas et al., 1996; Debestani et al., 1995; Reyes et al., 2000).

1.2 Photolyse indirecte

L'élimination des pesticides de l'atmosphère se fait par l'intermédiaire du rayonnement solaire ainsi que de mécanismes radicalaires. Ces radicaux sont formés par la photolyse de composés minoritaires dans l'atmosphère (dioxydes d'azote, ozone, formaldéhyde, etc.). Les trois principaux oxydants de l'atmosphère impliqués dans la dégradation des pesticides sont formés par photolyse directe et sont les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et nitrates ($\text{NO}_3\cdot$), et l'ozone (Atkinson et Arey, 2003).

1.2.1 Ozone

L'ozone troposphérique provient essentiellement de réactions photochimiques, soit environ 90 %, et une petite partie provient du transport depuis la stratosphère (environ 10 %). Horowitz et al. (2003) estime la production photochimique d'ozone troposphérique de l'ordre de 5250 Tg.an⁻¹ à l'aide du modèle MOZART-2 à laquelle s'ajoute une contribution de l'ozone stratosphérique d'environ 350 Tg.an⁻¹.

L'ozone troposphérique est formé suivant l'Equation I.3 :



où COV sont les composés organiques volatils émis par des sources biogéniques et anthropiques, NO_x sont les oxydes d'azotes (NO et NO₂) émis principalement par des sources de combustion et AOS représentent les aérosols organiques secondaires.

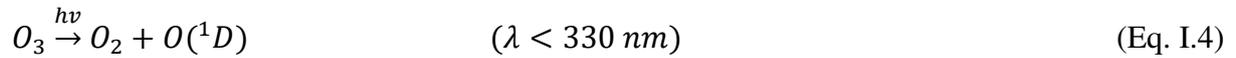
Les quantités d'ozone dans l'atmosphère sont maintenues par des réactions photochimiques entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (Vingarzan, 2004). Les concentrations moyennes d'ozone troposphérique au niveau des latitudes moyennes de l'Hémisphère Nord sont comprises entre 25 et 45 ppb (Vingarzan, 2004) mais peuvent atteindre 500 ppb dans des environnements très pollués et en périphérie de zones urbaines (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Selon Atkinson et al. (1999), seules les molécules possédant une insaturation peuvent réagir rapidement avec l'ozone gazeux. L'ozone est produit par photolyse, donc en journée, mais au vu de son temps de vie relativement long, de l'ordre de la semaine, il est considéré comme également présent la nuit.

1.2.2 Radicaux hydroxyles

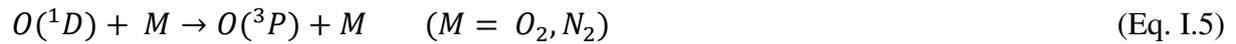
Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est un acteur primordial dans la chimie de l'atmosphère. Il est considéré comme le « détergent » de l'atmosphère pour son rôle oxydant qui contrôle le temps de vie et donc la concentration de nombreuses espèces chimiques dans l'atmosphère, comme les pesticides (Heard and Pilling, 2003). Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont formés par photolyse, donc principalement le jour. Ils ont une forte capacité oxydante ce qui implique qu'ils réagissent rapidement, avec un temps de vie compris entre 10 ms et 1 s dans les environnements pollués et propres respectivement (Schlosser et al., 2009). Du fait de leur réactivité et de leur court temps de vie atmosphérique, les radicaux $\cdot\text{OH}$ ont une concentration atmosphérique variable,

entre $2,7 \cdot 10^5$ molécule.cm⁻³ (Griffith et al., 2013) la nuit, jusqu'à $2 \cdot 10^7$ molécule.cm⁻³ la journée (Kleffmann et al., 2005; Ren et al., 2003).

L'ozone joue un rôle important dans la formation des radicaux ·OH par photolyse dans la troposphère dans une gamme de longueurs d'onde de 290 à 330 nm suivant l'Equation I.4 :



L'état excité $O(^1D)$ peut être désactivé de deux manières suivant les Equations I.5 et I.6:



L'Equation I.6 de la stabilisation de $O(^1D)$ par la vapeur d'eau permet la formation des radicaux ·OH, ce qui associe la formation des radicaux ·OH à la photolyse de l'ozone.

D'autres réactions sont responsables de la formation des radicaux ·OH tels que les radicaux hydroperoxydes $HO_2\cdot$, provenant de l'oxydation de composés organiques volatils (COV) ou encore de la photolyse d'aldéhydes, suivant les Equations I.7 et I.8 :



Dans des environnements pollués, la formation des radicaux ·OH peut aussi se faire par photolyse de l'acide nitreux (HONO) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000, 2003).

1.2.3 Radicaux nitrates

Les radicaux nitrates ($NO_3\cdot$) sont quant à eux principalement formés la nuit puisqu'ils sont très vite photolysés la journée à des longueurs d'onde inférieures à 670 nm. Ces radicaux proviennent de la réaction du dioxyde d'azote avec l'ozone après ozonolyse du monoxyde d'azote suivant les Equations I.9 et I.10 :



Les concentrations la nuit peuvent atteindre $5 \cdot 10^8$ molécule.cm⁻³ (Atkinson et al. 1999).

1.3 Temps de vie atmosphérique

La durée de vie atmosphérique d'un pesticide est importante à déterminer pour connaître sa stabilité chimique dans l'atmosphère. Elle va dépendre de la vitesse de dégradation du pesticide considéré vis-à-vis des différents oxydants présents dans l'atmosphère ainsi que de la photolyse directe. Le calcul du temps de vie des pesticides permet ainsi de déterminer leur persistance dans l'atmosphère.

Le temps de vie atmosphérique total τ_{total} d'un pesticide va dépendre de sa vitesse d'élimination dans l'atmosphère. L'élimination des pesticides de l'atmosphère se faisant par déposition et par des processus chimiques, le temps de vie atmosphérique total est défini suivant l'Equation I.11 :

$$\frac{1}{\tau_{total}} = \frac{1}{\tau_{déposition}} + \frac{1}{\tau_{chimique}} \quad (\text{Eq. I.11})$$

où $\tau_{déposition}$ et $\tau_{chimique}$ sont respectivement les temps de vie par rapport aux processus de déposition et de transformations chimiques.

Le temps de vie atmosphérique relatif aux processus chimiques est défini suivant l'Equation I.12 et tient compte de la photolyse directe et de la photolyse indirecte induite par les trois principaux oxydants atmosphériques :

$$\frac{1}{\tau_{chimique}} = \frac{1}{\tau_{hv}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}} \quad (\text{Eq. I.12})$$

où τ_{hv} correspond au temps de vie par rapport à la photolyse directe, τ_{OH} , τ_{O_3} et τ_{NO_3} sont respectivement les temps de vie des pesticides par rapport aux trois principaux oxydants atmosphériques, les radicaux $\cdot OH$, l'ozone et les radicaux $NO_3\cdot$ respectivement.

Le temps de vie relatif à la photolyse directe τ_{hv} (s) est inversement proportionnel à la fréquence de photolyse J (s^{-1}) et est défini suivant l'Equation I.13 :

$$\tau_{hv} = \frac{1}{J} \quad (\text{Eq. I.13})$$

Le temps de vie d'un pesticide vis-à-vis d'un des oxydants gazeux de l'atmosphère (ox) est dépendant de la constante cinétique de réaction k_{ox} ($cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$) du pesticide avec l'oxydant et de la concentration atmosphérique de l'oxydant en phase gazeuse $[ox_{(g)}]$ ($molécule.cm^{-3}$). Ce temps de vie est défini suivant l'Equation I.14 :

$$\tau_{ox} = \frac{1}{k_{ox} \times [ox_{(g)}]} \quad (\text{Eq. I.14})$$

Le temps de vie des pesticides est dépendant de la constante de vitesse de la réaction considérée et de la concentration en oxydants troposphériques.

Dans le but d'évaluer le devenir et la persistance des pesticides dans l'atmosphère, il est primordial de déterminer les constantes cinétiques ainsi que les temps de vie atmosphériques des pesticides. Les temps de vie atmosphériques des pesticides permettent d'améliorer les connaissances et de regrouper des informations sur leur distribution temporelle mais aussi spatiale dans l'atmosphère permettant a fortiori une meilleure connaissance des expositions de la population et de l'environnement et ainsi de pouvoir évaluer au mieux les impacts sanitaires et écologiques des pesticides.

Les pesticides se répartissant dans les trois phases atmosphériques (gazeuse, particulaire et aqueuse), la détermination d'un temps de vie global des pesticides dans l'atmosphère doit donc tenir compte de leur répartition dans les différentes phases.

2) Réactivité atmosphérique hétérogène

La réactivité atmosphérique hétérogène correspond à l'ensemble des processus chimiques impliqués à l'interface et dans la phase condensée (particules solides et liquides) au sein de l'atmosphère (Jacob et al., 2000). Elle peut jouer un rôle important dans les processus atmosphériques et comprend l'interaction de composés gazeux atmosphériques avec les aérosols, les nuages, les hydrométéores (pluie, neige, etc.), la surface de l'eau, ainsi que les transformations chimiques et photochimiques associées (Molina et al., 1996). Ainsi plusieurs interfaces existent dans l'atmosphère : gaz/particule, gaz/liquide et liquide/particule. Les interactions à ces interfaces vont être à l'origine de la formation et/ou du grossissement des aérosols et des gouttelettes nuageuses, de transformations chimiques dans les particules, d'une modification de la composition chimique de l'atmosphère, etc. (Georges et al., 2015)

Les pesticides couramment utilisés sont majoritairement semi-volatils et peu solubles dans l'eau. Ils s'adsorbent donc facilement sur des particules atmosphériques. La phase particulaire constitue donc un support d'adsorption aux pesticides faiblement volatils et doit être prise en compte. La phase particulaire est donc un support d'adsorption aux pesticides mais est aussi le

siège de réactions chimiques et photochimiques impliquant un puits ou une source de composés dans l'atmosphère (Usher et al., 2003).

Il existe peu d'études cinétiques réalisées notamment en phase particulaire et les données disponibles sont généralement estimées à l'aide de modèles réalisés sur une relation réactivité-structure. Les pesticides ayant pour la plupart des structures complexes, les estimations peuvent donc être en désaccord avec les mesures expérimentales et celles de terrain. La réactivité hétérogène ayant lieu sur les particules atmosphériques peut expliquer en partie ces différences d'observations (Usher et al., 2003). Il est donc primordial de comprendre les interactions gaz/particule et d'étudier la réactivité hétérogène des pesticides sur les particules atmosphériques.

2.1 Support de réactivité : particules atmosphériques

Les aérosols sont des particules de petites tailles solides et/ou liquides en suspension dans l'atmosphère. Ces particules atmosphériques sont des entités hétérogènes et complexes dans leur composition, leur forme, leur taille, leur origine ainsi que leur variabilité temporelle et spatiale. Ces particules ont donc des compositions chimiques et des propriétés physiques variées, qui vont évoluer en permanence par un vieillissement des particules pendant leur transport (Pöschl et al., 2007). Les particules atmosphériques peuvent être transportées sur de longues distances suivant leur taille et les conditions météorologiques (Engelstaedter et al., 2006; McKendry et al., 2001). Elles peuvent rentrer en interaction avec les composés gazeux organiques et inorganiques ainsi qu'avec les aérosols présents dans l'atmosphère.

Les particules atmosphériques sont généralement considérées comme sphériques. Leur taille peut varier de moins de 0,01 à 50 μm de diamètre. Deux types d'aérosols peuvent être distingués suivant leur origine : les aérosols primaires, émis directement dans l'atmosphère par des sources précises et les aérosols secondaires, formés in-situ dans l'atmosphère par transformation chimique des aérosols primaires ou par condensation de molécules gazeuses.

Les aérosols primaires peuvent être d'origine naturelle et représentent environ 90 % de la masse des aérosols au niveau global (Delmas et al., 2005). Ils proviennent des émissions terrigènes, des embruns marins ou encore du volcanisme et ont un diamètre généralement de l'ordre du micromètre. Les aérosols primaires peuvent aussi être d'origine anthropique par des

sources de combustion, soit environ 10 %. Ces aérosols primaires anthropiques ont une taille généralement inférieure au micromètre.

Parmi les sources primaires naturelles d'aérosols, deux sources contribuent principalement aux émissions annuelles : les poussières minérales (Zender et al., 2004) et les sels de mer (Gong et al., 2002). Les océans et les déserts secs induisent les émissions naturelles les plus abondantes en masse d'aérosols primaires. Les particules marines proviennent du pétillage marin et du phytoplancton et se composent essentiellement de sels et de sulfates. Les poussières minérales sont quant à elles des particules provenant de l'érosion mécanique des sols par friction sous l'action de forts vents (Sahara, déserts d'Asie, etc.). Chaque année, une quantité estimée entre 1500 Tg et 2000 Tg sont émises dans l'atmosphère à partir du sol des régions arides, ce qui contribue significativement à la masse des aérosols atmosphériques (Huneeus et al., 2011; Tegen et Lacis, 1996). Ces poussières peuvent être transportées sur des milliers de kilomètres (Figure I.12).



Figure I.12 : Photographie de poussières minérales provenant du Sahara et traversant l'océan Atlantique (NASA/Jeff Schmaltz, MODIS Rapid Response Team, NASA-Goddard Space Flight Center).

Par exemple des poussières provenant du Sahara sont retrouvées en Amérique du Sud, au Nord de l'Europe et au Moyen-Orient (Alpert et Ganor, 2001; Formenti et al., 2001; Franzén et al., 1995).

L'activité humaine peut aussi produire des poussières minérales telles que l'agriculture et le pâturage qui peuvent contribuer de 20 à 50 % des poussières minérales naturelles atmosphériques (Sokolik et Toon, 1996). Elles ont une composition similaire au sol d'où elles proviennent (Goudie et Middleton, 2001) et un diamètre relativement grands de l'ordre du micromètre à la centaine de micromètre (Finlayson-Pitts et Pitts 1986; Afeti et Resch, 2000). La croûte terrestre continentale est dominée par les oxydes de silicium et d'aluminium (Carrico et al., 2003; Sobanska et al., 2003). La composition élémentaire de poussières minérales collectées dans différentes régions est présentée Figure I.13 (Gomes et Gillette, 1993).

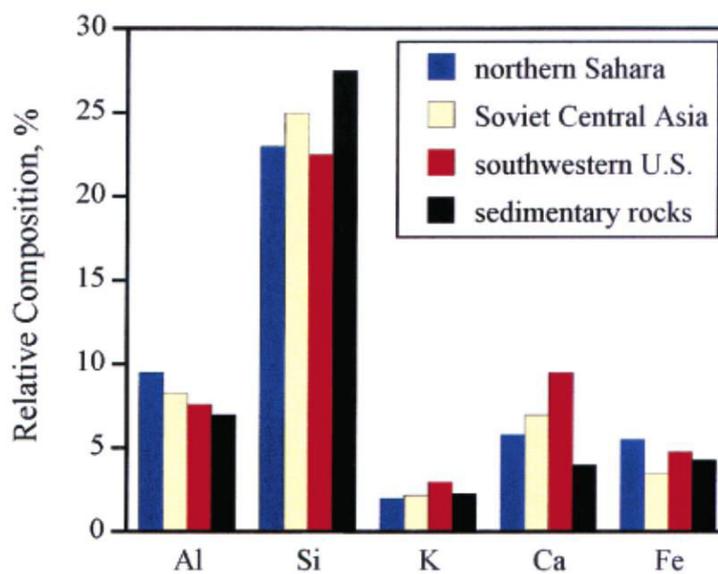


Figure I.13 : Composition élémentaire relative moyenne de poussières minérales collectées dans différentes régions d'étude et comparée avec la distribution moyenne de roches sédimentaires (Gomes et Gillette, 1993)

Les poussières minérales sont composées majoritairement de silice (environ 60 %). La silice est en composition plus importante que l'alumine avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les particules minérales d'origine continentales entre 2,5 et 3,5 (Putaud et al., 2004). A titre d'exemple 48 % des poussières minérales en Chine sont constituées de silice ainsi que 80 % des poussières provenant du Sahara (Michel et al., 2002).

La nature chimique des poussières minérales peut être modifiée par des processus d'érosion et de vieillissement, comme l'exposition à des composés organiques et inorganiques ou à différentes quantités de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Pendant leur transport, ces particules peuvent se charger en composés chimiques à leur surface suivant la présence de ces composés dans les différentes régions traversées. Il a été observé que les composés organiques sont

souvent associés à des particules minérales (Buseck et Pósfai, 1999; Zappoli et al., 1999; Murphy et al., 1998) et fournissent des surfaces pour des réactions de chimie hétérogène (Dentener et al., 1996). Ainsi une partie des pesticides épandus sur des sols agricoles peuvent potentiellement s'adsorber à la surface de ces poussières minérales. Coscollà et al. (2013) ont observé que la plupart des pesticides s'accumulent sur des particules de fines tailles (0,1 à 1 μm) comme le cyprodinil, la pendiméthaline, le fenpropimorphe, le fenpropidine et la spiroxamine. D'autres pesticides comme l'acétochlore et le méthalochlore se répartissent sur les particules de taille entre 0,03-0,1 et 1-10 μm . Les concentrations détectées sur les particules sont comprises entre 0,163 et 1,779 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Toutefois ces particules peuvent être un puits pour différents composés chimiques atmosphériques aussi bien qu'une source.

Du fait de la présence avérée de pesticides sur les particules atmosphériques, il est important de s'intéresser aux processus de transformations dont elles sont le siège. Pour cela, les mécanismes élémentaires de chimie hétérogène doivent être pris en compte pour une meilleure description des processus physico-chimiques atmosphériques.

2.2 Modèles

Les molécules gazeuses présentes dans l'atmosphère peuvent s'adsorber à la surface de particules atmosphériques. L'interface gaz/solide joue donc un rôle important en milieu hétérogène et implique de prendre en considération les phénomènes de sorption. L'adsorption à la surface des aérosols peut se faire par deux types de mécanismes : la physisorption et la chimisorption (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

La physisorption est un phénomène d'adsorption de surface réversible impliquant des liaisons de type Van der Waals de faible énergie. La physisorption permet une adsorption rapide, sans modification de la molécule adsorbée et sous la forme d'une monocouche et de multicouches. Par opposition, la chimisorption met en jeu des liaisons covalentes entre la surface et la molécule adsorbée, d'énergie plus importante que pour la physisorption. Ce phénomène est donc en général irréversible.

La réactivité hétérogène peut être décrite à l'aide de différents modèles, dont le plus utilisé est le modèle d'adsorption de Langmuir.

2.2.1 Réaction mono-moléculaire

La première étape est l'adsorption mono-moléculaire d'un composé à la surface d'un solide, dépendante de la disponibilité des sites d'adsorption à la surface du solide. L'isotherme de Langmuir permet de décrire de manière simplifiée la formation d'une monocouche uniforme et l'équilibre établie entre une molécule gazeuse et une surface solide. Cette théorie est la plus souvent utilisée dans ce cas de figure et repose sur plusieurs hypothèses (Seinfeld et Pandis, 1998) :

- la surface du solide est uniforme,
- tous les sites d'adsorption à la surface du solide sont équivalents et possèdent la même énergie d'adsorption,
- il n'y a aucune interaction horizontale entre les molécules adsorbées, ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante,
- l'adsorption est localisée : il n'y a qu'une seule molécule adsorbée par site d'adsorption.

Le mécanisme est décrit suivant la Figure I.14 (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986) :

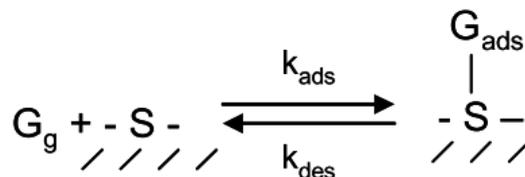


Figure I.14 : Mécanisme décrivant l'isotherme de Langmuir

où G_g est la molécule G en phase gazeuse, G_{ads} est la molécule G adsorbée sur la surface, S le site d'adsorption sur la surface et k_{ads} et k_{des} sont respectivement les constantes d'adsorption et de désorption.

La surface solide se compose de sites d'adsorption, dont une fraction θ est déjà occupée par des molécules adsorbées G. Il reste donc une fraction avec des sites d'adsorption toujours disponibles qui est $(1-\theta)$. La vitesse d'adsorption $v_{adsorption}$ de la molécule G est proportionnelle à sa concentration en phase gazeuse et à la fraction des sites d'adsorption libres comme l'indique l'Equation I.14 :

$$v_{adsorption} = k_{ads} \times (1 - \theta) \times [G_g] \quad (\text{Eq. I.14})$$

où $[G_g]$ est la concentration en molécules G présent dans la phase gazeuse.

Inversement, la vitesse de désorption $v_{désorption}$ est proportionnelle à la fraction de site occupés θ suivant l'Equation I.15 :

$$v_{désorption} = k_{des} \times \theta \quad (\text{Eq. I.15})$$

L'isotherme de Langmuir admet qu'à l'équilibre, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent, ce qui implique que les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. En notant $K = k_{ads}/k_{des}$ à une température donnée, l'isotherme de Langmuir est décrit suivant l'Equation I.16 :

$$\theta = \frac{K \times [G_g]}{1 + K \times [G_g]} \quad (\text{Eq. I.16})$$

L'isotherme de Langmuir peut aussi permettre l'estimation des cinétiques de réactions unimoléculaires à la surface du solide. Pour cette réaction la concentration de réactif à la surface du solide est proportionnelle à la fraction de sites occupés et la vitesse de réaction v_r est donnée suivant l'Equation I.17 :

$$v_r = k_r \times \theta \quad (\text{Eq. I.17})$$

avec k_r la constante de la réaction.

Ainsi par remplacement de θ avec l'Equation I.16, on obtient :

$$v_r = \frac{k_r \times K \times [G_g]}{1 + K \times [G_g]} \quad (\text{Eq. I.18})$$

Cependant dans l'atmosphère, une autre molécule appelée inhibiteur, différente de la molécule réactive déjà adsorbée sur la particule peut aussi s'adsorber sur la surface. Ainsi la surface disponible pour la réaction est réduite et la vitesse de réaction va donc être plus lente (Mogili et al., 2006; Finlayson-Pitts, 2003). La fraction de la surface libre θ_G pour le réactif G est donnée suivant l'Equation I.19,

$$\theta_G = \frac{K_G \times [G_g]}{1 + K_G \times [G_g] + K_I \times [I_g]} \quad (\text{Eq. I.19})$$

où K_G et K_I sont respectivement les constantes d'équilibre (c'est-à-dire le rapport des constantes d'adsorption et de désorption) de la molécule réactive G et de l'inhibiteur I, et $[G_g]$ et $[I_g]$ sont respectivement les concentrations en phase gazeuse des molécules G et I.

Bien sûr cette théorie reste une simplification et présente donc quelques limites. En effet, les surfaces des aérosols atmosphériques sont hétérogènes ce qui implique que les sites d'adsorption ne sont pas toujours énergétiquement similaires. De plus, une des hypothèses de cette théorie est l'absence d'interaction horizontale entre les molécules adsorbées, ce qui ne semble pas réaliste en conditions atmosphériques réelles. Pour finir, cette théorie se limite à une monocouche et néglige donc la possibilité d'une adsorption sur les molécules G déjà adsorbées. D'autres modèles existent tels que la théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller) qui envisage l'adsorption multicouches mais présente aussi ses propres limites (l'adsorption sur la première couche se fait selon l'isotherme de Langmuir, les sites d'adsorption sont homogènes, il n'y a pas d'interaction horizontale, etc.).

2.2.2 Réactions bi-moléculaires

Pour décrire les cinétiques des réactions hétérogènes bi-moléculaires, c'est-à-dire faisant intervenir deux molécules, deux mécanismes distincts peuvent être appliqués : les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood et de Langmuir-Rideal. Ces mécanismes peuvent être appliqués plus précisément dans notre cas à l'étude des cinétiques de dégradation des pesticides adsorbés sur une surface avec un oxydant atmosphérique. Les deux mécanismes peuvent être considérés suivant si l'une ou les deux molécules considérées (le pesticide et l'oxydant) s'adsorbent sur la surface.

- Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood se décompose en deux étapes. Tout d'abord, les deux molécules considérées présentes en phase gazeuse s'adsorbent à la surface de la particule (1) et sont en compétition pour les mêmes sites d'adsorption. Là, les molécules adsorbées adjacentes peuvent réagir ensemble (2). Les produits de dégradation en résultant sont formés en phase gazeuse (3). Ce mécanisme est représenté Figure I.15 :

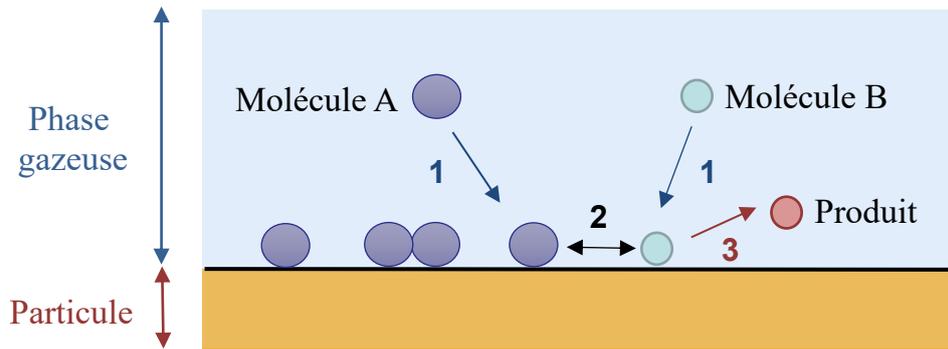
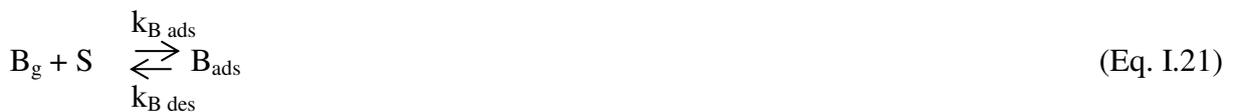


Figure I.15 : Schéma du mécanisme cinétique de Langmuir-Hinshelwood, avec (1) adsorption des molécules en phase gazeuse sur la particule, (2) réaction entre les molécules entre elles et (3) formation de produits de dégradation en phase gazeuse

Ainsi, les Equations I.20, I.21 et I.22 décrivent les réactions se produisant selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood :



où A_g et B_g correspondent aux molécules A et B en phase gazeuse, S représente le site d'adsorption, A_{ads} et B_{ads} correspondent aux molécules A et B adsorbés sur un site d'adsorption, $k_{A \text{ ads}}$ et $k_{B \text{ ads}}$ sont les constantes d'adsorption des molécules A et B, $k_{A \text{ des}}$ et $k_{B \text{ des}}$ sont les constantes de désorption de A et B et Produit_g représente les produits de dégradation formés en phase gazeuse par réaction entre A et B.

Dans le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, la vitesse de la réaction bi-moléculaire (Equation I.22) est proportionnelle aux fractions des sites d'adsorption occupés par les molécules adsorbées A et B soit respectivement θ_A et θ_B . Selon l'isotherme de Langmuir, si les molécules A et B sont rapidement adsorbées à la surface de la particule, la réaction chimique plus lente sera limitante (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). Ainsi pendant la réaction chimique entre les molécules adsorbées A et B, les équilibres d'adsorption sont atteints. Les vitesses d'adsorption et de désorption de A sont égales ainsi que celles de la molécule B.

De la même manière que l'isotherme de Langmuir, l'Equation I.23 peut être écrite :

$$k_{A\ ads} \times (1 - \theta_A - \theta_B) \times [A_g] = k_{A\ des} \times \theta_A \quad (\text{Eq. I.23})$$

avec $[A_g]$ la concentration en phase gazeuse de la molécule A.

La même équation peut être écrite pour la molécule B, Equation I.24 :

$$k_{B\ ads} \times (1 - \theta_A - \theta_B) \times [B_g] = k_{B\ des} \times \theta_B \quad (\text{Eq. I.24})$$

avec $[B_g]$ la concentration en phase gazeuse de la molécule B.

Les fractions des sites occupés par les molécules A et B peuvent donc s'écrire suivant les Equations I.25 et I.26 respectivement :

$$\theta_A = \frac{K_A \times [A_g]}{1 + K_A \times [A_g] + K_B \times [B_g]} \quad (\text{Eq. I.25})$$

$$\theta_B = \frac{K_B \times [B_g]}{1 + K_B \times [B_g] + K_A \times [A_g]} \quad (\text{Eq. I.26})$$

où les constantes d'équilibre de la molécule A et B sont respectivement

$$K_A = \frac{k_{A\ ads}}{k_{A\ des}} \quad \text{et} \quad K_B = \frac{k_{B\ ads}}{k_{B\ des}}.$$

La vitesse de réaction chimique entre les molécules A et B peut donc s'écrire suivant les Equations I.27 et I.28 (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986), avec k_{L-H} la constante de vitesse de la réaction chimique bi-moléculaire entre les molécules A et B adsorbées à la surface de la particule, modélisée par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood :

$$v = k_{L-H} \times \theta_A \times \theta_B \quad (\text{Eq. I.27})$$

$$v = \frac{k_{L-H} \times K_A \times K_B \times [A_g] \times [B_g]}{(1 + K_A \times [A_g] + K_B \times [B_g])^2} \quad (\text{Eq. I.28})$$

Dans ce cas de figure, on peut noter la compétition sur les sites d'adsorption qui peut avoir lieu entre les molécules A et B. Si une des deux molécules est mise en excès, elle peut saturer les sites d'adsorption sur la particule et empêcher l'adsorption de la deuxième molécule.

L'utilisation de ce mécanisme pour l'étude des cinétiques d'ozonolyse de réactions hétérogènes atmosphériques a été validée avec le benzo(a)pyrène adsorbé sur des particules de suie en présence d'humidité par Pöschl et al. (2001) et Kwamena et al. (2004) sur des aérosols organiques et des particules de sels. Par la suite, ce mécanisme a été de nombreuses fois utilisé pour l'étude des cinétiques d'ozonolyse des pesticides adsorbés sur différents

supports et suivant différentes conditions expérimentales (Bouya et al., 2015; El Masri et al., 2014; Al Rashidi et al., 2013, 2011; Pflieger et al., 2012, 2011, 2009; Segal-Rosenheimer et al., 2011; Segal-Rosenheimer et Dubowski, 2007).

- Mécanisme de Langmuir-Rideal (L-R)

Une variante du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood suppose l'adsorption d'un seul composé A sur la surface de la particule et est décrite par le mécanisme de Langmuir-Rideal.

Ce mécanisme est basé sur une collision directe entre la molécule A adsorbée à la surface de la particule (1) et la molécule B en phase gazeuse entraînant une réaction chimique entre les deux molécules (2). Les produits de cette réaction entre les molécules A et B sont formés en phase gazeuse (3). Ce mécanisme est représenté par la Figure I.16 :

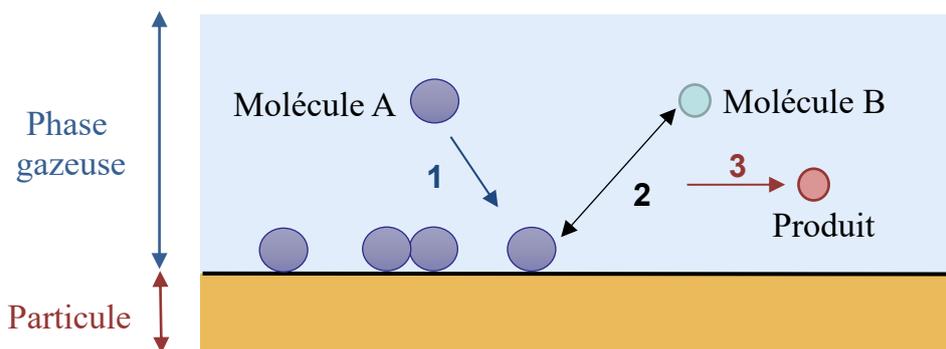


Figure I.16 : Schéma du mécanisme cinétique de Langmuir-Rideal, avec (1) adsorption des molécules A en phase gazeuse sur la particule, (2) réaction entre les molécules A adsorbées et les molécules B en phase gazeuse et (3) formation de produits de dégradation en phase gazeuse

La vitesse de la réaction chimique entre la molécule A adsorbée et la molécule B en phase gazeuse est donnée par l'Equation I.29 :

$$v = k_{L-R} \times [B_g] \times \theta_A \quad (\text{Eq. I.29})$$

où k_{L-R} est la constante de vitesse de la réaction chimique entre la molécule A adsorbée et la molécule B en phase gazeuse suivant le mécanisme de Langmuir-Rideal.

Bien sûr, des molécules B peuvent aussi s'adsorber à la surface de la particule et peuvent donc rentrer en compétition pour les sites d'adsorption avec les molécules A. Cependant, une fois adsorbées, il est considéré que les molécules B ne réagissent plus avec les molécules A.

La vitesse de la réaction bi-moléculaire entre les molécules A adsorbées et B en phase gazeuse est donnée par l'Equation I.30 suivant le mécanisme de Langmuir-Rideal :

$$v = \frac{k_{L-R} \times K_A \times [A_g] \times [B_g]}{1 + K_A \times [A_g] + K_B \times [B_g]} \quad (\text{Eq. I.30})$$

Dans ce cas de figure, pour des faibles concentrations de la molécule B en phase gazeuse, la vitesse de réaction va être limitée par la concentration en molécules B en phase gazeuse. Par contre lorsque les molécules B sont mises en excès, la vitesse de réaction va être contrôlée par la disponibilité des molécules A adsorbées sur les sites d'adsorption de la surface.

Le mécanisme de Langmuir-Rideal a été utilisé dans de nombreuses études sur l'ozonolyse et l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ de pesticides adsorbés sur différentes surface (Bouya et al., 2015; El Masri et al., 2014; Liu et al., 2014; Al Rashidi et al., 2014, 2013, 2011; Pflieger et al., 2013, 2012, 2011, 2009; Yang et al., 2012; Gan et al., 2010; Palm et al., 1999, 1997). Ces deux mécanismes (L-R et L-H) sont souvent utilisés conjointement car il est en général difficile de distinguer l'un ou l'autre des mécanismes.

Les deux mécanismes, comme tout modèle, présentent aussi des limites. En effet, ces deux théories restent des simplifications de phénomènes parfois complexes. Les surfaces des aérosols atmosphériques sont hétérogènes ce qui implique que les sites d'adsorption ne sont pas toujours énergétiquement similaires. De plus, ces deux théories considèrent des sites d'adsorption identiques et non modifiés pendant les réactions. L'adsorption d'une ou de deux molécules est considérée comme une monocouche et néglige donc la possibilité d'une adsorption multicouches ainsi que l'attraction potentielle des molécules déjà adsorbées. Les processus pouvant avoir lieu à l'intérieur de la particule (tels que le transport, les réactions, etc.) ne sont pas considérés. De plus, ces mécanismes ne prennent pas en compte les possibles phénomènes d'inhibition ou d'activation par d'autres composés adsorbés sur les particules. Cependant, ces deux mécanismes restent des modèles simplifiés et ne prennent pas en considération tous les processus de réactivité multiphasique mais permettent une approche et une comparaison des phénomènes complexes de réactivité hétérogènes sur des aérosols atmosphériques. Ces deux modèles sont applicables dans nos conditions d'étude et seront donc utilisés pour les cinétiques de dégradation des pesticides étudiés en présence d'oxydants.

2.3 Etudes cinétiques sur la réactivité atmosphérique hétérogène des pesticides

Les études concernant la réactivité hétérogène des pesticides dans l'atmosphère sont peu nombreuses, notamment celles déterminant des constantes cinétiques. Ces études de cinétiques en phase particulaire sont réalisées majoritairement vis-à-vis de l'ozone et des radicaux $\cdot\text{OH}$. Malgré le nombre limité d'études, les auteurs ont souvent opté pour des procédures expérimentales différentes que ce soit pour les conditions expérimentales (température, humidité relative, pression), la nature et le volume du réacteur, la nature du support d'adsorption et la méthode d'adsorption associée (liquide/solide ou gaz/solide), la méthode de production de l'oxydant ou encore les techniques analytiques mises en place. La littérature associée est répertoriée dans les Tableaux I.2 et I.3 respectivement pour l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$.

2.3.1 Supports d'adsorption

La première étape de toutes les études de réactivité hétérogène consiste à l'adsorption du pesticide considéré sur un support d'adsorption solide. Les supports d'adsorption répertoriés dans la littérature sont variés (Tableau I.2 et I.3). L'utilisation de silice (SiO_2) hydrophile ou hydrophobe est assez courante dans plusieurs études (Pflieger et al., 2013, 2012, 2011, 2009; Yang et al., 2012; Palm et al., 2011, 1999, 1998, 1997; Liu et al., 2005; Zetzsch, 1991). Mais d'autres supports sont aussi utilisés comme des plaques de quartz (Bouya et al., 2015; Al Rashidi et al., 2014, 2011; El Masri et al., 2014), des cristaux ZnSe ATR (Segal-Rosenheimer et al., 2011; Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007) et de l'acide azélaïque utilisé comme noyaux de nucléation pour la génération d'aérosols (Gan et al., 2010; Meng et al., 2010; Yang et al., 2010). La quasi-totalité des études utilisent une adsorption liquide/solide du pesticide à la surface du support d'adsorption, mais deux études réalisent une adsorption gaz/solide (Pflieger et al., 2013, 2009). La variété de ces supports d'adsorption rend difficile la comparaison des cinétiques hétérogènes car celles-ci peuvent être influencées par sa nature.

2.3.2 Réacteurs et conditions

Les réacteurs utilisés sont différents suivant les études ainsi que les conditions expérimentales appliquées (Tableau I.2 et I.3). L'étude en chambre de simulation atmosphérique reste répandue (Palm et al., 2011, 1999, 1998, 1997; Gan et al., 2010; Meng et al., 2010; Yang et al., 2010; Liu et al., 2005; Zetzsch, 1991) mais d'autres réacteurs de plus petits volumes sont aussi utilisés, tels qu'un réacteur photochimique cylindrique comportant des fenêtres en quartz (Bouya et al., 2015; Al Rashidi et al., 2014, 2011; El Masri et al., 2014), un ballon pyrex en rotation (Pflieger et al., 2012, 2011; Yang et al., 2012) ou encore un ATR-FTIR placé dans une chambre (Segal-Rosenheimer et al., 2011; Segal-Rosenheimer et Dubowski, 2007). La température dans le réacteur est assez similaire pour les différentes études, autour de 20-29 °C, excepté pour Liu et al. (2005) avec 7°C. L'humidité relative est en général < 5% ne reflétant pas vraiment les conditions atmosphériques. Il existe donc une grande variété de réacteurs mais aussi de conditions expérimentales utilisées lors des études cinétiques. La nature du réacteur peut influencer les cinétiques par le choix du matériau qui peut engendrer une perte d'oxydant ou de pesticide, une différence de rapport volume/surface, etc. La température est un paramètre primordial pour déterminer les constantes cinétiques. Elle se situe habituellement entre 20 et 25 °C mais peut varier suivant les études entre 7 °C et 29 °C, qui est un écart extrêmement important pour réaliser des comparaisons. L'humidité relative est aussi un paramètre important à prendre en compte, mais qui a été très peu étudié pour la réactivité hétérogène des pesticides. En effet, la non prise en compte de ce paramètre ainsi qu'une humidité relative très faible ne sont pas représentatifs de conditions atmosphériques réelles.

Tableau I.2 : Matériel et méthodes des différentes études portant sur les cinétiques d'ozonolyse des pesticides

Pesticides	Production d'ozone	Supports d'adsorption	Réacteurs	Conditions	Analyse	Références
Alachlore Terbuthylazine Trifluraline	Décharge électrique dans un flux d'O ₂	Particules de silice hydrophobe (adsorption gaz/solide)	Deux réacteurs à écoulement en pyrex placés en parallèle (500 mL)	25 °C 1% HR	GC-FID*	Pflieger et al., 2009
Trifluraline	Photolyse d'O ₂ avec une lampe à vapeur de mercure	Particules de silice hydrophobe (adsorption liquide/solide)	Ballon pyrex fixé à un évaporateur rotatif modifié (500 mL)	(26 ± 1) °C < 1% HR	HPLC-UV*	Pflieger et al., 2011
Isoproturon	Photolyse d'O ₂ avec une lampe à vapeur de mercure	Particules de silice hydrophobe (adsorption liquide/solide)	Ballon pyrex fixé à un évaporateur rotatif modifié (500 mL)	(26 ± 1) °C < 1% HR	HPLC-UV	Pflieger et al., 2012
Terbuthylazine	Photolyse d'O ₂ avec une lampe à vapeur de mercure	Particule de silice hydrophile (adsorption liquide/solide)	Chambre de simulation en verre (2400 L)	(27 ± 3) °C 42-50 % HR 1000 hPa	GC-FID	Palm et al., 1997
Pyrifénox	Photolyse d'O ₂ avec une lampe à vapeur de mercure	Particule de silice hydrophile (adsorption liquide/solide)	Chambre de simulation en verre (2400 L)	(26 ± 3) °C (51 ± 3) % HR	GC-FID	Palm et al., 1999
Pirimicarb Isopropalin	Photolyse d'un mélange d'O ₂ et d'Ar	Particules de silice hydrophobe (adsorption liquide/solide)	Ballon pyrex en rotation (250 mL)	20 °C 1 atm	GC-MS*	Yang et al., 2012
Chlorpyrifos-éthyl	Décharge électrique dans un flux d'O ₂	Plaques de quartz (adsorption liquide/solide)	Réacteur photochimique cylindrique d'1 m en pyrex équipé de fenêtres de quartz	(19 ± 1) °C	GC-MS	El Masri et al., 2014
Folpet (E)-diméthomorph (Z)-diméthomorph	Décharge électrique dans un flux d'O ₂	Plaques de quartz (adsorption liquide/solide)	Réacteur photochimique cylindrique d'1 m en pyrex équipé de fenêtres de quartz	(20 ± 2) °C 25 Torr	GC-MS	Al Rashidi et al., 2013
Bupirimate	Décharge électrique dans un flux d'O ₂	Plaques de quartz (adsorption liquide/solide)	Réacteur photochimique cylindrique d'1 m en pyrex équipé de fenêtres de quartz	(19 ± 1) °C	GC-MS	Bouya et al., 2015

Difénoconazole	Décharge électrique dans un flux d'O ₂	Plaques de quartz (adsorption liquide/solide)	Réacteur photochimique cylindrique d'1 m en pyrex équipé de fenêtres de quartz	29 °C	GC-MS	Al Rashidi et al., 2011
Cyperméthrine	Photolyse avec une lampe à vapeur de mercure d'un mélange O ₂ et H ₂	Cristal ZnSe* ATR (adsorption liquide/solide)	Cristal ZnSe ATR de 7,5 x 0,8 cm placé dans une chambre FTIR en acier inoxydable recouvert en cire d'hydrocarbure halogène	(25 ± 1) °C ~7 % HR ~80-90 % HR	ATR-FTIR* GC-MS HPLC-MS*	Segal-Rosenheimer et Dubowski, 2007
Cyperméthrine	Photolyse avec une lampe à vapeur de mercure d'un mélange O ₂ et H ₂	Cristal ZnSe ATR (adsorption liquide/solide)	Cristal ZnSe ATR de 7,5 x 0,8cm placé dans une chambre FTIR en acier inoxydable recouvert en cire d'hydrocarbure halogène	(25 ± 1) °C < 6 % HR	ATR-FTIR GC-MS	Segal-Rosenheimer et al., 2011
Malathion Chlorpyrifos	Décharge électrique dans un flux d'O ₂	Acide azélaïque (noyau de nucléation): génération d'aérosols par nucléation homogène	Chambre de réaction cylindrique en acier inoxydable avec un sac recouvert d'une couche mince de PVF (fluorure de polyvinyle) (200 L)	25 °C 5 % HR 1 atm	VUV-AMS (ToF)*	Meng et al., 2010
Pirimiphos-méthyl	Décharge électrique dans un flux d'O ₂	Acide azélaïque (noyau de nucléation): génération d'aérosols par nucléation homogène	Chambre de réaction cylindrique en acier inoxydable avec un sac recouvert d'une couche mince de PVF (fluorure de polyvinyle) (180 L)	(20 ± 2) °C 20 % HR 1 atm	VUV-AMS (ToF)	Yang et al., 2010
Vinclozoline	Décharge électrique dans un flux d'O ₂	Acide azélaïque (noyau de nucléation): génération d'aérosols par nucléation homogène	Chambre de réaction cylindrique en acier inoxydable avec un sac recouvert d'une couche mince de PVF (fluorure de polyvinyle) (180 L)	22-25 °C ~5% HR 1 atm	VUV-AMS (ToF)	Gan et al., 2010

*GC-FID chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, GC-MS chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, HPLC-MS chromatographie liquide à haute performance couplée à un spectromètre de masse, HPLC-UV chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur ultra-violet, ATR-FTIR spectroscopie infra-rouge par réflexion total atténuée, VUV-AMS-ToF spectromètre de masse de l'aérosol (en temps de vol) couplée à une ionisation par vide ultra-violet, ZnSe séléniure de zinc.

Tableau I.3 : Matériel et méthodes des différentes études portant sur les cinétiques d'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ des pesticides

Pesticide	Production des radicaux $\cdot\text{OH}$	Supports d'adsorption	Réacteurs	Conditions	Analyse	Références
Dicofol DDT ^a	Photo-dégradation du nitrite de méthyl par un simulateur solaire et production d' $\cdot\text{OH}$ « noirs » par réaction d'hydrazine et d'ozone	Particules de silice hydrophobe (-)	Chambre de simulation (1700 L)	7 °C	-	Liu et al., 2005
Terbuthylazine	Réaction : ozone et 2,3-diméthyl-2-butène	Particules de silice hydrophobe (adsorption gaz/solide)	Deux réacteurs à écoulement en pyrex placés en parallèle	25 °C 1% HR	GC-FID	Pflieger et al., 2013
Lindane	-	Particules de silice hydrophile	Chambre de simulation cylindrique en verre (2400 L)	25 °C	-	Zetzsch et al., 1991
Terbuthylazine	Photolyse du peroxyde d'hydrogène, ozone et dioxyde d'azote	Particules de silice hydrophile (adsorption liquide/solide)	Chambre de simulation en verre (2400 L)	(27 ± 3) °C	GC-FID	Palm et al., 1997
Bromoxynil Isoproturon Simazine	Photolyse du peroxyde d'hydrogène	Particules de silice hydrophile (adsorption liquide/solide)	Chambre de simulation en verre cylindrique (840 L)	(25 ± 3) °C 25-40 % HR Pression atmosphérique	HPLC-UV	Palm et al., 1998
Pyrifénox	$\cdot\text{OH}$ « noirs » : réaction hydrazine/ozone, acide peroxyntrique/NO Photolyse du peroxyde d'hydrogène, d'ozone, de dioxyde d'azote et de nitrite de méthyl	Particules de silice hydrophile (adsorption liquide/solide)	Chambre de simulation en verre (2400 L)	20 °C 50 % HR	GC-FID	Palm et al., 1999

Primisulfuron-méthyl	Photolyse du peroxyde d'hydrogène, d'ozone, de dioxyde d'azote et de nitrite de méthyl	Particules de silice hydrophile (adsorption liquide/solide)	Chambre de simulation en verre (2400 L)	25-28 °C 43-54 % HR	HPLC-UV	Palm et al., 2011
Difénoconazole	Photolyse d'acide nitreux (produit par H ₂ SO ₄ et NaNO ₂)	Surfaces de quartz inertes (adsorption liquide/solide)	Réacteur photochimique cylindrique d'1 m en pyrex équipé de fenêtres de quartz	(20 ± 2) °C	GC-MS	Al Rashidi et al., 2011
Folpet (E)-diméthomorph (Z)-diméthomorph	Photolyse d'acide nitreux (produit par H ₂ SO ₄ et NaNO ₂)	Surfaces de quartz inertes (adsorption liquide/solide)	Réacteur photochimique cylindrique d'1 m en pyrex équipé de fenêtres de quartz	(20 ± 2) °C	GC-MS	Al Rashidi et al., 2014
Chlorpyrifos	Photolyse d'acide nitreux (produit par H ₂ SO ₄ et NaNO ₂)	Surfaces de quartz inertes (adsorption liquide/solide)	Réacteur photochimique cylindrique d'1 m en pyrex équipé de fenêtres de quartz	(20 ± 2) °C	GC-MS	El Masri et al., 2014
Bupirimate	Photolyse d'acide nitreux (produit par H ₂ SO ₄ et NaNO ₂)	Surfaces de quartz inertes (adsorption liquide/solide)	Réacteur photochimique cylindrique d'1 m en pyrex équipé de fenêtres de quartz	(20 ± 2) °C	GC-MS	Bouya et al., 2015

^a dichlorodiphényltrichloroéthane

2.3.3 Génération de l'oxydant

Deux méthodes de génération d'ozone sont répertoriées dans la littérature : la décharge électrique dans un flux d'O₂ (Bouya et al., 2015; El Masri et al., 2014; Al Rashidi et al., 2013, 2011; Gan et al., 2010; Meng et al., 2010; Yang et al., 2010; Pflieger et al., 2009) et la photolyse de dioxygène seul avec une lampe à pression de mercure (Palm et al., 1999, 1997; Pflieger et al., 2012, 2011) ou en mélange avec H₂ (Segal-Rosenheimer et al., 2011; Segal-Rosenheimer et Dubowski, 2007) ou Ar (Yang et al., 2012).

La production de radicaux ·OH est plus variée que celle de l'ozone et se fait principalement par photolyse : du peroxyde d'hydrogène (Palm et al., 2011, 1999, 1998, 1997), d'acide nitreux (Bouya et al., 2015; El Masri et al., 2014; Al Rashidi et al., 2013, 2011), du nitrite de méthyl (Palm et al., 2011, 1999; Liu et al., 2005), d'un mélange de monoxyde d'azote et de peroxyde de nitrite (Palm et al., 1999) ou encore d'un mélange d'ozone et de dioxyde d'azote (Palm et al. 2011, 1999, 1997). Il peut aussi y avoir une production de radicaux ·OH dits « noirs » par réaction entre le 2,3-diméthyl-2-butène et l'ozone (Pflieger et al., 2013) ou par réaction entre l'ozone et l'hydrazine (Palm et al. 1999; Liu et al. 2005). Suivant la technique choisie, la mise en place peut être plus ou moins facile et influencer la stabilité de la génération.

Les gammes de concentrations obtenues vont de cas réalistes pour l'ozone entre 10 et 595 ppb par Palm et al. (1999, 1997) à des concentrations très élevées et non réalistes de conditions atmosphériques, entre 5 ppm (Pflieger et al., 2012, 2011, 2009) et 100 ppm (Segal-Rosenheimer et al., 2011). Il en est de même pour la génération des radicaux ·OH où la gamme de concentrations étudiée en radicaux ·OH varient entre 10⁵ molécules.cm⁻³ (Palm et al., 1999, 1998, 1997) et 10⁹ molécules.cm⁻³ (Liu et al., 2005).

Les constantes cinétiques et les temps de vie obtenus pour ces différentes études sur l'ozonolyse et l'oxydation par les radicaux ·OH seront présentés et discutés dans la partie III Résultats. Ces procédures expérimentales impliquent une difficulté de comparaison entre les différentes études, notamment la différence de support et les conditions expérimentales appliquées. Néanmoins, toutes ces études simulent des atmosphères qui permettent une évaluation du devenir des pesticides en phase particulaire.

Plusieurs études de photolyse de pesticides adsorbés sur une surface ont déjà été réalisées (Al Rashidi et al., 2011; Nishimura et al., 2011; Segal-Rosenheimer et al., 2010, 2008; Samsonov et al., 2007; Raikwar et Nag, 2006; Lackhoff et Niessner, 2002; Samsonov et Pokrovskii, 2001; Emmelin et al., 1998, 1993; Palm et al., 1997; Samsonov et

Makarov, 1996; Bossan et al., 1995; Chukwudebe et al., 1989). Mais très peu d'entre elles ont déterminées des constantes cinétiques de photolyse (Segal-Rosenheimer et al. 2010, 2008; Raikwar et Nag, 2006; Lackhoff et Niessner, 2002; Samsonov et Makarov, 1996). Quelques études utilisent un simulateur solaire (Lackhoff et Niessner, 2002) ou le soleil direct (Samsonov et Makarov, 1996). Mais en général des lampes sont utilisées pour effectuer des expériences à une ou plusieurs longueurs d'onde. L'utilisation de ces lampes induit des difficultés à approcher les conditions solaires réelles en terme de longueurs d'ondes et d'intensité. Seules des extrapolations sont alors possibles.

Il est important de garder à l'esprit que les radicaux $\text{NO}_3\cdot$ peuvent contribuer à la dégradation des pesticides sur les aérosols atmosphériques bien que jugés mineurs par rapport à la réactivité vis-à-vis de la photolyse, de l'ozone et des radicaux $\cdot\text{OH}$. Il existe en effet des études sur la réactivité hétérogène vis-à-vis des radicaux $\text{NO}_3\cdot$.

Depuis quelques années, des études sur les radicaux $\text{NO}_3\cdot$ se sont multipliées (Liu et al., 2015, 2014b, 2012, 2011; Sun et al., 2015; Li et al., 2014; Wang et al., 2013, 2012; Yang et al., 2011). Ces études montrent que la réactivité nocturne n'est pas négligeable et qu'il serait intéressant de poursuivre ces expériences.

Problématique de l'étude

L'essentiel des données disponibles dans la littérature sur la dégradation des pesticides, que ce soit d'un point de vue cinétique ou mécanistique, concerne la phase gazeuse. Pourtant la plupart des pesticides utilisés actuellement sont des composés semi-volatils. Ils se retrouvent donc adsorbés à la surface de particules atmosphériques.

Pour être homologué, un pesticide doit entre autre avoir un temps de demi-vie dans l'atmosphère inférieur à 2 jours. Les études en phase homogène ne sont donc plus suffisantes pour avoir une vision globale du devenir et du comportement des pesticides dans l'atmosphère car la prise en compte des cinétiques de dégradation en phase particulaire peuvent sans doute modifier l'estimation de leur temps de vie.

Comme décrit précédemment dans l'étude bibliographique, le devenir des pesticides est conditionné en partie par des processus de transformations photochimiques directes et indirectes (interactions avec les principaux oxydants de l'atmosphère). De nombreuses incertitudes demeurent sur ces processus notamment en phase particulaire impliquant probablement une réactivité plus lente. Les études sur la réactivité hétérogène dans l'atmosphère sont encore peu nombreuses par rapport à celles en phase gazeuse et doivent donc être compléer.

Le but de cette thèse est donc de contribuer à apporter des informations supplémentaires sur la réactivité hétérogène des pesticides dans l'atmosphère. Elle concerne plus particulièrement l'étude de la réactivité de 8 pesticides communément utilisés (cyprodinil, deltaméthrine, difénoconazole, fipronil, oxadiazon, pendiméthaline, perméthrine et tétraconazole), en phase particulaire vis-à-vis de la photolyse directe (lumière) et de la photolyse indirecte (ozone et radicaux $\cdot\text{OH}$), dans des conditions de température, d'humidité relative et de concentration maîtrisées.

Les objectifs sont de déterminer les temps de vie atmosphérique des 8 pesticides adsorbés à la surface de particules modèles et d'appréhender leur devenir en proposant des schémas réactionnels suite à l'identification de leurs produits de dégradation en phase particulaire et en phase gazeuse. L'ensemble des résultats cinétiques, en complément des données cinétiques en phase gazeuse déjà disponibles, permettront d'affiner les temps de vie atmosphérique pour une meilleure prise en compte lors de mise sur le marché notamment.

Références

- ACTA, Association de Coordination Technique Agricole, 2011. 47^e édition, Index phytosanitaire.
- AESA, Agence Européenne de Sécurité des Aliments, 2013. FAQ sur le potentiel de neurotoxicité développementale de l'acétamipride et de l'imidaclopride. <http://www.efsa.europa.eu/fr/faqs/developmentalneurotoxicitypotentialofacetamipridan dimidacl#8>, consulté en Août 2015.
- AESA, Agence Européenne de Sécurité des Aliments, 2013b. L'EFSA évalue les risques du fipronil pour les abeilles. <http://www.efsa.europa.eu/fr/press/news/130527>, consulté en Juillet 2012.
- Afeti, G.M., Resch, F.J., 2000. Physical characteristics of Saharan dust near the Gulf of Guinea. *Atmos. Environ.* 34, 1273–1279.
- Al Rashidi, M., El Mouden, O., Chakir, A., Roth, E., Salghi, R., 2011. The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 45, 5997–6003.
- Al Rashidi, M., Chakir, A., Roth, E., 2013. Heterogeneous ozonolysis of folpet and dimethomorph : A kinetic and mechanistic study. *J. Phys. Chem. A* 117, 2908–2915.
- Al Rashidi, M., Chakir, A., Roth, E., 2014. Heterogeneous oxidation of folpet and dimethomorph by OH radicals: A kinetic and mechanistic study. *Atmos. Environ.* 82, 164–171.
- Alfaro, S.C., Rajot, J.L., Nickling, W., 2004. Estimation of PM20 emissions by wind erosion: main sources of uncertainties. *Geomorphology* 59, 63–74.
- Alpert, P., Ganor, E., 2001. Sahara mineral dust measurements from TOM : Comparison to surface observations over the Middle East for the extreme dust storm, March 14-17, 1998. *J. Geophys. Res.* 106, 18275–18286.
- ARS, Agence Régionale de Santé Provence-Alpes-Côte-D'Azur, 2015. Arrêté préfectoral relatif aux modalités de mise en œuvre du plan anti-dissémination du chikungunya et de la dengue, Alpes de Haute-Provence. http://www.ars.paca.sante.fr/fileadmin/PACA/Site_Ars_Paca/Votre_Sante/Votre_Environnement/Moustique/APLAV15_04_ars_paca.pdf, consulté en octobre 2015.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.U., Seiber, J.N., De Voogt, P., 1999. Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water Air Soil Pollut.* 115, 219–243.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638.
- Avozani, A., Tonin, R.B., Reis, E.M., Camera, J., Ranzi, C., 2014. In vitro sensitivity of *Fusarium graminearum* isolates to fungicides. *Summa Phytopathol.* 40, 231–247.

- Barbas, J.T., Sigman, M.E., Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1776–1780.
- Becker, S., Halsall, C.J., Tych, W., Kallenborn, R., Schlabach, M., Manø, S., 2012. Changing sources and environmental factors reduce the rates of decline of organochlorine pesticides in the Arctic atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 4033–4044.
- Bedos, C., Cellier, P., Calbet, R., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2002. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie* 22, 21–33.
- Bedos, C., Rousseau-Djabri, M.F., Gabrielle, B., Flura, D., Durand, B., Barriuso, E., Cellier, P., 2006. Measurement of trifluralin volatilization in the field: Relation to soil residue and effect of soil incorporation. *Environ. Pollut.* 144, 958–966.
- Bedos, C., Générumont, S., Le Cadre, E., Garcia, L., Barriuso, E., Cellier, P., 2009. Modelling pesticide volatilization after soil application using the mechanistic model Volt’Air. *Atmos. Environ.* 43, 3630–3639.
- Bossan, D., Wortham, H., Masclet, P., 1995. Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols: I. Photodegradation in simulated atmosphere. *Chemosphere* 30, 21–29.
- Bottoni, P., Grenni, P., Lucentini, L., Caracciolo, A. B., 2013. Terbutylazine and other triazines in Italian water resources. *Microchem. J.* 107, 136–142.
- Bouya, H., Errami, M., Chakir, A., Roth, E., 2015. Kinetics of the heterogeneous photo oxidation of the pesticide bupirimate by OH-radicals and ozone under atmospheric conditions. *Chemosphere* 134, 301–306.
- Buratti, F.M., Leoni, C., Testai, E., 2007. The Human Metabolism of Organophosphorothionate Pesticides: Consequences for Toxicological Risk Assessment *F. J. fur Verbraucherschutz und Leb.* 2, 37–40.
- Buseck, P.R., Pósfai, M., 1999. Airborne minerals and related aerosol particles: effects on climate and the environment. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 3372–3379.
- Carrico, C.M., Bergin, M.H., Shrestha, A.B., Dibb, J.E., Gomes, L., Harris, J.M., 2003. The importance of carbon and mineral dust to seasonal aerosol properties in the Nepal Himalaya. *Atmos. Environ.* 37, 2811–2824.
- Carro, N., Cobas, J., García, I., Ignacio, M., Mouteira, A., 2014. Distribution and trend of organochlorine pesticides in galicia coast using mussels as bioindicator organisms. Possible relationship to biological parameters. *Chemosphere* 102, 37–47.
- Chen, Y., Zhu, H., Ozkan, H.E., Derksen, R.C., Krause, C.R., 2013. Spray Drift and Off-Target Loss Reductions with a Precision Air-Assisted Sprayer. *Trans. ASABE* 56, 1273–1281.
- Cherin, P., Voronska, E., Fraoucene, N., de Jaeger, C., 2012. Toxicité aiguë des pesticides chez l’homme. *Médecine & Longévité* 4, 68–74.

- Chiron, F., Chargé, R., Julliard, R., Jiguet, F., Muratet, A., 2014. Pesticide doses, landscape structure and their relative effects on farmland birds. *Agric. Ecosyst. Environ.* 185, 153–160.
- Choung, C.B., Hyne, R. V., Stevens, M.M., Hose, G.C., 2011. Toxicity of the insecticide terbufos, its oxidation metabolites, and the herbicide atrazine in binary mixtures to *Ceriodaphnia cf dubia*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 417–425.
- Chukwudebe, A., March, R.B., Othman, M., Fukuto, T.R., 1989. Formation of Trialkyl Phosphorothioate Esters from Organophosphorus Insecticides after Exposure to either Ultraviolet Light or Sunlight. *J. Agric. Food Chem.* 37, 539–545.
- Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y., 2014. The investigation of atmospheric deposition distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in Turkey. *Atmos. Environ.* 87, 207–217.
- Ciosi, M., Miller, N.J., Kim, K.S., Giordano, R., Estoup, A., Guillemaud, T., 2008. Invasion of Europe by the western corn rootworm, *Diabrotica virgifera virgifera*: Multiple transatlantic introductions with various reductions of genetic diversity. *Mol. Ecol.* 17, 3614–3627.
- Coleman, M.D., O’Neil, J.D., Woehrling, E.K., Ndunge, O.B.A., Hill, E.J., Menache, A., Reiss, C.J., 2012. A preliminary investigation into the impact of a pesticide combination on human neuronal and glial cell lines in vitro. *PLoS One* 7, 1–8.
- Corbel, V., Darriet, F., Chandre, F., Hougard, J.M., 2002. Insecticide mixtures for mosquito net impregnation against malaria vectors. *Parasite*, 9, 255–259.
- Coscollà, C., Yahyaoui, A., Colin, P., Robin, C., Martinon, L., Val, S., Baeza-Squiban, A., Mellouki, A., Yusà, V., 2013. Particle size distributions of currently used pesticides in a rural atmosphere of France. *Atmos. Environ.* 81, 32–38.
- Coscollà, C., Muñoz, A., Borrás, E., Vera, T., Ródenas, M., Yusà, V., 2014. Particle size distributions of currently used pesticides in ambient air of an agricultural Mediterranean area. *Atmos. Environ.* 95, 29–35.
- Creppy, E.E., 2002. Update of survey, regulation and toxic effects of mycotoxins in Europe. *Toxicol. Lett.* 127, 19–28.
- Cresswell, J.E., 2011. A meta-analysis of experiments testing the effects of a neonicotinoid insecticide (imidacloprid) on honey bees. *Ecotoxicology* 20, 149–157.
- Dai, P.L., Wang, Q., Sun, J.H., Liu, F., Wang, X., Wu, Y.Y., Zhou, T., 2010. Effects of sublethal concentrations of bifenthrin and deltamethrin on fecundity, growth, and development of the honeybee *Apis mellifera ligustica*. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 644–649.
- Dane, F., Dalgiç, O., 2005. The effects of fungicide benomyl (benlate) on growth and mitosis in onion (*Allium cepa* L.) root apical meristem. *Acta Biol. Hung.* 56, 119–128.

- De Brito Sá Stoppelli, I.M., Crestana, S., 2005. Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, São Paulo State, Brazil. *Environ. Int.* 31, 731–738.
- Debestani, R., Ellis, K.J., Sigman, M.E., 1995. Photodecomposition of anthracene on dry surfaces: products and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 86, 231–239.
- Delabays, N., Bohren, C., Mermillod, G., Baker, A., Vertenten, J., 2008. Lutte contre l'ambrosie (*Ambrosia artemisiifolia* L.): briser le cycle de la plante pour épuiser son stock semencier dans les sites infestés. *Rev. suisse d'Agriculture* 40, 191–198.
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.H., 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Edition Belin.
- Dentener, F.J., Carmichael, G.R., Zhang, Y., Lelieveld, J., Crutzen, P.J., 1996. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *J. Geophys. Res.* 101, 22869–22889.
- Directive 2004/28/CE du parlement européen et du conseil du 31 mars 2004 modifiant la directive 2001/82/CE instituant un code communautaire relatif aux médicaments vétérinaires, *Journal officiel de l'Union Européenne*. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:136:0058:0084:FR:PDF>, consulté en septembre 2015.
- Directive 2004/27/CE du parlement européen et du conseil du 31 mars 2004 modifiant la directive 2001/83/CE instituant un code communautaire relatif aux médicaments à usage humain, *Journal officiel de l'Union Européenne*. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:136:0034:0057:FR:PDF>, consulté en septembre 2015.
- Dively, G.P., Embrey, M.S., Kamel, A., Hawthorne, D.J., Pettis, J.S., 2015. Assessment of Chronic Sublethal Effects of Imidacloprid on Honey Bee Colony Health. *PLoS One* 10, 1–25.
- Duke, S.O., 2012. Why have no new herbicide modes of action appeared in recent years? *Pest Manag. Sci.* 68, 505–512.
- El Masri, A., Al Rashidi, M., Laversin, H., Chakir, A., Roth, E., 2014. A mechanistic and kinetic study of the heterogeneous degradation of chlorpyrifos and chlorpyrifos oxon under the influence of atmospheric oxidants: ozone and OH-radicals. *RSC Adv.* 4, 24786–24795.
- Elbaz, A., Clavel, J., Rathouz, P.J., Moisan, F., Galanaud, J.P., Delemotte, B., Alperovitch, A., Tzourio, C., 2009. Professional exposure to pesticides and Parkinson disease. *Ann. Neurol.* 66, 494–504.
- Emmelin, C., Guittonneau, S., Lamartine, R., Méallier, P., 1993. Photodegradation of pesticides on adsorbed phases Photodegradation of carbetamid. *Chemosphere* 27, 757–763.
- Emmelin, C., Knudsen, F., Guittonneau, S., Méallier, P., 1998. Choice of silica as standardized matrix for photodegradation studies of the pesticide phenmedipham on adsorbed phase. *Fresenius Envir. Bull.* 7, 673–680.

- Engelstaedter, S., Tegen, I., Washington, R., 2006. North African dust emissions and transport. *Earth-Science Rev.* 79, 73–100.
- Estellano, V.H., Pozo, K., Efstathiou, C., Pozo, K., Corsolini, S., Focardi, S., 2015. Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPs) in the Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers. *Environ. Pollut.* 205, 52–59.
- Eurostat, 2014. Base de données, Production agricole. <http://ec.europa.eu/eurostat/web/agriculture/data/database>, consulté en septembre 2015.
- Fairbanks, M.M., Hardy, G.E.S.J., McComb, J.A., 2002. Mitosis and meiosis in plants are affected by the fungicide phosphite. *Australasian Plant Pathology* 31, 281–289.
- Ferguson, J.C., O'Donnell, C.C., Chauhan, B.S., Adkins, S.W., Kruger, G.R., Wang, R., Urach Ferreira, P.H., Hewitt, A.J., 2015. Determining the uniformity and consistency of droplet size across spray drift reducing nozzles in a wind tunnel. *Crop Prot.* 76, 1–6.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N.Jr., 1986. *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. John Wiley and Sons, Canada.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N.Jr., 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*, Academic press, USA.
- Finlayson-Pitts, B. J., 2003. The tropospheric chemistry of sea salt: A molecular-level view of the chemistry of NaCl and NaBr. *Chem. Rev.*, 103, 4801–4822.
- Formenti, P., Andreae, M.O., Lange, L., Roberts, G., Cafmeyer, J., Rajta, I., Maenhaut, W., Holben, B.N., Artaxo, P., Lelieveld, J., 2001. Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) - Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998. *J. Geophys. Res.* 106, 14919–14934.
- Franzén, L.G., Hjelmroos, M., Kallberg, P., Rapp, A., Mattsson, J., Brorström-Lundén, E., 1995. The Saharan dust episode of south and central Europe, and northern Scandinavia, March 1991. *Weather* 313–318.
- Gan, J., Yang, B., Zhang, Y., Shu, X., Liu, C., Shu, J., 2010. Products and Kinetics of the heterogeneous reaction of suspended vinclozolin particles with ozone. *J. Phys. Chem. A* 114, 12231–12236.
- Garcia, L., Bedos, C., Générumont, S., Braud, I., Cellier, P., 2011. Assessing the ability of mechanistic volatilization models to simulate soil surface conditions. A study with the Volt'Air model. *Sci. Total Environ.* 409, 3980–3992.
- Gauvrit, C., Chauvel, B., 2010. Sensitivity of *Ambrosia artemisiifolia* to glufosinate and glyphosate at various developmental stages. *Weed Res.* 50, 503–510.
- George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D.J., Nizkorodov, S. A., 2015. Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chem. Rev.* 115, 4218–4258.

- Gis Sol, Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, 2011. Synthèse sur l'état des sols de France, 188. http://www.gissol.fr/rapports/synthese_BD.pdf, consulté en septembre 2015.
- Glotfelty, D.E., Majewski, M.S., Seiber, J.N., 1990. Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 24, 353–357.
- Gomes, L., Gillette, D. A., 1993. A comparison of characteristics of aerosol from dust storms in Central Asia with soil-derived dust from other regions. *Atmos. Environ. Part A. Gen. Top.* 27, 2539–2544.
- Gong, S.L., Barrie, L.A., Lazare, M., 2002. Canadian Aerosol Module (CAM): A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models 2. Global sea-salt aerosol and its budgets. *J. Geophys. Res. Atmos.* 107, 1–14.
- Goudie, A.S., Middleton, N.J., 2001. Saharan dust storms: Nature and consequences. *Earth-Science Rev.* 56, 179–204.
- Goulson, D., 2014. Ecology: Pesticides linked to bird declines. *Nature*, 511, 295–296.
- Griffith, S.M., Hansen, R.F., Dusanter, S., Stevens, P.S., Alaghmand, M., Bertman, S.B., Carroll, M.A., Erickson, M., Galloway, M., Grossberg, N., Hottle, J., Hou, J., Jobson, B.T., Kammrath, A., Keutsch, F.N., Lefer, B.L., Mielke, L.H., O'Brien, A., Shepson, P.B., Thurlow, M., Wallace, W., Zhang, N., Zhou, X.L., 2013. OH and HO₂ radical chemistry during PROPHET 2008 and CABINEX 2009 - Part 1: Measurements and model comparison. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 5403–5423.
- Grimalt, J.O., Van Drooge, B.L., Ribes, A., Vilanova, R.M., Fernandez, P., Appleby, P., 2004. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere* 54, 1549–1561.
- Hainzl, D., Cole, L.M., Casida, J.E., 1998. Mechanisms for selective toxicity of fipronil insecticide and its sulfone metabolite and desulfinyl photoproduct. *Chem. Res. Toxicol.* 11, 1529–1535.
- Hart, E., Coscollà, C., Pastor, A., Yusà, V., 2012. GC–MS characterization of contemporary pesticides in PM10 of Valencia Region, Spain. *Atmos. Environ.* 62, 118–129.
- Hass, U., Boberg, J., Christiansen, S., Jacobsen, P.R., Vinggaard, A.M., Taxvig, C., Poulsen, M.E., Herrmann, S.S., Jensen, B.H., Petersen, A., Clemmensen, L.H., Axelstad, M., 2012. Adverse effects on sexual development in rat offspring after low dose exposure to a mixture of endocrine disrupting pesticides. *Reprod. Toxicol.* 34, 261–274.
- Heard, D.E., Pilling, M.J., 2003. Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chem. Rev.* 103, 5163–5198.
- Herrero-Hernández, E., Andrades, M.S., Álvarez-Martín, A., Pose-Juan, E., Rodríguez-Cruz, M.S., Sánchez-Martín, M.J., 2013. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *J. Hydrol.* 486, 234–245.

- Hilz, E., Vermeer, A.W.P., 2013. Spray drift review: The extent to which a formulation can contribute to spray drift reduction. *Crop Prot.* 44, 75–83.
- Holterman, H., Van de Zande, J., Porskamp, H.A.J., Huijsmans, J., 1997. Modelling spray drift from boom sprayers. *Comput. Electron. Agric.* 19, 1–22.
- Horowitz, L.W., Walters, S., Mauzerall, D.L., Emmons, L.K., Rasch, P.J., Granier, C., Tie, X., Lamarque, J.-F., Schultz, M.G., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Brasseur, G.P., 2003. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2. *J. Geophys. Res.* 108, 1–18.
- Houbraken, M., Van Den Berg, F., Butler Ellis, C.M., Dekeyser, D., Nuyttens, D., De Schampheleire, M., Spanoghe, P., 2015 accepted. Volatilisation of pesticides under field conditions: inverse modelling and pesticide fate models. *Pest Management Science*.
- Huneus, N., Schulz, M., Balkanski, Y., Griesfeller, J., Prospero, J., Kinne, S., Bauer, S., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Grini, A., Horowitz, L., Koch, D., Krol, M. C., Landing, W., Liu, X., Mahowald, N., Miller, R., Morcrette, J.-J., Myhre, G., Penner, J., Perlwitz, J., Stier, P., Takemura, T., and Zender, C. S., 2011. Global dust model intercomparison in AeroCom phase I. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7781–7816.
- Hung, H., Halsall, C.J., Blanchard, P., Li, H.H., Fellin, P., Stern, G., Rosenberg, B., 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 36, 862–868.
- Hussein, H.S., Brasel, J.M., 2001. Review: Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology* 167, 101–134.
- Inserm, Institut national de la santé et de la recherche médical, 2013. Expertise collective, synthèse et recommandations. *Pesticides : effets sur la santé*.
- InVS, Institut de veille sanitaire, 2013. Fréry, N., Guldner, L., Saoudi, A., Garnier, R., Zeghnoun, A., Bidondo, M.L. Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement. Tome 2 - Polychlorobiphényles (PCB-NDL) et pesticides, 178.
- Jacob, D.J., 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* 34, 2131–2159.
- Jakobi, G., Kirchner, M., Henkelmann, B., Körner, W., Offenthaler, I., Moche, W., Weiss, P., Schaub, M., Schramm, K.-W., 2015. Atmospheric bulk deposition measurements of organochlorine pesticides at three alpine summits. *Atmos. Environ.* 101, 158–165.
- Jamal, F., Haque, Q.S., Singh, S., Rastogi, S.K., 2015 accepted. The influence of organophosphate and carbamate on sperm chromatin and reproductive hormones among pesticide sprayers. *Toxicol. Ind. Heal.*
- James, R.R., Xu, J., 2012. Mechanisms by which pesticides affect insect immunity. *J. Invertebr. Pathol.* 109, 175–182.

- Jayed, M., Benbrahim, S., Bakkas, S., Ramdani, M., Flower, R., 2015. Accumulation of Organochlorines in the European Clam (*Ruditapes decussatus*) and Sediment of the Oualidia Lagoon (Morocco). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 94, 614–621.
- 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.
- Kleffmann, J., Gavriloaiei, T., Hofzumahaus, A., Holland, F., Koppmann, R., Rupp, L., Schlosser, E., Siese, M., Wahner, A., 2005. Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest. *Geophys. Res. Lett.* 32, L05818.
- Köck, M., Farré, M., Martínez, E., Gajda-Schranz, K., Ginebreda, A., Navarro, A., Alda, M.L. De, Barceló, D., 2010. Integrated ecotoxicological and chemical approach for the assessment of pesticide pollution in the Ebro River delta (Spain). *J. Hydrol.* 383, 73–82.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Barceló, D., 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Sci. Total Environ.* 458-460, 466–476.
- Krysan, J. L., Miller, T.A., (eds) 1986. *Methods for the study of Diabrotica*. Springer Verlag, New York, 260.
- Kwamena, N.-O.A., Thornton, J.A., Abbatt, J.P.D., 2004. Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *J. Phys. Chem. A* 108, 11626–11634.
- Lackhoff, M., Niessner, R., 2002. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5342–5347.
- Lamers, M., Anyusheva, M., La, N., Nguyen, V.V., Streck, T., 2011. Pesticide Pollution in Surface- and Groundwater by Paddy Rice Cultivation: A Case Study from Northern Vietnam. *Clean - Soil, Air, Water* 39, 356–361.
- Lari, S.Z., Khan, N.A, Gandhi, K.N., Meshram, T.S., Thacker, N.P., 2014. Comparison of pesticide residues in surface water and ground water of agriculture intensive areas. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 12, 1–7.
- Lebeau, F., Verstraete, A., Stainier, C., Destain, M.-F., 2011. RTDrift: A real time model for estimating spray drift from ground applications. *Comput. Electron. Agric.* 77, 161–174.
- Leistra, M., Van Den Berg, F., 2007. Volatilization of parathion and chlorothalonil from a potato crop simulated by the PEARL model. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2243–2248.

- Li, N., Zhang, P., Yang, B., Shu, J., Wang, Y., Sun, W., 2014. Heterogeneous reaction of particulate chlorpyrifos with NO₃ radicals: Products, pathways, and kinetics. *Chem. Phys. Lett.* 610-611, 70–75.
- Li, Q., Wang, X., Song, J., Sui, H., Huang, L., Li, L., 2012. Seasonal and diurnal variation in concentrations of gaseous and particulate phase endosulfan. *Atmos. Environ.* 61, 620–626.
- Liess, M., Von Der Ohe, P.C., 2005. Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 954–965.
- Lichiheb, N., Personne, E., Bedos, C., Barriuso, E., 2014. Adaptation of a resistive model to pesticide volatilization from plants at the field scale: Comparison with a dataset. *Atmos. Environ.* 83, 260–268.
- Lin, K., Haver, D., Oki, L., Gan, J., 2009. Persistence and sorption of fipronil degradates in urban stream sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1462–1468.
- Liu, Q., Krüger, H., Zetzsch, C., 2005. Degradation study of the aerosol-borne insecticides Dicofol and DDT in an aerosol smog chamber facility by OH radicals in relation to the POPs convention. *Geophys. Res. Abstr.* 7, 05760.
- Liu, C., Gan, J., Zhang, Y., Liang, M., Shu, X., Shu, J., Yang, B., 2011. Heterogeneous reaction of suspended phosmet particles with NO₃ radicals. *J. Phys. Chem. A* 115, 10744–10748.
- Liu, C., Yang, B., Gan, J., Zhang, Y., Liang, M., Shu, X., Shu, J., 2012. Heterogeneous reactions of suspended parathion, malathion, and fenthion particles with NO₃ radicals. *Chemosphere* 87, 470–476.
- Liu, Y., Liggió, J., Harner, T., Jantunen, L., Shoeib, M., Li, S.M., 2014. Heterogeneous OH initiated oxidation: A possible explanation for the persistence of organophosphate flame retardants in air. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1041–1048.
- Liu, C.-G., Shu, J.-N., Yang, B., Zhang, P., 2014b. Products and kinetics of the heterogeneous reaction of particulate ametryn with NO₃ radicals. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16, 2686–2691.
- Liu, C., Yang, B., Zeng, C., 2015. Kinetic studies of heterogeneous reactions of particulate phosmet and parathion with NO₃ radicals. *Chemosphere* 119, 1276–1280.
- Lu, M., Du, J., Zhou, P., Chen, H., Lu, C., Zhang, Q., 2015. Endocrine disrupting potential of fipronil and its metabolite in reporter gene assays. *Chemosphere* 120, 246–251.
- Luo, Y., Spurlock, F., Gill, S., Goh, K.S., 2012. Modeling complexity in simulating pesticide fate in a rice paddy. *Water Res.* 46, 6300–6308.
- Ma, Y., Xie, Z., Halsall, C., Möller, A., Yang, H., Zhong, G., Cai, M., Ebinghaus, R., 2015. The spatial distribution of organochlorine pesticides and halogenated flame retardants in

- the surface sediments of an Arctic fjord: The influence of ocean currents vs. glacial runoff. *Chemosphere* 119, 953–960.
- Majewski, M.S., Coupe, R.H., Foreman, W.T., Capel, P.D., 2014. Pesticides in Mississippi air and rain: A comparison between 1995 and 2007. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 1283–1293.
- Malaguerra, F., Albrechtsen, H.J., Thorling, L., Binning, P.J., 2012. Pesticides in water supply wells in Zealand, Denmark: A statistical analysis. *Sci. Total Environ.* 414, 433–444.
- Malik, A., Singh, V.K., Singh, K.P., 2007. Occurrence and distribution of persistent trace organics in rainwater in an urban region (India). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 79, 639–645.
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2013. Effet de la température sur le devenir des pesticides dans les sols et conséquences pour l'évaluation des risques environnementaux : Cas du glyphosate et des herbicides sélectifs. *Etude Gest. des sols* 20, 39–54.
- McKendry, I.G., Hacker, J.P., Stull, R., 2001. Long-range transport of Asian dust to the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. *J. Geophys. Res.* 106, 18361–18370.
- Meng, J., Yang, B., Zhang, Y., Dong, X., Shu, J., 2010. Heterogeneous ozonation of suspended malathion and chlorpyrifos particles. *Chemosphere* 79, 394–400.
- Messing, P., Farenhorst, A., Waite, D., Sproull, J., 2013. Influence of usage and chemical–physical properties on the atmospheric transport and deposition of pesticides to agricultural regions of Manitoba, Canada. *Chemosphere* 90, 1997–2003.
- Michel, A.E., Usher, C.R., Grassian, V.H., 2002. Heterogeneous and catalytic uptake of ozone on mineral oxides and dusts: A Knudsen cell investigation. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1–4.
- Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt, 2013. Tout savoir sur les pesticides et leurs autorisations de mise sur le marché. <http://agriculture.gouv.fr/tout-savoir-sur-les-pesticides-et-leurs-autorisations-de-mise-sur-le-marche>, consulté en septembre 2015.
- Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2015. Observation et statistiques. <http://www.statistiques.developpementdurable.gouv.fr/donneesligne/t/environnement.html>, consulté en septembre 2015.
- Ministère du développement durable, Environnement et lutte contre les changements climatiques, Québec. <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/pesticides/apropos.htm>, consulté en septembre 2015.
- Mogili, P.K., Kleiber, P.D., Young, M.A., Grassian, V.H., 2006. Heterogeneous uptake of ozone on reactive components of mineral dust aerosol: An environmental aerosol reaction chamber study. *J. Phys. Chem. A* 110, 13799–13807.

- Moisan, F., Spinosi, J., Delabre, L., Gourlet, V., Mazurie, J.-L., Bénatru, I., Goldberg, M., Weisskopf, M.G., Imbernon, E., Tzourio, C., Elbaz, A., 2015 accepted. Association of Parkinson's Disease and Its Subtypes with Agricultural Pesticide Exposures in Men: A Case-Control Study in France. *Environ. Health Perspect. Advance Pu.*
- Molina, M.J., Molina, L.T., Kolb, C.E., 1996. Gas-Phase and Heterogeneous Chemical Kinetics of the Troposphere and Stratosphere. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 47, 327–367.
- Murphy, D.M., Thomson, D.S., Mahoney, M.J., 1998. In Situ Measurements of Organics, Meteoritic Material, Mercury, and Other Elements in Aerosols at 5 to 19 Kilometers. *Science*, 282, 1664–1669.
- Naylor, R.E.L., 2008. *Weed Management Handbook*. 9th edition, John Wiley and Sons, 432.
- Nishimura, H., Suzuki, Y., Nishiyama, M., Fujisawa, T., Katagi, T., 2011. Photodegradation of insecticide metofluthrin on soil, clay minerals and glass surfaces. *J. Pestic. Sci.* 36, 376–384.
- Note de suivi 2014, Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt. *Ecophyto : réduire et améliorer l'utilisation des phytos. Tendances du recours aux produits phytosanitaires de 2008 à 2013.*
- Nsibande, S.A., Dabrowski, J.M., Van der Walt, E., Venter, A., Forbes, P.B.C., 2015. Validation of the AGDISP model for predicting airborne atrazine spray drift: A South African ground application case study. *Chemosphere* 138, 454–461.
- Nuyttens, D., Devarrewaere, W., Verboven, P., Foqué, D., 2013. Pesticide-laden dust emission and drift from treated seeds during seed drilling: a review. *Pest Manag. Sci.* 69, 564–575.
- OMS, Organisation Mondiale de la santé, 2014. Aide-mémoire N°225 <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/fr/>, consulté en septembre 2015.
- OPECST, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2003. La qualité de l'eau et l'assainissement en France, Tome II Annexe 44. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Assemblée nationale, Senat, 2003. <http://www.senat.fr/rap/102-215-2/102-215-21.pdf>, consulté en septembre 2015.
- OPECST, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2010. Rapport sur pesticides et santé. Assemblée nationale, Senat. <http://www.assemblee-nationale.fr/13/pdf/rap-off/i2463.pdf>, consulté en septembre 2015.
- OPECST, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2012. Pesticides : vers le risque zéro. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Assemblée nationale, Senat. <http://www.senat.fr/rap/r12-042-1/r12-042-10.html#toc21>, consulté en septembre 2015.
- OPECST, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2015. La filière semencière française : état des lieux et perspectives. Assemblée nationale, Senat. <http://www.senat.fr/rap/r14-612/r14-612.html>, consulté en septembre 2015.
- ORP, Observatoire des Résidus de Pesticides, 2015. <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>, consulté en septembre 2015.

- ORP PACA, 2012. Observatoire des Résidus de Pesticides en PACA. http://www.atmopaca.org/files/et/131031_AIRPACA_ORPPACA_pesticides_2012_AA.pdf, consulté en Septembre 2015.
- ORP PACA, 2013. Rapport interne.
- Orton, T.G., Saby, N.P.A., Arrouays, D., Jolivet, C.C., Villanneau, E.J., Marchant, B.P., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., 2013. Spatial distribution of Lindane concentration in topsoil across France. *Sci. Total Environ.* 443, 338–350.
- Osano, O., Admiraal, W., Klamer, H.J.C., Pastor, D., Bleeker, E.A.J., 2002. Comparative toxic and genotoxic effects of chloroacetanilides, formamidines and their degradation products on *Vibrio fischeri* and *Chironomus riparius*. *Environ. Pollut.* 119, 195–202.
- Palm, W.U., Elend, M., Krueger, H.U., Zetzsch, C., 1997. OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3389–3396.
- Palm, W.U., Millet, M., Zetzsch, C., 1998. OH radical reactivity of pesticides adsorbed on aerosol materials: first results of experiments with filter samples. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 41, 36–43.
- Palm, W.U., Elend, M., Krüger, H.U., Zetzsch, C., 1999. Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: Reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere* 38, 1241–1252.
- Palm, W., Krüger, H.U., Elend, M., Zetzsch, C., 2011. Degradation of the pesticide primisulfuron-methyl in the aerosol-borne state by OH radicals. In *Proceedings of the 3rd International CEMEPE and SECOTOX Conference*, 253–258.
- Pan, R., Chen, H., Wang, C., Wang, Q., Jiang, Y., Liu, X., 2015. Enantioselective Dissipation of Acephate and Its Metabolite, Methamidophos, during Tea Cultivation, Manufacturing, and Infusion. *J. Agric. Food Chem.* 63, 1300–1308.
- Percot, S., 2012. Contribution des retombées atmosphériques aux flux de polluants issus d'un petit bassin versant urbain: Cas du Pin Sec à Nantes. Thèse, Ec. Cent. Nantes.
- Petrelli, G., Mantovani, A., 2002. Environmental risk factors and male fertility and reproduction. *Contraception* 65, 297–300.
- Pflieger, M., Monod, A., Wortham, H., 2009. Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 43, 5597–5603.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., Nieto, L., Wortham, H., 2011. The heterogeneous ozonation of pesticides adsorbed on mineral particles: Validation of the experimental setup with trifluralin. *Atmos. Environ.* 45, 7127–7134.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., 2012. Ozonation of isoproturon adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 61, 40–47.

- Pflieger, M., Monod, A., Wortham, H., 2013. Heterogeneous oxidation of terbuthylazine by “dark” OH radicals under simulated atmospheric conditions in a flow tube. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6239–6246.
- Plan Ecophyto II, 2015. Projet du Plan Ecophyto II - 08 Juin 2015. Ministère de l'Agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt et Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie.
- Plaza-Bolaños, P., Padilla-Sánchez, J.A., Garrido-Frenich, A., Romero-González, R., Martínez-Vidal, J.L., 2012. Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. *J. Environ. Monit.* 14, 1182–1189.
- Polkowska, Ż., Tobiszewski, M., Górecki, T., Namieśnik, J., 2009. Case study: Pesticides in rain and roof runoff waters from an urban region. *Urban Water J.* 6, 441–448.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R., 2001. Interaction of Ozone and Water Vapor with Spark Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O Adsorption, Benzo[a]pyrene Degradation, and Atmospheric Implications. *J. Phys. Chem. A* 105, 4029–4041.
- Pöschl, U., Rudich, Y., Ammann, M., 2007. Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions- Part 1: General equations, parameters, and terminology. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5989–6023.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Cristoph, H., Harrison, R.M., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology —2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2579–2595.
- Raikwar, M.K., Nag, S.K., 2006. Phototransformation of alphacypermethrin as thin film on glass and soil surface. *J. Environ. Sci. Heal. Part. B* 41, 973–988.
- Rampazzo-Todorovic, G., Rampazzo, N., Mentler, A., Blum, W.E.H., Eder, A., Strauss, P., 2014. Influence of soil tillage and erosion on the dispersion of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in agricultural soils. *Int. Agrophysics* 28, 93–100.
- Ravier, I., Haouisee, E., Clément, M., Seux, R., Briand, O., 2005. Field experiments for the evaluation of pesticide spray-drift on arable crops. *Pest Manag. Sci.* 61, 728–736.
- Règlement (CE) N°1107/2009 du parlement européen et du conseil du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil, Journal officiel de l'Union Européenne. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050:FR:PDF>, consulté en septembre 2015.

Règlement (CE) N°528/2012 du parlement européen et du conseil du 22 mai 2012 concernant la mise à disposition sur le marché et l'utilisation des produits biocides, Journal officiel de l'Union Européenne. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:167:0001:0123:fr:PDF>, consulté en septembre 2015.

Ren, X., Harder, H., Martinez, M., Leshner, R.L., Olinger, A., Shirley, T., Adams, J., Simpas, J.B., Brune, W.H., 2003. HOx concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001. *Atmos. Environ.* 37, 3627–3637.

Reyes, C.A., Medina, M., Crespo-Hernandez, C., Cedeno, M.Z., Arce, R., Rosario, O., Steffenson, D.M., Ivanov, I.N., Sigman, M.E., Dabestani, R., 2000. Photochemistry of pyrene on unactivated and activated silica surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 34, 415–421.

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

Salerno, C., Carcagnì, A., Sacco, S., Palin, L.A., Vanhaecht, K., Panella, M., Guido, D., 2015 accepted. An Italian population-based case-control study on the association between farming and cancer: are pesticides a plausible risk factor?, *Archives of Environmental & Occupational Health*.

Samsonov, Y.N., Makarov, V.I., 1996. Kinetics and photophysical mechanism of sunlight photolysis of unstable resmethrin and phenothrin in aerosols and thin films. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 903–910.

Samsonov, Y.N., 2007. Physicochemical transformation and photochemical reactions in high-disperse substance state: Chemical decomposition in aerosols and thin films made from pesticide fipronil (adonis). *J. Atmos. Chem.* 56, 127–147.

Samsonov, Y.N., Pokrovskii, L.M., 2001. Sensitized photodecomposition of high disperse pesticide chemicals exposed to sunlight and irradiation from halogen or mercury lamp. *Atmos. Environ.* 35, 2133–2141.

Santadino, M., Coviella, C., Momo, F., 2014. Glyphosate Sublethal Effects on the Population Dynamics of the Earthworm *Eisenia fetida* (Savigny, 1826). *Water, Air, Soil Pollut.* 225, 1–8.

Sauret N., 2002. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les trois phases atmosphériques : Incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J.P., Mirabel, P., 2008. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmos. Environ.* 42, 544–553.

Sauret, N., Wortham, H., Strekowski, R., Herckès, P., Nieto, L.I., 2009. Comparison of annual dry and wet deposition fluxes of selected pesticides in Strasbourg, France. *Environ. Pollut.* 157, 303–312.

- Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2005. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere* 58, 1517–1524.
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2007. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites. *Atmos. Environ.* 41, 7241–7252.
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2008. Gas/particle partitioning of lindane and current-used pesticides and their relationship with temperature in urban and rural air in Alsace region (east of France). *Atmos. Environ.* 42, 7695–7705.
- Schlösser, E., Brauers, T., Dorn, H.-P., Fuchs, H., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Wahner, A., Kanaya, Y., Kajii, Y., Miyamoto, K., Nishida, S., Watanabe, K., Yoshino, A., Kubistin, D., Martinez, M., Rudolf, M., Harder, H., Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Schurath, U., 2009. Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7923–7948.
- Scholz, N.L., Fleishman, E., Brown, L., Werner, I., Johnson, M.L., Brooks, M.L., Mitchelmore, C.L., Schlenk, D., 2012. A Perspective on Modern Pesticides, Pelagic Fish Declines, and Unknown Ecological Resilience in Highly Managed Ecosystems. *Bioscience* 62, 428–434.
- Scholtz, M.T., Voldner, E., McMillan, A.C., Van Heyst, B.J., 2002a. A pesticide emission model (PEM) part I: Model development. *Atmos. Environ.* 36, 5005–5013.
- Scholtz, M.T., Voldner, E., Van Heyst, B.J., McMillan, A.C., Pattey, E., 2002b. A pesticide emission model (PEM) part II: Model evaluation. *Atmos. Environ.* 36, 5015–5024.
- Schomburg, C.J., Glotfeyt, D.E., Seiber, J.N., 1991. Pesticide Occurrence and Distribution in Fog Collected near Monterey, California. *Environ. Sci. Technol.* 25, 155–160.
- Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Rizet, A.-L., Wennig, R., Millet, M., 2010. Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. *Environ. Pollut.* 158, 576–584.
- Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2007. Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *J. Phys. Chem. C* 111, 11682–11691.
- Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2008. Photolysis of thin films of cypermethrin using in situ FTIR monitoring: Products, rates and quantum yields. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 200, 262–269.
- Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2010. Photolysis of methyl-parathion thin films: Products, kinetics and quantum yields under different atmospheric conditions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 209, 193–202.

- Segal-Rosenheimer, M., Linker, R., Dubowski, Y., 2011. Heterogeneous oxidation of the insecticide cypermethrin as thin film and airborne particles by hydroxyl radicals and ozone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 506–517.
- Seiber, J.N., Woodrow, J.E., 2000. Chapter 21: Transport and Fate of Pesticides in Fog in California's Central Valley. *Am. Chem. Soc.* 751, 323–346.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change. Wiley New-York, 1325.
- Shelton, J.F., Geraghty, E.M., Tancredi, D.J., Delwiche, L.D., Schmidt, R.J., Ritz, B., Hansen, R.L., Hertz-Picciotto, I., 2014. Neurodevelopmental Disorders and Prenatal Residential Proximity to Agricultural Pesticides: The CHARGE Study. *Environ. Health Perspect.* 122, 1103–1109.
- Shunthirasingham, C., Gouin, T., Lei, Y.D., Ruepert, C., Castillo, L.E., Wania, F., 2011. Current-use pesticide transport to Costa Rica's high-altitude tropical cloud forest. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 2709–2717.
- Sinfort, C., Cotteux, E., Bonicelli, B., Ruelle, B., Douchin, M., Berenger, M., Lagrevol, J., Liet, O., De Rudnicki, V., 2009. Influence des conditions et matériels de pulvérisation sur les pertes de pesticides au sol et dans l'air en viticulture Languedocienne. XXXIX congrès du Groupe Français des Pestic. 1–4.
- Sobanska, S., Coeur, C., Maenhaut, W., Adams, F., 2003. SEM-EDX Characterisation of Tropospheric Aerosols in the Negev Desert (Israel). *J. Atmos. Chem.* 44, 299–322.
- Sokolik, I.N., Toon, O.B., 1996. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Lett. to Nat.* 381, 681–683.
- Suproniene, S., Mankeviciene, A., Gaurilcikiene, I., 2011. The effects of fungicides on *Fusarium* spp. and their associated mycotoxins in naturally infected winter wheat grain. *Plant Breed. Seed Sci.* 64, 123–129.
- Syakti, A.D., Asia, L., Kanzari, F., Umasangadji, H., Malleret, L., Ternois, Y., Mille, G., Doumenq, P., 2012. Distribution of organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine sediments directly exposed to wastewater from Cortiou, Marseille. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19, 1524–1535.
- Székács, A., Mörtl, M., Darvas, B., 2015. Monitoring pesticide residues in surface and ground water in Hungary: surveys in 1990–2015. *J. Chem.* 2015, 1–15.
- Tegen, I., Lacis, A.A., 1996. Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101, 19237–19244.
- Temur, C., Tiryaki, O., Uzun, O., Basaran, M., 2012. Adaptation and validation of QuEChERS method for the analysis of trifluralin in wind-eroded soil. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* 47, 842–850.

- Trapp, S., Matthies, M., 1997. Modeling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation. *Environmental Science & Technology*, 31, 71–74.
- UIPP, Union des Industries et de la Protection des Plantes, 2010. L'utilité des produits phytopharmaceutiques.
- UIPP, Union des Industries et de la Protection des Plantes, 2011-2012. Rapport d'activités 2011-2012. <http://www.uipp.org/Boite-a-outils/Publications>, consulté en septembre 2015.
- UIPP, Union des Industries et de la Protection des Plantes, 2014-2015. Repères 2014-2015. <http://www.uipp.org/Boite-a-outils/Publications>, consulté en septembre 2015.
- Unsworth J.B., Wauchope R.D., Klein A.W., Dorn E., Zeeh E., Yeh S.M., Akerblom M., Racke K.D., Rubin B., 1999. Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere. *Pure Appl. Chem.*, 71, 1359-1383.
- Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H., 2003. Reactions on Mineral Dust. *Chem. Rev.* 103, 4883–4939.
- Van der Mark, M., Brouwer, M., Kromhout, H., Nijssen, P., Huss, A., Vermeulen, R., 2012. Is pesticide use related to Parkinson disease? Some clues to heterogeneity in study results. *Environ. Health Perspect.* 120, 340–347.
- Velisek, J., Svobodova, Z., Piackova, V., 2009. Effects of acute exposure to bifenthrin on some haematological, biochemical and histopathological parameters of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Vet. Med. (Praha)*. 54, 131–137.
- Viarengo, A., Lowe, D., Bolognesi, C., Fabbri, E., Koehler, A., 2007. The use of biomarkers in biomonitoring: A 2-tier approach assessing the level of pollutant-induced stress syndrome in sentinel organisms. *Comp. Biochem. Physiol. - C* 146, 281–300.
- Villanneau, E.J., Saby, N.P.A, Marchant, B.P., Jolivet, C.C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., Arrouays, D., 2011. Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design? A case study in Northern France. *Sci. Total Environ.* 409, 3719–3731.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.* 38, 3431–3442.
- Walker, C.H., 2003. Neurotoxic pesticides and behavioural effects upon birds. *Ecotoxicology* 12, 307–316.
- Wania, F., Mackay, D., 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30, 390A–396A.
- Wayne, P., Foster, S., Connolly, J., Bazzaz, F., Epstein, P., 2002. Production of allergenic pollen by ragweed (*Ambrosia artemisiifolia* L.) is increased in CO₂-enriched atmospheres. *Annals of Allergy, Asthma and Immunology*, 88, 279–282.
- Weston, D.P., Lydy, M.J., 2014. Toxicity of the insecticide fipronil and its degradates to benthic macroinvertebrates of urban streams. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1290–1297.

- White, L.M., Ernst, W.R., Julien, G., Garron, C., Leger, M., 2006. Ambient air concentrations of pesticides used in potato cultivation in Prince Edward Island, Canada. *Pest Manag. Sci.* 62, 126–136.
- Whitehorn, P.R., O'Connor, S., Wackers, F.L., Goulson, D., 2012. Neonicotinoid Pesticide Reduces Bumble Bee Colony Growth and Queen Production. *Science*, 336, 351–352.
- Wilson, T.G., 2004. The molecular site of action of juvenile hormone and juvenile hormone insecticides during metamorphosis: How these compounds kill insects. *J. Insect Physiol.* 50, 111–121.
- Yang, B., Zhang, Y., Meng, J., Gan, J., Shu, J., 2010. Heterogeneous reactivity of suspended pirimiphos-methyl particles with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3311–3316.
- Yang, B., Meng, J., Zhang, Y., Liu, C., Gan, J., Shu, J., 2011. Experimental studies on the heterogeneous reaction of NO₃ radicals with suspended carbaryl particles. *Atmos. Environ.* 45, 2074–2079.
- Yang, B., Wang, Y., Zhang, W., Liu, C., Shu, X., Shu, J., 2012. Heterogeneous ozonolysis of pirimicarb and isoproalin: mechanism of ozone-induced N-dealkylation and carbonylation reactions. *Environ. Chem.* 521–528.
- Yao, G., Jing, X., Peng, W., Liu, X., Zhou, Z., Liu, D., 2015. Chiral Insecticide α -Cypermethrin and Its Metabolites: Stereoselective Degradation Behavior in Soils and the Toxicity to Earthworm *Eisenia fetida*. *J. Agric. Food Chem.* 63, 7714–7720.
- Yates, S.R., Ashworth, D.J., Zheng, W., Zhang, Q., Knuteson, J., Van Wessenbeeck, I.J., 2015. Emissions of 1,3-Dichloropropene and Chloropicrin after Soil Fumigation under Field Conditions. *J. Agric. Food Chem.* 63, 5354–5363.
- Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A., De la Guardia, M., 2009. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *J. Chromatogr. A.* 1216, 2972–2983.
- Zhang, X., Meyer, T., Muir, D., Teixeira, C., Wang, X., Wania, F., 2013. Atmospheric deposition of current use pesticides in the Arctic: Snow core records from the Devon Island Ice Cap, Nunavut, Canada. *Environmetal Sci. Process. Impacts* 15, 2304–2311.
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H.C., Rosman, K., Zebühr, Y., 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.* 33, 2733–2743.
- Zender, C.S., Miller, R.L.R.L., Tegen, I., 2004. Quantifying mineral dust mass budgets: Terminology, constraints, and current estimates. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 85, 509.
- Zetzsch, C., 1991. Photochemischer Abbau in Aerosolphasen. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 3, 59–64.

Matériel et méthodes

Partie II : Matériel et méthodes

Cette deuxième partie présente le matériel et les méthodes utilisés dans la réalisation des expériences ayant pour but l'étude de la réactivité hétérogène de pesticides adsorbés à la surface de particules de silice.

1) Pesticides étudiés

Il existe un très grand nombre de pesticides commercialisés, il est donc impossible de tous les étudier. Ainsi cette étude porte sur 8 pesticides d'intérêts : le cyprodinil (pureté 99,8 %), la deltaméthrine (99,7 %), le difénoconazole (97,0 %), le fipronil (97,5 %), l'oxadiazon (99,9 %), la pendiméthaline (98,8 %), la perméthrine (98,3 %), et le tétraconazole (99,0 %) achetés à Sigma-Aldrich (PESTANAL®, analytical standard). Les structures chimiques de ces 8 pesticides sont présentées Figure II.1.

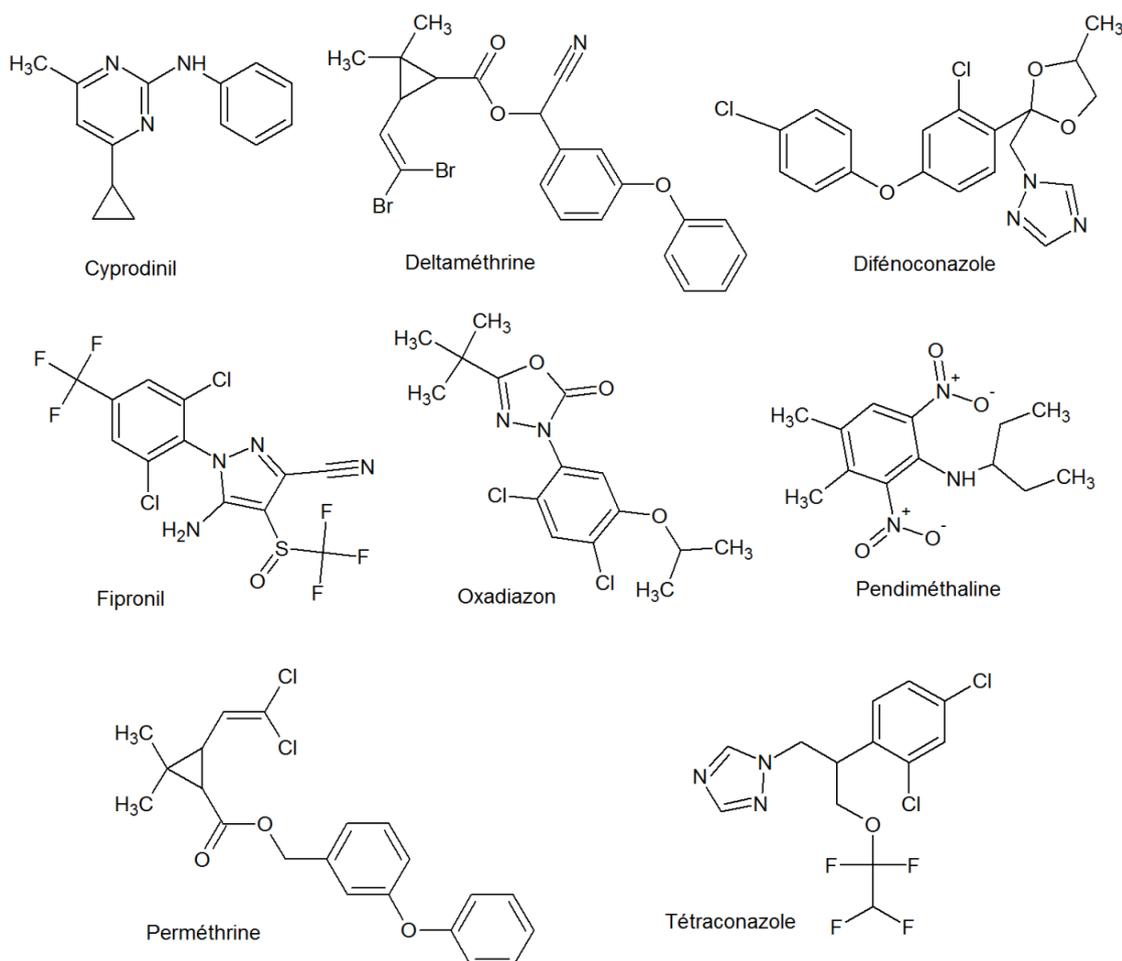


Figure II.1 : Structure chimique des pesticides étudiés

La sélection de ces 8 pesticides a été motivée suivant différents critères :

(1) Leurs propriétés physico-chimiques (Tableau II.1) et notamment leur pression de vapeur saturante. A l'aide de cette donnée et du logiciel AEROWIN développé par l'US EPA basé sur le modèle d'adsorption de Junge-Pankow (Boethling et al., 2004), il est possible de déterminer la répartition de chaque pesticide entre les phases gazeuse et particulaire (Tableau II.1). Cette information permettra de déterminer un temps de vie de chaque pesticide au prorata de sa distribution entre ces phases et ainsi mieux apprécier sa durée de vie atmosphérique. La répartition gaz/particules est différente pour chaque pesticide ce qui permet d'appréhender tous les cas de figure. La pendiméthaline et le cyprodinil sont majoritairement présents en phase gazeuse, respectivement 1,3 % et 6,5 % en phase particulaire. Au contraire le difénoconazole, la perméthrine et la deltaméthrine sont presque exclusivement présents en phase particulaire avec une répartition sur les particules de 99,9; 96,8 et 90,8 % respectivement. Les autres pesticides se répartissent plus ou moins entre les deux phases.

(2) Leur toxicité. Le critère de toxicité le plus pertinent serait sans doute la valeur toxicologique de référence par inhalation, malheureusement cette information est encore peu disponible. Bien qu'ayant rapport avec l'ingestion, la Dose Journalière Acceptable (DJA), disponible pour tous les pesticides, peut être utilisée comme un bon indicateur de toxicité à long terme (Tableau II.1). La DJA est la quantité d'une substance qu'un individu moyen de 60 kg peut théoriquement ingérer quotidiennement, sans risque pour la santé. Cette DJA est variable suivant les pesticides, de 0,1 mg.kg⁻¹.j⁻¹ pour la pendiméthaline à 0,0002 mg.kg⁻¹.j⁻¹ pour le fipronil, le plus toxique des pesticides étudiés.

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques des 8 pesticides étudiés

Composé	Cyprodinil	Deltaméthrine	Difénoconazole	Fipronil	Oxadiazon	Pendiméthaline	Perméthrine	Tétraconazole
Numéro CAS	121552-61-2	52918-63-5	119446-68-3	120068-37-3	19666-30-9	40487-42-1	52645-53-1	112281-77-3
Famille chimique	Anilino-pyrimidine	Pyréthroïde	Triazole	Phénylpyrazole	Oxadiazole	Toluidine	Pyréthroïde	Triazole
Nature	Fongicide	Insecticide	Fongicide	Insecticide	Herbicide	Herbicide	Insecticide	Fongicide
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	225,29	505,2	406,26	437,15	345,22	281,31	391,29	372,15
Pression de vapeur à 25°C (Pa) ^a	4,91.10 ⁻⁴	2,00.10 ⁻⁶	3,33.10 ⁻⁸	3,71.10 ⁻⁷	1,49.10 ⁻⁵ (22°C)	4,00.10 ⁻³	2,91.10 ⁻⁶	1,80.10 ⁻⁴ (20°C)
Constante d'Henry à 25°C (atm.m ³ .mol ⁻¹) ^a	8,39.10 ⁻⁸	4,99.10 ⁻⁶	8,91.10 ⁻¹²	8,42.10 ⁻¹⁰	7,27.10 ⁻⁸ (22°C)	8,56.10 ⁻⁷	1,87.10 ⁻⁶	4,24.10 ⁻⁹ (20°C)
Partitionnement en phase particulaire ^b	0,065	0,908	0,999	0,843	0,623	0,013	0,968	0,376
Dose journalière admissible (mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹) ^c	0,02	0,01	0,01	0,0002	0,05	0,1	0,05	0,004

^a SRC, PhysProp Database of Syracuse Research Corporation, estimate from VP/WSol or HENRYWIN: <http://esc.syrres.com/fatepointer/search.asp>, consulté en septembre 2015

^b Partitionnements obtenus avec le programme du logiciel AEROWIN développé par l'US EPA basé sur le modèle d'adsorption de Junge-Pankow (Boethling et al., 2004)

^c Office of Chemical Safety, 2013

(3) Leur représentativité pour les différents types d'utilisation. Il existe trois principaux types d'utilisation à savoir les herbicides, les fongicides et les insecticides. Parmi les 8 pesticides choisis, 2 sont des herbicides, 3 des fongicides et 3 des insecticides (Tableau II.1).

(4) Leur fréquence de détection en région Provence-Alpes-Côte-D'Azur (PACA). En 2011, l'Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), Air PACA, en partenariat avec l'équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE-IRA, Aix-Marseille Université), a mis en place un Observatoire des Résidus de Pesticides dans la région PACA (ORP PACA). Cet observatoire a pour objectifs notamment d'établir un état des lieux des concentrations en produits phytosanitaires dans l'air. Les données obtenues sur 7 sites de la région (Arles, Avignon, Cannes, Cavaillon, Port-de-Bouc, Nice et Toulon) ont permis d'intégrer cette étude dans une problématique plus régionale. Les 8 pesticides sélectionnés ont été détectés au moins deux pourcents entre 2012 et 2014 voire même quasi systématiquement dans tous les échantillons atmosphériques prélevés, pour la pendiméthaline par exemple (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Pourcentage de détection en région (PACA) entre 2012 et 2014 pour les 8 pesticides étudiés (n correspondant au nombre d'échantillons analysés) (ORP PACA, rapport interne 2015)

	Pourcentage de détection (%)			
	2012 (n=108)	2013 (n=107)	2014 (n=115)	2015 (n=85)
Cyprodinil	10	0	0	2
Deltaméthrine	2	2	0	2
Difénoconazole	19	13	9	1
Fipronil	33	28	9	1
Oxadiazon	84	6	7	2
Pendiméthaline	86	88	78	34
Perméthrine	28	7	18	8
Tétraconazole	47	45	17	9

(5) Leur intérêt national. Suite au Grenelle de l'environnement, la France a adopté une politique de réduction de l'utilisation des produits phytosanitaires (plan Ecophyto). Pour ce faire, une liste socle (actuellement composée de 81 molécules) fait état des pesticides à suivre au niveau national. Cette liste de substances est produite grâce à une « hiérarchisation multicritères » basée notamment sur la DJA des substances, les sources atmosphériques, le temps de résidence dans l'atmosphère et les quantités de substances vendues (logiciel Sph'air développé par l'INERIS).

Le choix de pesticides provenant de cette liste socle permet d'appréhender le devenir des pesticides qui sont couramment utilisés au niveau national.

Toutefois, aucun pesticide ne peut répondre à tous les critères. Le choix de ces 8 pesticides est donc un compromis afin d'avoir un panel de pesticides représentatifs.

Ces 8 pesticides de familles de pesticides ont des utilisations diverses présentées ci-après :

- *Cyprodinil*

Le cyprodinil est un fongicide de la famille des anilino-pyrimidines. Il est utilisé pour une application foliaire par contact et systémique de manière préventive ou curative. Il est actif sur de nombreux champignons pathogènes. Son utilisation est répandue pour le traitement des cultures de céréales (blé, orge), la vigne, certains légumes et fruits (pommier, poirier) (Acta, 2011). Il est autorisé en France et en Europe.

- *Deltaméthrine*

La deltaméthrine est un insecticide à large spectre de la famille des pyréthriinoïdes. Ce composé est utilisé dans de nombreux pays contre les insectes ravageurs sur des cultures de maïs, les vignes, certaines légumes (artichaut, aubergine, poivron, tomate, betterave, laitue, asperge, etc.) et fruits (melon) mais aussi sur des plantes à parfums, aromatiques et médicinales (Acta, 2011). Il agit sur les organismes par contact et ingestion (Acta, 2011). La deltaméthrine est aussi utilisée pour lutter contre les stades adultes des moustiques lors d'épidémie de maladies lors d'épandage par voie aérienne (Chaskopoulou et al. 2011).

En France, la deltaméthrine est utilisée lors d'une dissémination avérée du moustique *Aedes albopictus* vecteur du virus chikungunya et dengue sur le littoral méditerranéen (PACA) (ARS, 2015). La deltaméthrine peut présenter un danger pour les abeilles puisqu'il a été montré dans plusieurs études que la deltaméthrine induit une réduction de la fécondité et le

taux d'abeilles adultes (Dai et al., 2010), une réduction sur l'activité de butinage et les performances d'apprentissage de l'abeille domestique, *Apis mellifera* (Ramirez-Romero et al., 2005).

- *Difénoconazole*

Le difénoconazole est un fongicide de la famille des triazoles. Ce pesticide possède des propriétés systémiques et est absorbé par les feuilles et les organes herbacés des plantes. Il est particulièrement actif pour de nombreux champignons pathogènes et agit sur ces champignons pendant leur pénétration dans la plante hôte ainsi que durant la formation de leurs suçoirs en perturbant la biosynthèse des stérols. Il est utilisé pour un usage préventif préférentiellement mais agit aussi de manière curative et éradiquante dans certains cas. Son utilisation se fait sur de grandes cultures telle que le lin, en viticulture, sur des arbres fruitiers (abricotier, pêcher, poirier, pommier, etc.), sur des cultures tropicales (bananier) ou encore pour les cultures légumières (asperge, céleri, carotte, etc.), ornementales (rosier), aromatiques et médicinales (Acta, 2011).

- *Fipronil*

Le fipronil est un insecticide de la famille des phénylpyrazoles agissant par contact et ingestion. Il agit de manière spécifique et différente des autres insecticides, par un blocage des canaux chlorés au niveau du système nerveux central des insectes. Il est utilisé pour un large spectre d'insectes tels que les coléoptères (Taupin), diptères (mouche), orthoptères (criquet), hyménoptères (fourmi), dictyoptères (blatte), etc. (Acta, 2011).

L'Union Européenne a décidé en 2013 d'interdire l'usage à l'air libre du fipronil car impactant la survie des abeilles et déjà interdit en France en 2005. Le fipronil avait été identifié comme présentant "un risque élevé" avéré pour les traitements du maïs par l'AESA (AESA, 2006). A compter du 31 décembre 2013, son usage a été interdit pour deux ans pour le traitement des semences de maïs et tournesols. Il ne peut plus être utilisé que pour certaines cultures sous serre, excluant les poireaux, oignons et brassicacées (chou, radis, etc.) (Règlement d'exécution (UE) n° 781/2013).

- *Oxadiazon*

L'oxadiazon est un herbicide de la famille des oxadiazoles. Il agit par contact sur les tissus jeunes des plantes sans être absorbé par les racines, ni véhiculé à l'intérieur des plantes. Son utilisation se fait sur les cultures de riz, soja, tournesol, vigne, pêcher, pommier, prunier, arbres et arbustes d'ornement, plantes à parfum, aromatiques et médicinales (Acta, 2011).

- Pendiméthaline

La pendiméthaline est un herbicide de la famille des toluidines. Il inhibe la division cellulaire empêchant la levée des graines germées ou bloquant le développement de très jeunes plantules par absorption par les feuilles et les racines. Il est utilisé sur un sol humide, nécessaire pour une bonne activité et il a une assez longue persistance d'action. Son utilisation se fait sur de grandes cultures (blé, orge, lupin, maïs, tournesol etc.), pour la viticulture, sur des arbres fruitiers (pommier), canne à sucre, cultures légumières (ail, échalote, oignon, poireau, tomate, carotte, chou, chou-fleur, salsifis), culture ornementale (muguet), plantes à parfum, aromatiques et médicinales (Acta, 2011).

- Perméthrine

La perméthrine est un insecticide de la famille des pyréthrinoïdes. Il a une action par contact et ingestion à des doses très faibles sur le système nerveux central des insectes, en particulier sur les larves. Il agit également sur les œufs et les adultes avec un léger effet répulsif pour les larves et les adultes pendant 15 à 20 jours. Son action touche de nombreuses familles d'insectes telles que les lépidoptères, coléoptères, diptères, hémiptères, etc. (Acta, 2011). La perméthrine est interdite en France depuis 2002 pour un usage phytosanitaire (Décision de la Commission n° 2000/817/CE) par présomption d'un lien avec le cancer de la prostate (INSERM, 2013) mais autorisée en usage biocide.

- Tétraconazole

Le tétraconazole est un fongicide de la famille des triazoles. Ce pesticide a une action systémique. Il pénètre et se répartit régulièrement et rapidement dans les tissus de la plante. Il est utilisé pour une action préventive et curative sur de nombreux champignons (oïdium, charbon, tavelure, etc.) du fait de sa bonne sélectivité et de sa longue persistance d'action (45-50 jours). Il est utilisé sur des cultures céréalières (blé, orge), viticoles et sur certaines cultures légumières et fruitières (pommier, betterave) (Acta, 2011).

2) Support d'adsorption : les particules

Pour l'étude de la réactivité hétérogène, le choix du support d'adsorption est primordial. Les particules atmosphériques sont des entités complexes et hétérogènes, il est donc difficile de pouvoir simuler un aérosol atmosphérique parfaitement représentatif en laboratoire.

Dans cette étude, les particules de silice AEROSIL[®] R812 ont été sélectionnées comme support d'adsorption, afin de se rapprocher au mieux d'un aérosol atmosphérique où des pesticides pourraient s'adsorber.

La silice AEROSIL[®] R812 (Degussa), est une silice pyrogénée post-traitée avec de l'hexamethyldisilazane (HMDS). Le choix de ces particules s'est porté sur le fait que leurs propriétés physico-chimiques sont connues et disponibles auprès du fournisseur. Les particules ont une pureté de SiO₂ ≥ 99,8 %. Elles ont un comportement hydrophobe et une surface spécifique de 260 ± 30 m².g⁻¹. La taille moyenne des particules est de 7 nm mais elles peuvent s'agglomérer pour former un aérosol de quelques micromètres de diamètre. Après tassement, leur densité est de 50 g.L⁻¹. La teneur initiale en humidité (2 h à 105 °C) est ≤ 0,5 % d'eau.

De plus, ces particules de silice ont été largement utilisées dans des études de réactivité hétérogène de molécules organiques (De Laurentiis et al., 2013; Pflieger et al., 2013, 2012, 2011, 2009; Yang et al., 2012; Net et al., 2010d, 2009; Nieto-Gligorovski et al., 2010; Liu et al., 2005; Barbas et al., 1996). Leur utilisation dans cette étude permettra ainsi de réaliser des comparaisons.

3) Déposition des pesticides sur les particules de silice

Pour étudier la réactivité hétérogène, les pesticides sélectionnés doivent être préalablement déposés à la surface des particules de silice.

La déposition des pesticides sur la surface des particules se fait par une adsorption liquide/solide à l'abri de la lumière, afin d'éviter une quelconque photo-dégradation. Cette procédure a été précédemment utilisée dans plusieurs études (De Laurentiis et al., 2013; Pflieger et al., 2012; Net et al., 2010d, 2009; Perraudin et al., 2007; Palm et al., 1998) et simule approximativement le phénomène de volatilisation pouvant avoir lieu dans l'atmosphère pendant l'épandage agricole.

Environ 500 mg de particules de silice (AEROSIL[®] R812) sont préalablement pesées et placées dans un ballon ambré de 500 mL avec environ 150 mL de dichlorométhane (pour HPLC, ≥ 99,8 %, Sigma-Aldrich). 5 mL d'une solution d'un ou de plusieurs pesticides (suivant l'expérience réalisée) dissous au préalable dans du dichlorométhane à 20 mg.L⁻¹ est ajoutée. Le ballon est ensuite placé dans un bain à ultra-sons pendant 15 min pour

homogénéiser le mélange. Le solvant est alors évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor R-114, Büchi Switzerland) à 40°C (Water bath B-480, Büchi Switzerland) et 850 ± 85 mbar (Vac® V500 Vacuum controller B-721, Büchi Switzerland) pendant environ 30 min. Les pesticides sont ainsi adsorbés à la surface des particules et les particules sont prêtes à être utilisées pour les expériences. Les particules sont préparées avant chaque expérience, la veille, et sont conservées au congélateur à - 26 °C dans un flacon ambré scellé dans un emballage étanche. Avant le début de chaque expérience, les particules sont maintenues à température ambiante pendant 30 min.

4) Calcul du taux de recouvrement des pesticides sur les particules

Le recouvrement des particules atmosphériques est souvent considéré comme étant inférieur à une monocouche (Pflieger et al., 2013, 2012, 2011; Nieto-Gligorovski et al., 2010; Pöschl et al., 2001; Palm et al., 1999, 1997). Pour cela, lors des expériences réalisées afin d'être inférieur à une monocouche, l'enrobage des particules par les pesticides est fixé à 0,02 % de la masse de la particule (Pflieger et al., 2013, 2012, 2011, 2009). Les particules de silice (AEROSIL® R812) ont une surface spécifique de 260 ± 30 m².g⁻¹. Les molécules impliquées sont supposées sphériques. Afin de déterminer le taux de recouvrement de chaque pesticide sur la particule de silice, il est nécessaire de disposer du rayon de la molécule, obtenu à l'aide de l'Equation II.1 (Näser et al., 1990), et de la surface du pesticide, déterminée à l'aide des Equations II.2 et II.3.

$$r_i = \sqrt[3]{\frac{3 \times V_m}{4 \times \pi \times N_A}} \quad \text{Eq. II.1}$$

$$S = 4 \times \pi \times r_i^2 \quad \text{Eq. II.2}$$

$$S' = S \times 10^{-4} \times N_A \quad \text{Eq. II.3}$$

où r_i (cm) est le rayon de la molécule étudiée, N_A est le nombre d'Avogadro et V_m (cm³.mol⁻¹) le volume molaire calculé à partir du logiciel Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2014 ACD/Labs). S (cm²) et S' (m².mol⁻¹) sont respectivement la surface de la molécule et la surface spécifique de la molécule.

Les données et les taux de recouvrement sont présentés dans le Tableau II.3. Le taux de recouvrement de la particule par les pesticides est compris entre 0,27 et 0,45 % d'une monocouche.

Tableau II.3 : Taux de recouvrement des particules par les différents pesticides étudiés

Composé	Cyprodinil	Deltaméthrine	Difénoconazole	Fipronil	Oxadiazon	Pendiméthaline	Perméthrine	Tétraconazole
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	225,29	505,20	406,26	437,15	345,22	281,31	391,29	372,15
Volume molaire V _m (cm ³ .mol ⁻¹) à 20°C et 760 Torr	186,1 ± 3,0	316,7 ± 3,0	287,1 ± 7,0	233,6 ± 7,0	262,4 ± 7,0	231,5 ± 3,0	302,5 ± 3,0	247,1 ± 7,0
Rayon de la molécule r _i (cm)	4,19.10 ⁻⁸	5,01.10 ⁻⁸	4,85.10 ⁻⁸	4,52.10 ⁻⁸	4,70.10 ⁻⁸	4,51.10 ⁻⁸	4,93.10 ⁻⁸	4,61.10 ⁻⁸
Surface de la molécule S (cm ²)	2,21.10 ⁻¹⁴	3,15.10 ⁻¹⁴	2,96.10 ⁻¹⁴	2,57.10 ⁻¹⁴	2,78.10 ⁻¹⁴	2,56.10 ⁻¹⁴	3,05.10 ⁻¹⁴	2,67.10 ⁻¹⁴
Quantité de matière n (mol)	8,88.10 ⁻⁷	3,96.10 ⁻⁷	4,92.10 ⁻⁷	4,58.10 ⁻⁷	5,79.10 ⁻⁷	7,11.10 ⁻⁷	5,11.10 ⁻⁷	5,37.10 ⁻⁷
Concentration (molécule.cm ⁻²)	2,06.10 ¹⁹	9,17.10 ¹⁸	1,14.10 ¹⁹	1,06.10 ¹⁹	1,34.10 ¹⁹	1,65.10 ¹⁹	1,18.10 ¹⁹	1,24.10 ¹⁹
Taux de recouvrement pour 1 g de particules (%)	0,454	0,289	0,337	0,273	0,372	0,421	0,362	0,333

5) Montages expérimentaux

Le Laboratoire de Chimie de l'Environnement travaille depuis plusieurs années sur la réactivité hétérogène de molécules organiques adsorbés sur des supports modèles (De Laurentiis et al., 2013; Net et al., 2011, 2010a, 2010b, 2010c, 2010d, 2009). Le montage expérimental principal utilisé dans cette étude est issu d'une adaptation des montages expérimentaux de ces précédentes études. Pflieger et al. (2011) ont validé ce type de montage en comparant les cinétiques disponibles dans la littérature à celles obtenues lors de l'étude de la réactivité hétérogène entre l'ozone et la trifluraline, un herbicide, adsorbée sur des particules de silice.

Une déclinaison du montage expérimental principal a été réalisée au cours de cette étude afin d'effectuer les expériences de réactivité avec la lumière, l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$. Les différents montages réalisés se composent chacun de trois parties : la « génération » de l'oxydant, « l'exposition » des pesticides dans différentes conditions et la « mesure » des concentrations des différents composés suivis. Après avoir présenté la partie « exposition » du montage qui est commune à toutes les expériences réalisées, chacun des trois montages expérimentaux spécifiques aux réactions avec la lumière, l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$ sera détaillé, c'est-à-dire les parties « génération » et « mesure ».

5.1 Montage principal : « exposition » des pesticides

Les réacteurs couramment utilisés pour l'étude des cinétiques en phase gazeuse, hétérogène ou multiphasique sont des tubes à écoulement. Pour ce travail, le réacteur utilisé est un ballon en pyrex (ambré ou non suivant l'expérience réalisée) qui est fixé à un évaporateur rotatif modifié (Laborota 4000 efficient, Heidolph), Figure II.2.

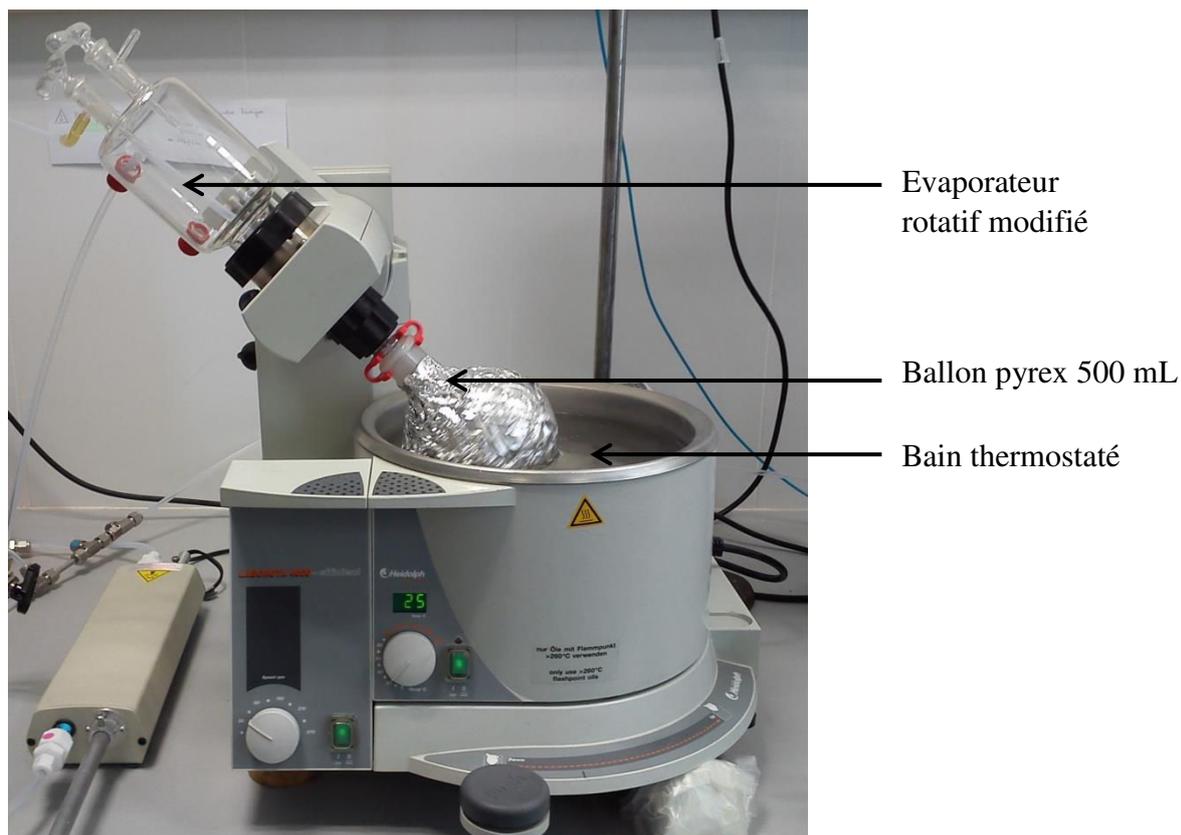


Figure II.2 : Réacteur (ballon en pyrex) fixé à un évaporateur rotatif

Le dispositif expérimental se trouve dans une pièce qui est plongée dans le noir pour éviter une quelconque photo-dégradation ou interférence pendant les expériences.

Pour toutes les expériences réalisées, environ 500 mg de particules de silice préalablement enrobées, d'un ou plusieurs pesticides selon l'expérience souhaitée (cf. paragraphe 3 : Adsorption des pesticides sur les particules de silice), sont placées dans un ballon en pyrex ambré de 500 cm³. Ce ballon est entouré de papier d'aluminium pour éviter une quelconque photo-dégradation (pour les expériences avec l'ozone et les radicaux OH). Le ballon est fixé sur un évaporateur rotatif modifié (Laborota 4000-efficient, Heidolph Instruments) et placé dans un bain d'eau thermostaté. La température du bain est maintenue constante à (25 ± 1) °C pour toutes les expériences. Le ballon est mis en rotation continue pour assurer une exposition homogène des particules aux différents oxydants ainsi qu'à la lumière pendant toute la durée des expériences (Figure II.3). Un flux d'air purifié (générateur d'air zéro ZA-1500, F-DGS) à un débit constant de 500 mL.min⁻¹ permet un renouvellement continu du flux gazeux dans le ballon toutes les minutes. Le débit a été optimisé afin d'avoir un renouvellement du flux d'air

suffisant dans le ballon en évitant la mise en suspension et la dispersion des particules. Ce flux d'air se décompose en deux parties en amont du réacteur.

Un premier flux d'air de $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, correspondant à la voie A, traverse un bulleur rempli d'eau ultra-pure qui permet de générer un flux d'air chargé à 100 % d'humidité. Un deuxième flux d'air à $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ permet de diluer le premier et d'obtenir une humidité relative constante (HR) de $(55 \pm 5)\%$ dans le ballon. L'humidité relative est mesurée avec une sonde hygrométrique (Hydrolog NT, Rotronic, USA) pour toutes les expériences réalisées. Le débit sortant du ballon est vérifié à $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

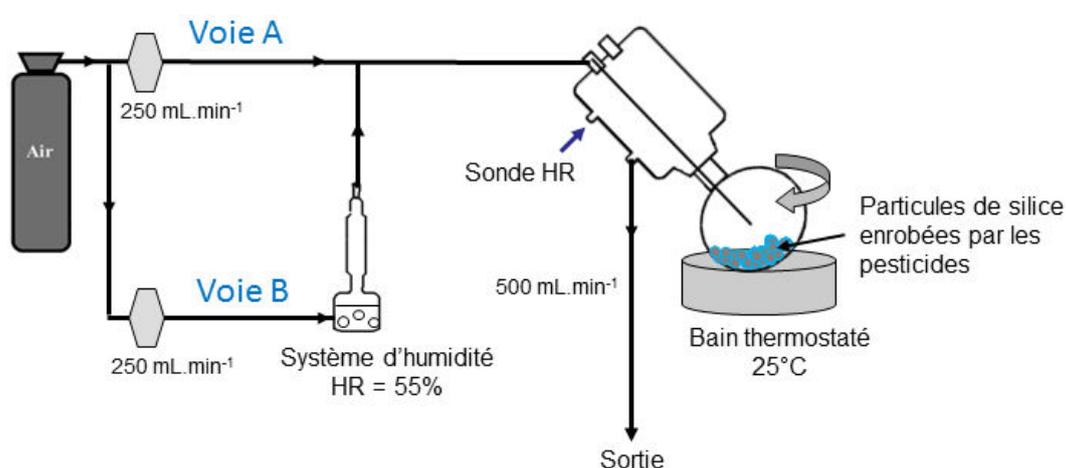


Figure II.3 : Montage principal : « exposition » des pesticides

Ce montage principal est le système de base de toutes les expériences réalisées. Les parties « génération » et « mesure » en amont ou en aval de la partie « exposition » sont ensuite adaptées en fonction des trois types de réactions hétérogènes étudiées.

5.2 Montage expérimental pour l'étude de la photolyse

La Figure II.4 représente le montage utilisé pour la photolyse des pesticides adsorbés sur les particules de silice. Pour simuler la lumière du soleil et ainsi déterminer des cinétiques de photolyse J_{obs} , une lampe xénon de 300 W (LOT, Oriol) est utilisée pour irradier les pesticides adsorbés à la surface des particules. La lampe est placée à 10 cm au-dessus de la surface du ballon et de manière à irradier l'ensemble des particules.

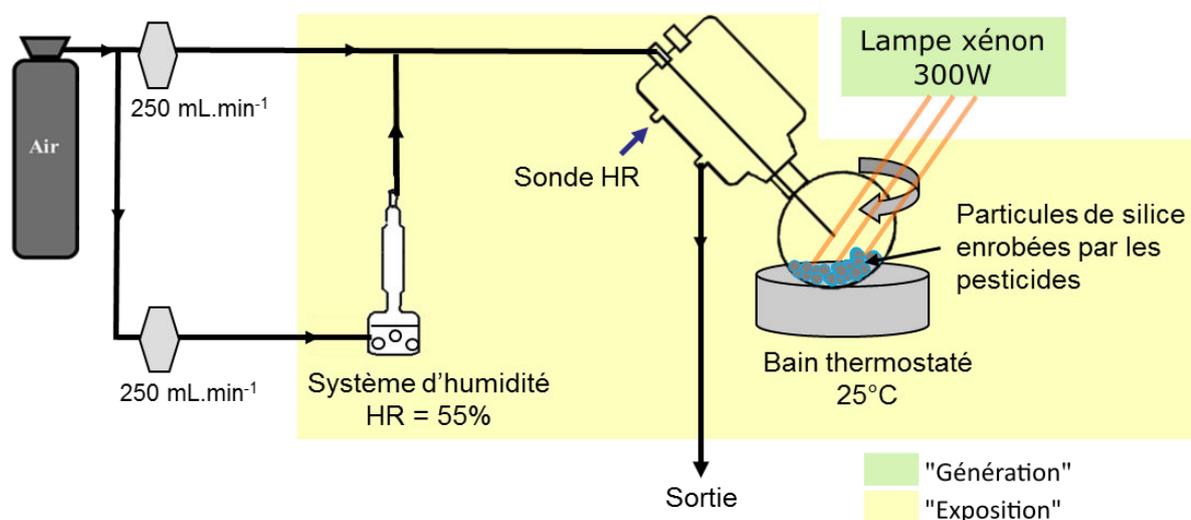


Figure II.4 : Montage expérimental de photolyse

Un spectre moyen de la lampe xénon 300 W, présenté Figure II.5, a été réalisé à l'aide d'un spectroradiomètre (SR-501, Spectral Evolution) à l'intérieur d'un ballon pyrex, fixé à l'évaporateur rotatif modifié. Le spectroradiomètre est placé à l'endroit exact où se situent les particules enrobées lors des expériences et la lampe de xénon est placée à 10 cm au-dessus de la surface du ballon de manière à irradier le spectroradiomètre. Plusieurs mesures sont effectuées à différentes positions dans le ballon afin d'avoir un spectre d'émission moyen de la lampe. Le spectre obtenu permet ainsi de déterminer l'irradiance spectrale reçue par les pesticides adsorbés en fonction des différentes longueurs d'onde pendant les expériences cinétiques. Une référence solaire est utilisée pour le comparer au spectre d'émission de la lampe (Figure II.5).

La référence utilisée est le spectre du soleil standard ASTM (American Society for Testing and Materials) G 173-03 (International standard ISO 9845-1.1992) dérivé de SMARTS

v.2.9.2 (AM1.5 Direct). Ce spectre standard est réalisé avec un ciel dégagé, une inclinaison par rapport à l'équateur de 37° (élévation de 41,81° au-dessus de l'horizon) sur une moyenne d'un an dans les 48 états contingents des Etats-Unis d'Amérique.

On peut noter que le spectre de la lampe est bien plus intense que celui du soleil, ce qui permet d'accélérer les réactions étudiées. Cette lampe est utilisée pour une première approximation en laboratoire. Afin de reproduire au plus près le spectre solaire, les parois du ballon en pyrex permettent de filtrer les longueurs d'ondes inférieures à 280 nm. Cependant, il n'y a pas de rayonnement solaire pour les longueurs d'onde inférieures à 295 nm alors que la lampe émet un rayonnement jusqu'à 280 nm.

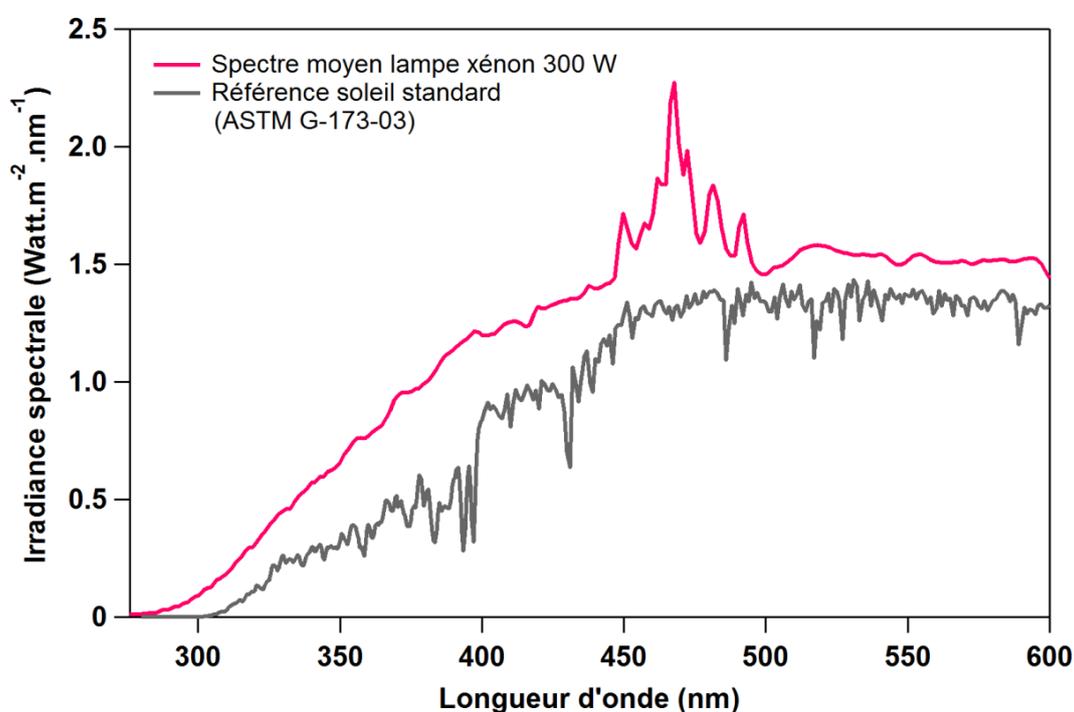


Figure II.5 : Irradiance spectrale de la lampe de xénon de 300W utilisée pour les études de photolyse et du une référence solaire standard ASTM (American Society for Testing and Materials) G173-03 (International standard ISO 9845-1, 1992)

Les spectres moyens d'émission de la lampe et du soleil sont d'intensités différentes, ce qui rend difficile la transposition de nos expériences aux conditions atmosphériques réelles. Toutefois le calcul d'un facteur correctif $F_{\text{lumière}}$ peut être envisagé. Ce facteur correctif permet de réaliser une première approximation de la fréquence de photolyse J'_{obs} appliquée au soleil (Equation II.4). Il correspond au rapport, aux mêmes longueurs d'onde, entre une intégration

de l'aire sous la courbe du spectre d'émission de la lampe et une intégration de l'aire sous la courbe du spectre d'émission du soleil moyen mesuré. Un facteur correctif est calculé pour les différents pesticides étudiés dans la gamme de longueurs d'onde d'adsorption de chaque pesticide.

$$J'_{obs} = F_{lumière} \times J_{obs} \quad (\text{Eq. II.4})$$

La détermination de la fréquence de photolyse J'_{obs} permet de déterminer les temps de vie atmosphérique de chaque pesticide par rapport au soleil en s'approchant au mieux des conditions atmosphériques réelles.

Les particules de silice enrobées de pesticides sont exposées pendant une durée de $t = 26$ h à l'émission de la lampe xénon. Le choix de $t = 26$ h a été fait pour avoir un maximum de points pendant la dégradation des pesticides qui est relativement lente.

Les spectres UV-visible de chaque pesticide sont réalisés directement à la surface des particules de silice (AEROSIL[®] R812) enrobées par le pesticide considéré à différentes concentrations (Annexe I). Les particules et leur préparation sont les mêmes que celles utilisées pour les expérimentations afin de réaliser un spectre de chaque pesticide représentatif des conditions d'expériences. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé permet une mesure sur le solide (Jasco V-670 spectrophotometer, horizontal integrating sphere PIN-757), en mode absorbance entre 250-800 nm, avec une vitesse de scan $200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, une correction de la ligne de base, un changement de lampe à 340 nm et un intervalle d'acquisition des données de 0,2 nm. La taille de la cellule de mesure qui contient l'échantillon est de 20 x 20 x 30 mm.

5.3 Montage expérimental pour l'étude de l'ozonolyse

Dans le but d'étudier l'ozonolyse des pesticides adsorbés, le montage Figure II.6 est réalisé. Il se compose de la partie « exposition » à laquelle se rajoute la partie « génération » avec un système de génération d'ozone et la partie « mesure » avec un analyseur d'ozone.

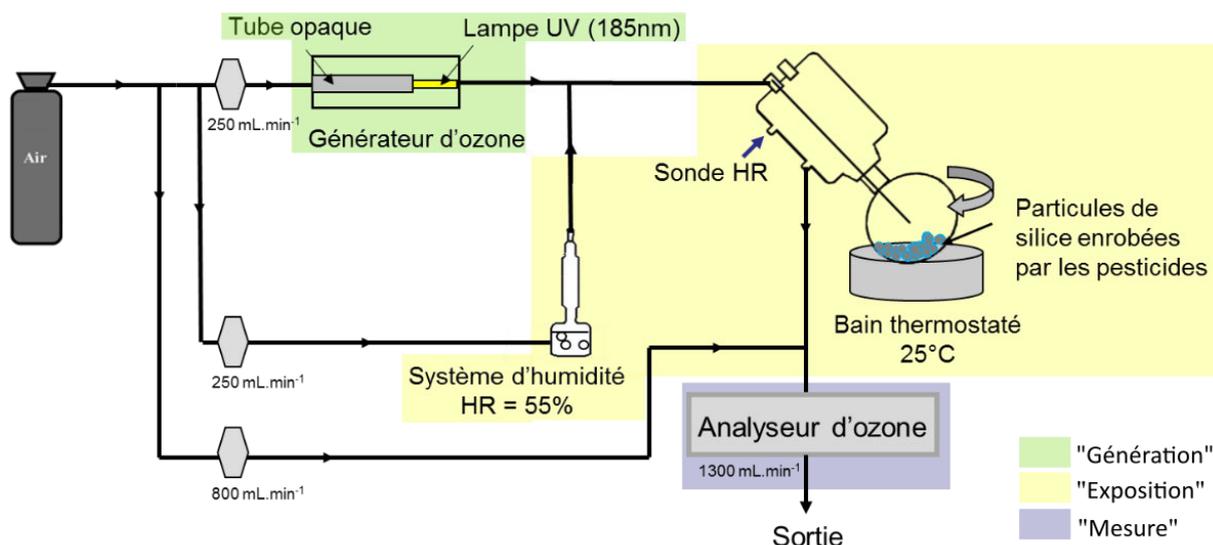


Figure II.6 : Montage expérimental d'ozonolyse

Le flux gazeux d'ozone est généré par le passage d'un flux d'air purifié (générateur d'air zéro, ZA-1500, F-DGS) à travers un générateur d'ozone (UVP, LLC Upland, UK) avec un débit d'air constant de $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le générateur d'ozone est constitué d'une lampe à vapeur de mercure réglable émettant dans l'ultra-violet (UV) à 185 nm qui irradie le flux d'air passant dans le générateur. La lampe est sous la forme d'un stylo et possède un cache en acier qui permet d'exposer plus ou moins le flux d'air à la lampe. Différentes concentrations d'ozone peuvent donc être obtenues. Pour l'étude des cinétiques d'ozonolyse, la gamme de concentrations d'ozone est comprise entre 215 et 977 ppb (soit entre $5,3 \cdot 10^{12} \text{ molécule}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $2,4 \cdot 10^{13} \text{ molécule}\cdot\text{cm}^{-3}$). Cette gamme de concentrations a été choisie de manière à être le plus proche possible de conditions atmosphériques réalistes en fonction des contraintes techniques (dilution, débit total dans le ballon, débit de prélèvement de l'analyseur). Chaque expérience a été réalisée à une concentration constante d'ozone. Les concentrations d'ozone ont été mesurées en ligne et de manière continue par un analyseur d'ozone par photométrie UV (O_3 41M, Environnement S.A).

Un flux d'air supplémentaire de $800 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air purifié est nécessaire pour la mesure des concentrations d'ozone. En effet, cet analyseur requiert pour fonctionner un débit de prélèvement de $1300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le débit d'air en sortie du ballon est limité à $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les concentrations d'ozone à l'intérieur du ballon sont donc calculées en tenant compte de la dilution appliquée. Les mesures des concentrations se font toutes les 20 secondes et sont récupérées moyennées sur le quart d'heure. Les incertitudes calculées sur les concentrations d'ozone correspondent à un écart-type.

Les particules enrobées de pesticides sont exposées à l’ozone pendant une durée de 26 h comme pour la photolyse.

5.4 Montage expérimental pour l’étude de l’oxydation par les radicaux ·OH

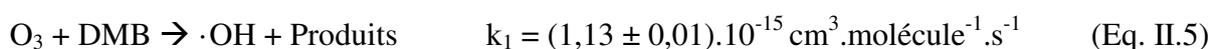
5.4.1 Méthode de génération des radicaux ·OH

Il existe dans la littérature diverses façons de générer des radicaux ·OH (cf. partie 2.2.3 Etudes cinétiques sur la réactivité atmosphérique hétérogène des pesticides : génération de l’oxydant).

Le choix s’est porté sur la production de radicaux ·OH par réaction entre un alcène et l’ozone, développée par Lambe et al. (2007) et utilisée par Pflieger et al. (2013), Segal-Rosenheimer et al. (2011) et Le Person et al. (2007). On parle alors de production de radicaux ·OH « noirs » car cette méthode ne nécessite pas de lumière. En effet, le recours à la photolyse pose un problème majeur car de nombreux pesticides (6 sur les 8 pesticides étudiés) sont susceptibles de se dégrader rapidement avec la lumière. La méthode des radicaux ·OH « noirs » a déjà été réalisée au sein du laboratoire (Pflieger et al., 2013). Les différents composés permettant la génération et le suivi des radicaux ·OH sont analysables en ligne avec un PTR-(ToF)-MS (Proton Transfer Reaction -Time of Flight- Mass Spectrometer).

L’inconvénient majeur de cette méthode est la dégradation à l’ozone de 4 pesticides sur les 8 étudiés, qui peut être palliée par la détermination des constantes cinétiques d’ozonolyse, et la complexité de l’identification des produits de dégradation.

La génération de radicaux ·OH en phase gazeuse en absence de lumière par l’ozonolyse d’un alcène est une méthode bien connue. Du fait de son très bon rendement de production des radicaux proche de l’unité, le 2,3-diméthyl-2-butène (DMB) est l’alcène le plus souvent utilisé (Aschmann et al, 2003; Orzechowska et Paulson, 2002; Siese et al, 2001; Aschmann et al, 1996; Chew et Atkinson, 1996; Atkinson et Aschmann, 1993; Atkinson et al., 1992; Niki et al., 1987). Cette méthode permet une production stable et durable des radicaux ·OH pendant toute la durée des expériences suivant l’Equation II.5 :

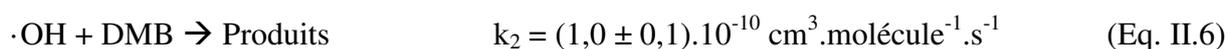


où k_1 est la constante moyenne de réaction de l’ozonolyse du DMB calculée par Witter et al. (2002), Greene et Atkinson (1992) et Jaspar et al. (1974).

Cette réaction d'ozonolyse du DMB forme en plus des radicaux $\cdot\text{OH}$, des composés oxygénés de petites tailles tels que l'acétone, le formaldéhyde, le monoxyde et le dioxyde de carbone. Ces composés ont une pression de vapeur élevée et ne participent donc pas directement à la réactivité en phase particulaire (Lambe et al., 2007).

Le temps de vie des radicaux $\cdot\text{OH}$ est extrêmement court puisqu'il réagit très rapidement avec un grand nombre de composés présents dans l'atmosphère (entre 10 ms et 1s en environnement pollué et propre respectivement) (Schlosser et al., 2009). De ce fait, il est impératif que la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ se fasse au sein même du réacteur. Pour cela, l'ozone et le DMB doivent être directement injectés à l'intérieur du ballon de réaction pour former les radicaux $\cdot\text{OH}$.

Toutefois, le DMB réagit également avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ nouvellement formés (Orzechowska et Paulson, 2002) suivant l'Equation II.6 :

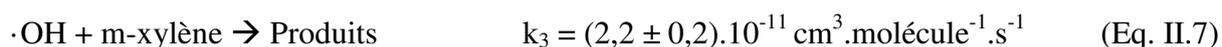


où k_2 est la constante moyenne de réaction calculée par Atkinson et al. (1995, 1983, 1982), Atkinson et Aschmann (1990, 1984) et Ohta et Ohyama (1985).

Les produits de la réaction du DMB avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ (Equation II.6) sont aussi des composés volatils oxygénés tels que l'acétone, le méthanol, le méthylglyoxal, l'hydroxyacétone, le formaldéhyde et le dioxyde de carbone, qui ne s'adsorbent pas à la surface des particules (Tuazon et al., 1997).

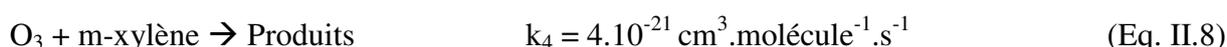
5.4.2 Méthode de suivi de la concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$

Une fois les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits *in situ*, il faut déterminer et suivre leur concentration au cours du temps. Sachant qu'aucun appareil de mesure directe de ces radicaux n'est disponible au laboratoire et qu'aucun composé de référence en phase particulaire n'est disponible dans la littérature, le m-xylène est utilisé comme traceur. Le m-xylène est un composé volatil qui peut être facilement généré en phase gazeuse et qui réagit rapidement et avec une cinétique connue, avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Ainsi, à partir des cinétiques de dégradation du m-xylène, la concentration des radicaux $\cdot\text{OH}$ peut être déterminée. Le m-xylène réagit avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ suivant l'Equation II.7 :



où k_3 est la constante moyenne de réaction calculée par Kramp et Paulson (1998), Atkinson et Aschmann (1989), Edney et al. (1986), Ohta et Ohyama (1985), Atkinson et al. (1983), Nicovitch et al. (1981), Cox et Derwent (1980), Davis (1977), Perry et al. (1977), Lloyd et al. (1976), Doyle et al. (1975), Hansen et al. (1975).

De plus, le m-xylène réagit de manière très lente vis-à-vis de l'ozone suivant l'Equation II.8, ce qui permet d'attribuer sa dégradation seulement à l'action des radicaux $\cdot\text{OH}$.



où k_4 est la constante moyenne de réaction calculée par Kramp et Paulson (1998) et Atkinson et al. (1982).

La réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ avec le DMB peut être compétitive avec celle d'oxydation du m-xylène. Ainsi la disparition du traceur et les produits de la réaction d'oxydation du m-xylène sont suivis en continu au cours du temps pour vérifier que la réaction a bien lieu et que la production de radicaux $\cdot\text{OH}$ est constante durant toute l'expérience. Les produits de réaction de l'oxydation du m-xylène suivis sont le glyoxal, le méthylglyoxal, le m-tolualdéhyde, le diméthylphénol et le 2,6-diméthyl-p-benzoquinone (Kwok et al., 1997).

5.4.3 Conditions expérimentales

Pour vérifier et valider la production et le suivi des radicaux $\cdot\text{OH}$, quatre conditions doivent être respectées.

- Condition 1

Sachant que le DMB réagit avec l'ozone ainsi que les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés, l'oxydation du DMB (Equation II.6) doit être négligeable par rapport à la réaction d'ozonolyse (Equation II.5). Pour cela, la vitesse d'ozonolyse doit être supérieure à la vitesse d'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ suivant l'Equation II.9 :

$$\frac{k_1 \times [\text{O}_3]}{k_2 \times [\cdot\text{OH}]} \gg 1 \quad \text{Vitesse ozonolyse du DMB} \gg \text{vitesse oxydation du DMB} \quad (\text{Eq. II.9})$$

▪ Condition 2

Le m-xylène peut réagir avec l’ozone en plus des radicaux ·OH. Pour que le traceur permette de suivre les concentrations en radicaux ·OH, il faut qu’il réagisse plus rapidement avec les radicaux ·OH (Equation II.7) qu’avec l’ozone (Equation II.8) suivant l’Equation II.10 :

$$\frac{k_3 \times [\cdot\text{OH}]}{k_4 \times [\text{O}_3]} \gg 1 \quad \text{Vitesse oxydation du m-xylène} \gg \text{vitesse ozonolyse du m-xylène} \quad (\text{Eq. II.10})$$

▪ Condition 3

L’ozonolyse du DMB (Equation II.5) doit être plus rapide que celle du m-xylène (Equation II.8) pour favoriser la production de radicaux ·OH suivant l’Equation II.11 :

$$\frac{k_1 \times [\text{DMB}]}{k_4 \times [\text{m-xylène}]} \gg 1 \quad \text{Vitesse ozonolyse DMB} \gg \text{vitesse ozonolyse du m-xylène} \quad (\text{Eq. II.11})$$

▪ Condition 4

Pour finir, il est important que l’oxydation du m-xylène (Equation II.7) soit favorisée par rapport à la réaction du DMB avec les radicaux ·OH (Equation II.6) suivant l’Equation II.12 :

$$\frac{k_3 \times [\text{m-xylène}]}{k_2 \times [\text{DMB}]} \gg 1 \quad \text{Vitesse oxydation du m-xylène} \gg \text{vitesse oxydation du DMB} \quad (\text{Eq. II.12})$$

La validation des conditions expérimentales lors des six expériences réalisées à différentes concentrations de radicaux ·OH produites est présentée Tableau II.4.

Tableau II.4 : Validation des 4 conditions expérimentales à la production des radicaux ·OH pour les 6 expériences réalisées

Concentration [·OH] (molécules.cm⁻³)	Condition 1 (Eq. II.9)	Condition 2 (Eq. II.10)	Condition 3 (Eq. II.11)	Condition 4 (Eq. II.12)
1,45.10⁸	12	6.10 ³	31.10 ³	2
1,40.10⁸	14	5.10 ³	10.10 ³	7
3,00.10⁷	71	1.10 ³	3.10 ³	25
6,10.10⁷	42	2.10 ³	5.10 ³	13
8,00.10⁷	25	3.10 ³	9.10 ³	8
9,30.10⁷	18	4.10 ³	11.10 ³	6

D'après le Tableau II.4, les conditions 2 et 3 sont largement satisfaites pour toutes les expériences réalisées. La réactivité du m-xylène avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ est donc prépondérante par rapport celle avec l'ozone, ainsi que la réactivité du DMB avec l'ozone par rapport à l'ozonolyse avec le m-xylène. La condition 1 est aussi satisfaite, l'ozonolyse du DMB est favorisée par rapport à son oxydation par les radicaux. Les valeurs de la condition 4 bien que plus faibles montrent également que la réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ avec le m-xylène reste dominante devant celle des radicaux $\cdot\text{OH}$ avec le DMB. Les valeurs de la condition 4 auraient pu être augmentées avec des concentrations en m-xylène plus élevée ou avec des concentrations en DMB plus faibles. Cependant certaines contraintes analytiques n'ont pas pu rendre ces modifications possibles. En effet, les concentrations en DMB étaient déjà proches de la limite de quantification et il était donc impossible de les diminuer. Inversement les concentrations en m-xylène était déjà proche de la saturation, il était donc impossible de les augmenter.

Maintenant que les principes de génération et de suivi des radicaux $\cdot\text{OH}$ ont été énoncés, le montage expérimental peut être décrit plus en détails.

5.4.4 Montage expérimental pour l'étude de l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$

Pour l'étude de l'oxydation des pesticides par les radicaux $\cdot\text{OH}$, il est indispensable de rajouter au montage principal, la partie « génération » et la partie « mesure » des radicaux $\cdot\text{OH}$. Concrètement, la Figure II.7 représente le montage réalisé qui est le même que celui utilisé pour l'étude de la réactivité vis-à-vis de l'ozone auquel la partie en rouge est ajoutée. Au niveau de la génération de l'ozone, l'air purifié est remplacé par un débit d'oxygène pur de $65 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ afin d'obtenir des concentrations d'ozone plus élevées d'environ 7 ppm.

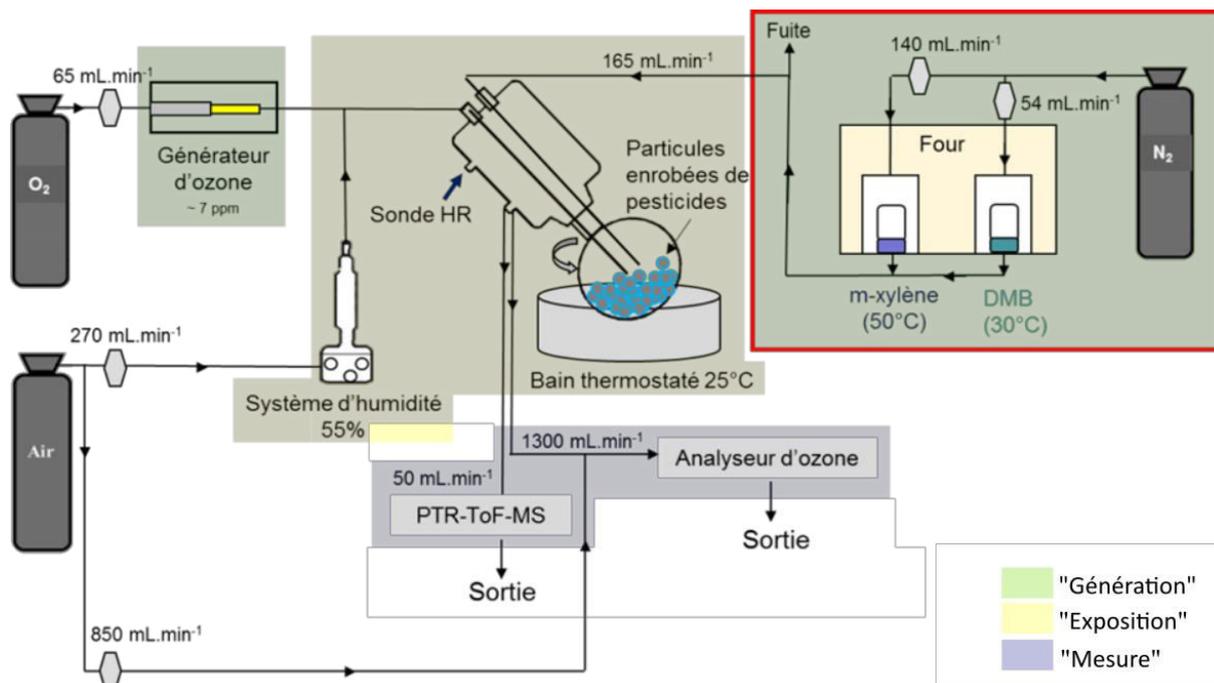


Figure II.7 : Montage expérimental pour l'étude de l'oxydation par les radicaux ·OH

Concernant la génération des radicaux ·OH, le DMB et le m-xylène, doivent être générés en phase gazeuse. Pour cela, un banc à perméation (Calibrage® PUL 200) permet de générer un flux gazeux constant et contrôlé de DMB et de m-xylène (Figure II.7). Le banc à perméation dispose de deux cellules en acier inoxydable placées indépendamment dans deux fours distincts. A l'intérieur de ces deux cellules, un tube en téflon contient le composé d'intérêt sous forme liquide (DMB ou m-xylène). Sous l'effet de la température, le DMB et le m-xylène, volatils, atteignent leur pression de vapeur saturante dans le tube de téflon et traversent les pores des parois en téflon par différence de pression entre la cellule et le tube en téflon.

Un flux continu d'azote avec un débit constant traverse la cellule sachant que la pression partielle des deux composés dans la cellule est considérée comme nulle. Comme le taux de perméation est faible comparé à la volatilisation, la différence de pression entre la cellule et le tube est maintenue constante dans le temps, ce qui permet une génération régulière du DMB et du m-xylène. Pour que la perméation soit constante, la température des deux cellules est contrôlée et constante. Les cellules sont maintenues à une température constante de $T = 30^{\circ}\text{C}$ pour le DMB et $T = 50^{\circ}\text{C}$ pour le m-xylène. Les débits d'azote dans les cellules de perméation sont respectivement de 54 et $140\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le DMB et le m-xylène. Les deux composés, DMB et m-xylène, sont injectés simultanément dans le ballon.

Pour la détection, un HS-PTR-MS (High Sensitivity - Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer, Ionicon Analytik, dont le principe est détaillé dans le paragraphe 7 ci-après) est utilisé pour suivre en ligne les concentrations du DMB et du m-xylène ainsi que les produits de réaction formés à l'intérieur du ballon de réaction. Il est connecté à la sortie du ballon avec une température de la ligne de prélèvement de 50°C et un débit de prélèvement de 50 mL.min⁻¹.

Les particules enrobées de pesticides sont exposées pendant une durée de 6 h car la réactivité avec les radicaux ·OH est rapide.

5.4.5 Suivi des concentrations en DMB et m-xylène

Pour calculer la concentration en radicaux ·OH, la vitesse de dégradation du m-xylène peut être déterminée suivant l'Equation II.15 :

$$-\frac{d[\text{m-xylène}]}{dt} = k_3[\text{m-xylène}][\cdot\text{OH}] + k_4[\text{m-xylène}][\text{O}_3] \quad (\text{Eq. II.15})$$

Comme la condition 2 est largement satisfaite pour toutes les expériences, la vitesse de réaction du m-xylène est plus rapide avec les radicaux ·OH qu'avec l'ozone. L'Equation II.15 peut donc être simplifiée pour donner l'Equation II.16 :

$$-\frac{d[\text{m-xylène}]}{dt} = k_3[\text{m-xylène}][\cdot\text{OH}] \quad (\text{Eq. II.16})$$

Après intégration de l'Equation II.16, on obtient l'Equation II.17 suivante :

$$\ln\left(\frac{[\text{m-xylène}]_t}{[\text{m-xylène}]_0}\right) = -k_3 [\cdot\text{OH}] t \quad (\text{Eq. II.17})$$

où t (min) correspond au temps de séjour des espèces gazeuses dans le réacteur et [m-xylène]_t et [m-xylène]₀ sont les concentrations en m-xylène respectivement au temps t et 0 de la réaction.

6) Prélèvements et extraction de la phase particulaire

Au cours des différentes expériences, à intervalles de temps réguliers, environ 30 mg de particules enrobées de pesticides exposées à la lumière ou aux oxydants sont prélevées et pesées précisément. Ces prélèvements permettent un suivi temporel de la concentration en pesticides adsorbés sur les particules ainsi que la détermination des produits de dégradation.

Les pesticides adsorbés à la surface des particules de silice sont alors extraits à l'aide d'une extraction accélérée par solvant (ASE 300, Dionex).

Pour cela, les particules prélevées sont introduites dans une cellule en acier inoxydable de 33 mL avec 26 μL d'une solution d'étalon interne (Triphenyl phosphate, 99,9 %, Sigma-Aldrich, à 142,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). L'étalon interne permet de compenser les pertes lors de l'extraction, de l'évaporation ou lors de l'analyse. Il a été choisi pour son comportement similaire aux pesticides étudiés. Les conditions d'extraction utilisées sont les suivantes : solvant d'extraction, dichlorométhane ; température du four, 100°C ; pression, 100 bars ; temps de chauffage, 5 min ; temps « statique », 6 min. La quantité de volume de rinçage correspond à 70 % du volume de la cellule d'extraction. Les pesticides sont extraits de la cellule d'extraction avec une pression de 100 bars pendant 300 s. Toutes ces étapes sont réalisées 4 fois successivement.

Le dichlorométhane a été choisi comme solvant d'extraction pour sa capacité à solubiliser efficacement les pesticides étudiés. Il a souvent été utilisé pour l'extraction des pesticides dans différentes matrices environnementales (sols, sédiments, aliments) (Fuentes et al., 2008; Sánchez-Brunete et al., 2008; Vagi et al., 2007) ainsi que pour des études atmosphériques (Pflieger et al., 2013, 2012, 2011, 2009; ORP PACA, 2012).

Les extraits obtenus sont concentrés avec une station de reconcentration sous un flux d'azote (TurboVap II, Biotage) avec une pression de 11 bars dans un bain thermostaté à 40°C jusqu'à l'obtention d'un volume précis de 500 μL .

7) Analyse de la phase particulaire

L'étude des cinétiques de dégradation des pesticides adsorbés sur les particules de silice, est réalisée grâce au suivi des concentrations des pesticides en phase particulaire par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-(QqQ)-MS/MS). L'identification et le suivi temporel des produits de dégradation sont réalisés à la fois en phase particulaire par chromatographie gazeuse et liquide couplée à la spectrométrie de masse (GC-(QqQ)-MS/MS et LC-(Q-ToF)-MS/MS) et en phase gazeuse par réaction de transfert de proton couplée à la spectrométrie de masse (PTR-(ToF)-MS).

7.1 Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

7.1.1 Gamme d'étalonnage

Une gamme d'étalonnage est utilisée pour quantifier les pesticides au cours des expériences et ainsi pouvoir suivre leur dégradation. Cette gamme d'étalonnage est préparée de manière similaire à celle des particules enrobées de pesticides pour les expériences afin que la gamme d'étalonnage subisse le même traitement que les pesticides échantillonnés.

Des particules de silice « témoins » sans pesticide sont préparées suivant le protocole (Cf. paragraphe 3 préparation des particules). Les particules de silice sont mises en contact avec environ 150 mL de dichlorométhane, passées aux ultra-sons. Le solvant est ensuite évaporé. Environ 30 mg de ces particules de silice « témoins » sont introduites dans une cellule d'extraction de 33 mL avec 26 μL d'une solution d'étalon interne (Triphenylphosphate (TPP) à $142,6 \text{ mg.L}^{-1}$) (Samadi et al., 2012; Bidari et al., 2011; Fuentes et al., 2008) et 500 μL d'une solution de pesticides dissous dans du dichlorométhane à une concentration connue. 7 cellules à différentes concentrations sont préparées pour réaliser la gamme. Ces cellules sont ensuite extraites puis reconcentrées et analysées en GC-(QqQ)-MS/MS de la même manière que les particules enrobées de pesticides exposées à la lumière ou aux oxydants atmosphériques. Un exemple d'une droite d'étalonnage obtenue pour la deltaméthrine (ion $m/z = 181$) est présenté Figure II.8.

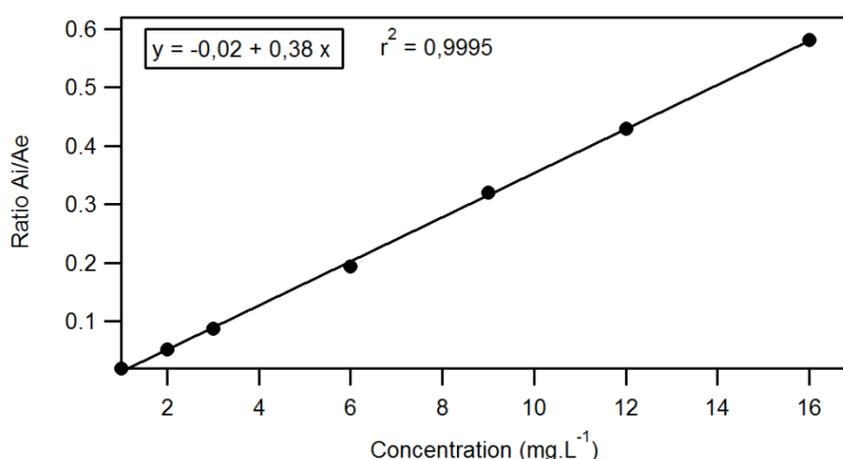


Figure II.8 : Droite d'étalonnage obtenue pour la deltaméthrine pour une gamme de concentration comprise entre 1 et 16 mg.L^{-1}

7.1.2 Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-(QqQ)-MS/MS) :

Les solutions obtenues après extraction et reconcentration sont analysées par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem (GC-(QqQ)-MS/MS) : Trace GC Ultra (Thermo Scientific) couplée à un TSQ QuantumTM Triple Quadrupole (Thermo Scientific). L'ionisation est réalisée par impact électronique à 70 eV. La colonne est une THERMO TG-5MS (de diamètre interne 0,25 mm, d'une longueur de 30 m et une épaisseur de 0,25 μm). Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium avec un débit de 1 mL.min⁻¹. L'injecteur utilisé est un injecteur split/splitless qui a été utilisé en mode splitless avec une pression de 300 kPa pendant 2 min. Le volume d'injection est de 1 μL avec une température d'entrée de l'injecteur de 250°C et une température de la ligne de transfert de 330°C. La rampe de température utilisée pour la chromatographie gazeuse est présentée Figure II.9 et à une durée totale de 34,2 min.

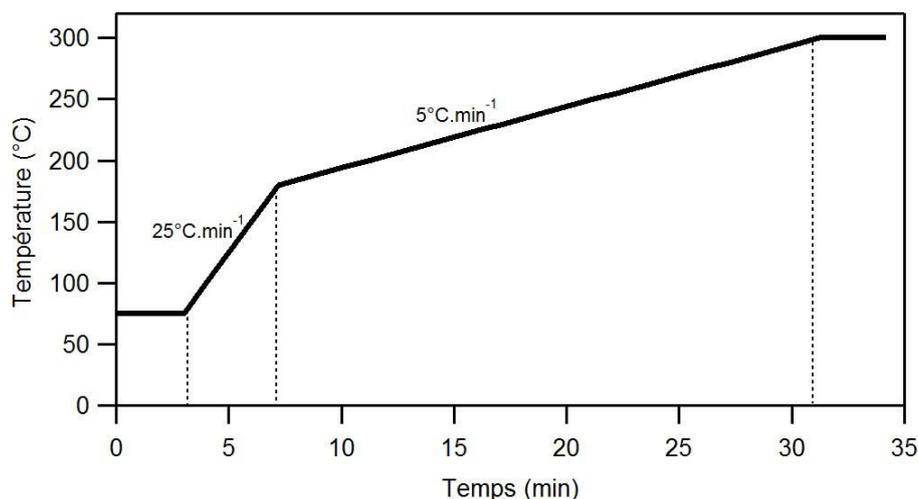


Figure II.9 : Rampe de température du four de la chromatographie gazeuse

Un exemple de chromatogramme obtenu est présenté Figure II.10 où les 8 pesticides étudiés extraits ainsi que l'étalon interne sont représentés.

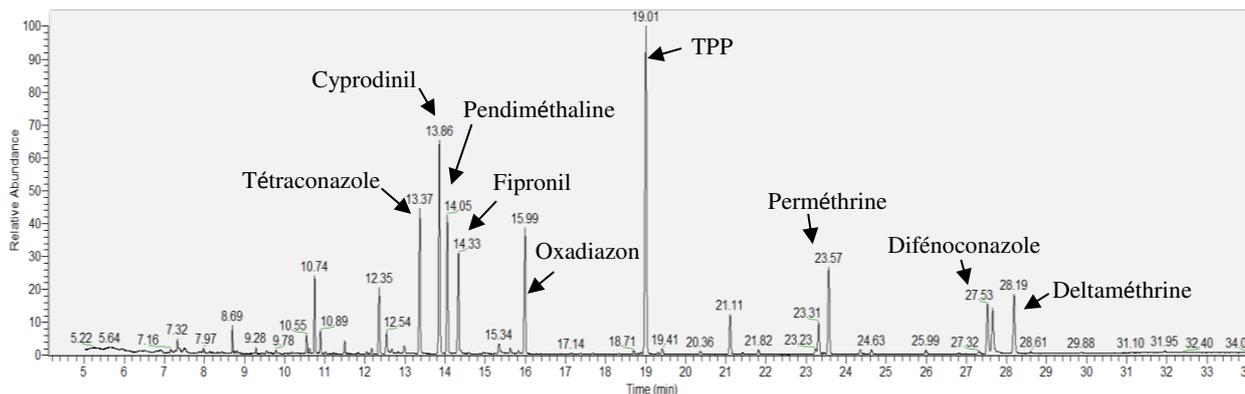


Figure II.10 : Chromatogramme obtenu en chromatographie gazeuse représentant les 8 pesticides et l'étalon interne (TPP) extraits.

Les ions caractéristiques sélectionnés pour leur intensité et suivis pour la quantification des pesticides en spectrométrie de masse sont regroupés dans le Tableau II.5 ci-après.

Tableau II.5 : Ions suivis en spectrométrie de masse (mode SIM, Single Ion Monitoring) du plus intense au moins intense

Composés	Ions caractéristiques suivis (m/z)
Cyprodinil	224 / 225 / 210
Deltaméthrine	181 / 251 / 172
Difénoconazole	323 / 325
Fipronil	367 / 369 / 213
Oxadiazon	175 / 177 / 258
Pendiméthaline	252 / 162
Perméthrine	183 / 165
Tétraconazole	336 / 338

7.2 Analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

L'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-(Q-ToF)-MS/MS) est utilisée dans cette étude exclusivement pour la recherche et l'identification des produits de dégradation obtenus lors de la réactivité des pesticides adsorbés en phase particulaire.

Avant l'injection en LC-(Q-ToF)-MS/MS, les extraits à analyser sont centrifugés et filtrés (Iso-DiscTM filters PTFE 25mm x 0.2µm Supelco). Un système de chromatographie liquide (LC-(Q-ToF)-MS/MS) Acquity ultra-haute performance (Waters) équipée d'une source d'ionisation douce par électro-spray (ESI), est couplé à un spectromètre de masse à temps de vol (Synapt-G2 HDMS, Waters) a été utilisé.

Une colonne Acquity UPLC BEH C18 est utilisée (2,1 x 100 mm, 1,7 µm, Waters) à 40 °C avec un débit de 600 µL.min⁻¹. Le temps d'analyse est de 7 min avec le gradient d'élution à deux solvants, eau (A) et acétonitrile (B) suivant : conditions initiales, 95 % (A) et 5 % de (B) puis une rampe de 5 % (A) et 95 % (B) à 5 min tenu 1 min et retour aux conditions initiales pendant 1 min. Le volume d'échantillon injecté est de 10 µL. Un standard interne, la leucine encéphaline (3,1 ng.µL⁻¹, C₂₈H₃₇N₅O₇, MW 555,27, Waters Q-ToF product) est utilisé pour corriger les masses obtenues afin d'obtenir les masses exactes des composés. L'étalonnage de l'appareil est effectuée avec une solution de formate de sodium (340 ng.µL⁻¹, sel HCOONa, MW 68,01, Sigma Aldrich for HPLC ≥ 99,0 %) en infusion (Waters Q-ToF produit).

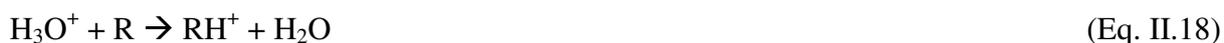
Les conditions de la source électro-spray sont les suivantes : un voltage du capillaire de 2,5 kV, une rampe de voltage du cône de 10 à 35 V, une température de la source de 120°C et un temps de scan de 0,25 s. Les deux modes d'ionisation positive et négative ont été utilisés de 50 à 1200 Da. Une analyse utilisant la fragmentation MS/MS avec une méthode MS^e est utilisée où le spectre des ions fragments est associé aux pics des ions précurseurs. Cette méthode permet de proposer une formule brute aux produits trouvés. Cela est obtenu par une alternance rapide de 2 fonctions : une acquisition avec une énergie de collision faible qui fournit un spectre des ions précurseurs et leur masse exacte, et une acquisition avec une énergie élevée qui permet d'obtenir la masse exacte des ions fragments avec une rampe d'énergie de collision de 5 à 30 eV.

8) Analyse de la phase gazeuse

L'utilisation d'un PTR-MS (Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer) permet le suivi des composés en phase gazeuse lors de la réactivité des pesticides étudiés adsorbés sur les particules de silice. Cet appareil est un analyseur en ligne et en temps réel de suivi simultané et en continu de composés organiques volatils à des concentrations de l'ordre du ppt avec un temps de réponse rapide (en coup par seconde) et sans préparation préalable des échantillons. L'appareil prélève une partie de la phase gazeuse directement dans le ballon réacteur de l'expérience avec un temps de résolution d'une minute.

Pour que le composé d'intérêt soit détecté par spectrométrie de masse, celui-ci doit être initialement ionisé. L'analyse par PTR-MS met en jeu une ionisation douce basée sur le transfert d'un proton de l'ion hydronium (H_3O^+) vers le composé à analyser. Les ions ainsi produits sont détectés par un spectromètre de masse.

La réaction de base permettant l'analyse est présentée suivant l'Equation II.18 :



où R est le composé gazeux d'intérêt suivi et RH^+ le composé gazeux R protoné.

Le PTR-MS se compose de trois parties (Lindinger et al., 1998) :

- une source d'ionisation où une molécule d'eau est ionisée à l'aide d'une cathode creuse et où les ions H_3O^+ sont produits ;
- un tube de réaction où se déroule la réaction de transfert de proton entre l'ion H_3O^+ et le composé gazeux suivi R, sachant que les composés possédant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau ($< 166,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ne peuvent pas être détectés (De Gouw et Warneke, 2007). Dûs à leur relative faible affinité protonique (approximativement entre 118 et $100,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$), les composés majeurs de l'air (N_2 et O_2) subissent des collisions non réactives avec les ions H_3O^+ et agissent donc comme gaz tampon (Hewitt et al., 2003) ;
- un analyseur. Différents analyseur existent suivant le PTR-MS utilisé. Pendant cette étude, deux PTR-MS différents sont utilisés. Un PTR-(ToF)-MS (Proton Transfer Reaction - Time of Flight - Mass Spectrometer, Ionicon Analytik) avec un analyseur en temps de vol est utilisé pour l'identification des produits de dégradation des pesticides en phase gazeuse. Un HS-PTR-MS (High Sensitivity - Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer, Ionicon Analytik) possédant un analyseur quadripolaire est utilisé pour le suivi des composés gazeux

lors de la génération et la détermination des concentrations des radicaux $\cdot\text{OH}$ (DMB et m-xylène).

Cas du PTR-(ToF)-MS :

Un schéma du PTR-(ToF)-MS est présenté Figure II.11. Cet appareil mesure le temps de vol des ions accélérés entre deux électrodes afin de séparer les ions et de remonter au rapport masse sur charge (m/z).

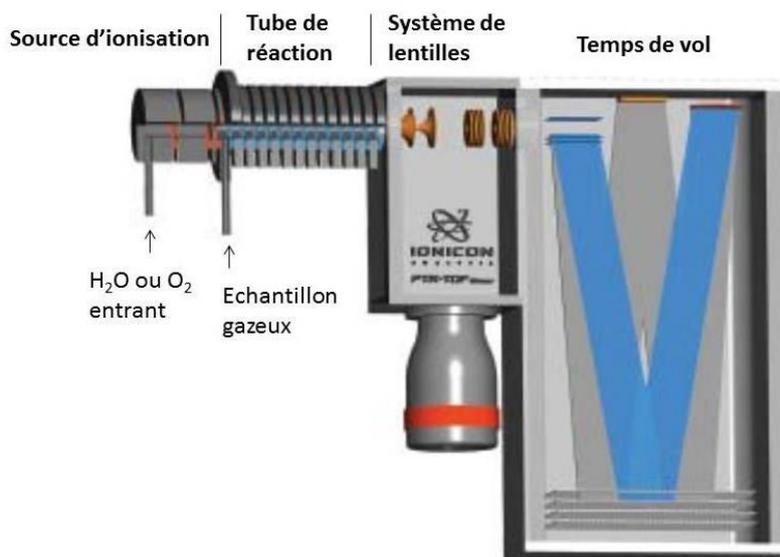


Figure II.11 : Schéma du PTR-(ToF)-MS, Ionicon Analytik

Cet analyseur possède une haute résolution de masse avec un $m/\Delta m$ variant de 3200 à 4500 permettant de séparer deux composés avec la même masse nominale.

Il est possible d'utiliser cet appareil avec un autre ion précurseur qu' H_3O^+ comme NO^+ ou O_2^+ . Le mode ionisation par O_2^+ est utilisé dans notre étude et est décrit suivant l'Equation II.19.



Cet outil permet de détecter une gamme plus large de composés gazeux et pas seulement ceux présentant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau. Ainsi des composés chlorés ou bromés peuvent être analysés, ce qui présente un avantage pour la détection des produits de dégradation des pesticides sélectionnés.

Pour toutes les analyses, le PTR-(ToF)-MS est connecté à la sortie du ballon avec un débit d'aspiration de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et les paramètres utilisés lors des différentes expériences de cette étude sont les suivants : le potentiel électrique appliqué au tube de réaction (U_{drift}) est de 544,5 V, la température (T_{drift}) et la pression (P_{drift}) dans le tube de réaction sont respectivement de 50°C et de 2,04 mbar. Le rapport E/N entre l'intensité du champ électrique (E en $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) et la densité du gaz (N en cm^3) est de 130 Td (1 Townsend (Td) = $10^{-17} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}$). E/N caractérise le tube de réaction. Une haute valeur du E/N augmente l'énergie de collision dans le tube de réaction, ce qui augmente la fragmentation mais diminue la formation de clusters d'eau ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$). Les clusters d'eau sont un assemblage de molécules d'eau qui peuvent réagir avec les composés organiques volatils dans le tube de réaction et créer des interférences. Ainsi le choix de la valeur du ratio E/N doit être un compromis entre la sensibilité, la fragmentation et la proportion de clusters d'eau.

Les données du PTR-(ToF)-MS sont analysées avec le logiciel Tof Viewer 1.4.3. La fonction Gaussienne est utilisée pour l'intégration des pics.

Cas du HS-PTR-MS :

Le HS-PTR-MS permet le suivi du DMB et du m-xylène permettant respectivement la génération et la détermination des concentrations en radicaux $\cdot\text{OH}$, ainsi que des produits de dégradation correspondant aux réactions d'ozonolyse du DMB et d'oxydation du m-xylène, nécessaires afin de vérifier que ces deux réactions aient bien lieu. Son principe de fonctionnement est le même que celui du PTR-(ToF)-MS à l'exception de la nature de l'analyseur : un quadripôle plutôt qu'un temps de vol. La différence d'analyseur implique une résolution plus faible que le PTR-(ToF)-MS. La résolution est seulement unitaire. La Figure II.12 présente un schéma de cet appareil.

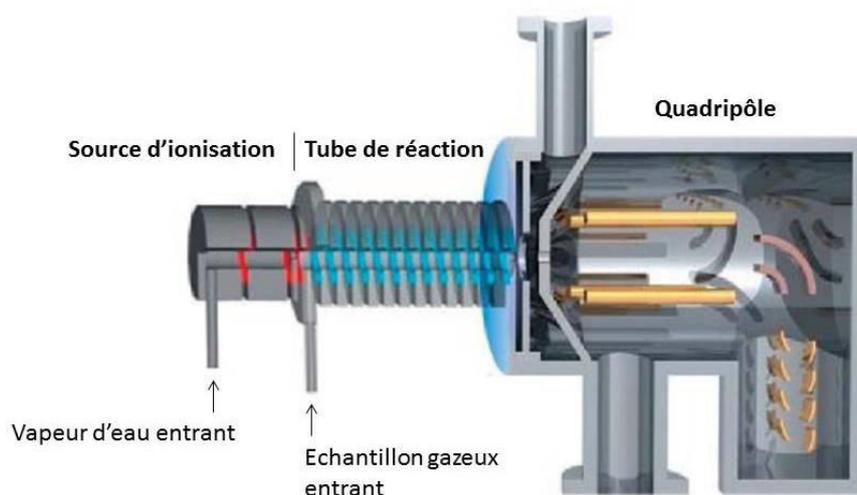


Figure II.12 : Schéma du HS-PTR-MS, Ionicon Analytik

Il est utilisé avec un mode d'ionisation par H_3O^+ avec les paramètres suivants : $E/N = 144 \text{ Td}$, $U_{\text{drift}} = 600 \text{ V}$, $T_{\text{drift}} = 60^\circ\text{C}$ et $P_{\text{drift}} = 2,08 \text{ mbar}$.

Les ions suivis avec le HS-PTR-MS sont présentés dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : Ions suivis des composés et produits de dégradation correspondant aux réactions d'ozonolyse du DMB et d'oxydation du m-xylène

Composés et produits formés suivis	Ions suivis (m/z)
Pour l'ozonolyse du DMB	
DMB	85/57/41
Acétone	59
Méthanol	33
Méthylglyoxal	73
Hydroxyacétone	75
Pour l'oxydation du m-xylène	
m-xylène	107
Glyoxal	59
Méthylglyoxal	73
m-tolualdéhyde	121
Diméthylphénol	123
2,6-diméthyl-p-benzoquinone	137

Le DMB est un alcène qui a tendance à se fragmenter facilement en analyse PTR-MS suivant les ions $m/z = 71, 57, 43$ et 41 (Jobson et al., 2005). Tous ces ions ont été suivi avec le HS-PTR-MS mais seuls les ions $m/z = 85, 57$ et 41 sont utilisés pour le suivi du DMB. En effet, les ions $m/z = 71$ et 43 ne suivent pas toujours bien l'évolution de l'ion principal du DMB ($m/z = 85$) et peuvent potentiellement surestimer les quantités en DMB.

La Figure II.13 présente l'évolution des concentrations de l'ensemble des composés suivis en continu avec le HS-PTR-MS. Les composés suivis sont le DMB et ses produits d'ozonolyse ainsi que le m-xylène et ses produits d'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$.

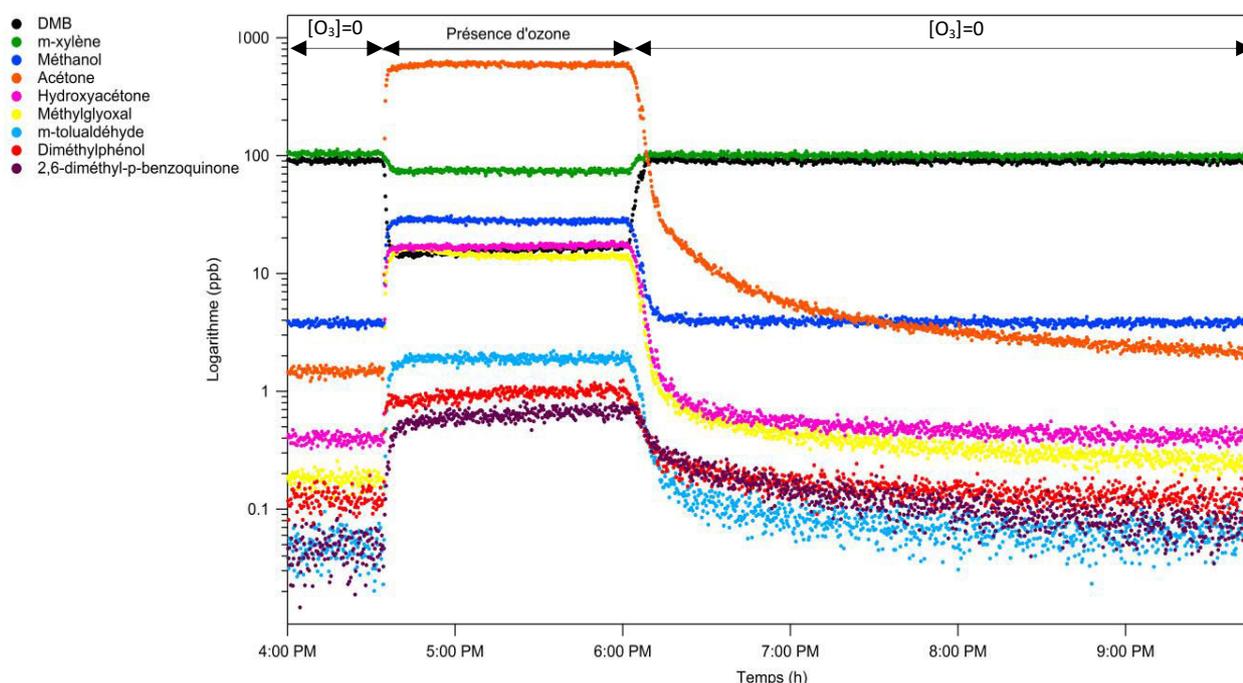


Figure II.13 : Suivi temporel des concentrations des composés et produits de dégradation correspondant aux réactions d'ozonolyse du DMB et d'oxydation du m-xylène à l'aide du HS-PTR-MS

En absence d'ozone dans le ballon, la génération du DMB et du m-xylène est stable (Figure II.13, $[\text{O}_3] = 0$). En présence d'ozone, les concentrations en DMB et m-xylène diminuent très rapidement (de l'ordre de quelques minutes) puis se stabilisent. Lorsque l'ozone est éliminé du système, les concentrations reviennent au niveau initial. L'évolution temporelle des produits de dégradation suit parfaitement les variations de concentrations du DMB et du m-xylène. Leurs concentrations augmentent en présence d'ozone et est stable durant cette période. En l'absence d'ozone leurs concentrations diminuent et se stabilisent. L'évolution de ces produits confirme bien la réalisation dans le ballon des réactions d'ozonolyse du DMB et

d'oxydation du m-xylène. La génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ « noirs » est donc stable et reproductible.

9) Détermination des constantes cinétiques des pesticides

L'obtention des constantes de pseudo-premier ordre se fait par l'analyse des profils temporels lors de la dégradation des pesticides par exposition à la lumière et aux oxydants.

9.1 Détermination des constantes de photolyse

Les réactions de photolyse directe étudiées induites par le rayonnement de la lampe utilisée avec les pesticides adsorbés sur des particules sont décrites par une réaction uni-moléculaire comme l'indique l'Equation II.20 :



La fréquence de photolyse de premier ordre J_{obs} (s^{-1}) de la réaction précédente, peut être obtenue suivant l'Equation II.21 :

$$\frac{d[Pesticide_{ads}]}{dt} = -J_{obs} \times [Pesticide_{ads}] \quad (\text{Eq. II.21})$$

Après intégration, la fréquence de photolyse J_{obs} est obtenue par régression linéaire de l'Equation II.22 suivante :

$$\ln\left(\frac{[Pesticide_{(ads)}]_t}{[Pesticide_{(ads)}]_0}\right) = -J_{obs} \times t \quad (\text{Eq. II.22})$$

Le temps de vie (en seconde) vis-à-vis de la photolyse directe pour la lampe utilisée est défini par l'Equation II.23 :

$$\tau = \frac{1}{J_{obs}} \quad (\text{Eq. II.23})$$

Le temps de vie obtenu est ensuite converti en jours en considérant une exposition à la lumière de 12 h par jour. Ce temps de vie correspond à la photolyse directe des pesticides étudiés vis-à-vis de la lampe utilisée. Une première approximation des temps de vie vis-à-vis du soleil sera effectuée dans la partie III. Résultats afin de rapprocher nos expériences à ce qu'il se passe dans l'atmosphère.

9.2 Détermination des constantes cinétiques de réaction avec un oxydant

Les réactions mises en jeu pour l'étude des cinétiques de dégradation des pesticides adsorbés sur une surface avec un oxydant atmosphérique étant bi-moléculaires, c'est-à-dire faisant intervenir deux molécules, deux mécanismes distincts peuvent être appliqués suivant si l'oxydant s'adsorbe ou pas sur la surface considérée. Ces mécanismes permettent de simuler les mécanismes cinétiques de réactions hétérogènes et sont présentés en détails dans la partie I. Bibliographie.

9.2.1 Mécanisme de Langmuir-Rideal (L-R)

Ce mécanisme cinétique est basé sur le principe d'une réaction directe de collision entre l'oxydant présent en phase gazeuse (ozone ou radicaux hydroxyyles) et le pesticide d'intérêt adsorbé sur une surface comme le présente la Figure II.14 :

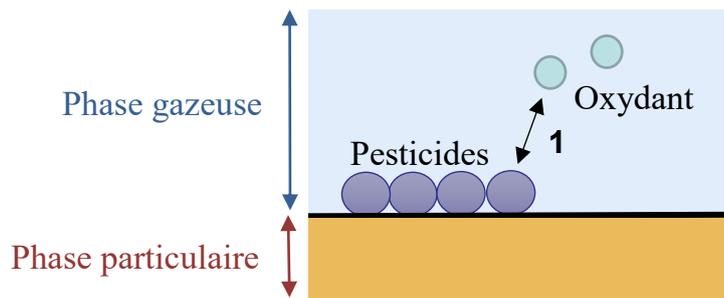


Figure II.14 : Schéma du mécanisme cinétique de Langmuir-Rideal

Le mécanisme de Langmuir-Rideal est décrit par l'Equation II.24 :



La vitesse de dégradation du pesticide considéré en fonction du temps est définie Equation II.25 :

$$\frac{d[\text{Pesticide}_{(ads)}]}{dt} = -k_{(\text{oxydant})} \times [\text{Pesticide}_{(ads)}] \times [\text{oxydant}_{(g)}] \quad (\text{Eq. II.25})$$

où $k_{(\text{oxydant})}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est la constante de second ordre de la réaction, $[\text{oxydant}_{(g)}]$ ($\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$) est la concentration constante en oxydant présente en phase gazeuse et $[\text{Pesticide}_{(ads)}]$ est la concentration en pesticide adsorbé sur les particules ($\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-2}$).

La concentration en oxydants en phase gazeuse est continuellement renouvelée et en excès par rapport à celles des pesticides adsorbés. Elle peut donc être considérée comme constante et la cinétique de la réaction peut être assumée de pseudo-premier ordre. Après intégration de l'Equation II.25, on obtient l'Equation II.26 :

$$\ln\left(\frac{[Pesticide_{(ads)}]_t}{[Pesticide_{(ads)}]_0}\right) = -k_{(obs)} \times t \quad (\text{Eq. II.26})$$

où $k_{(obs)}$ (s^{-1}) est la constante cinétique de pseudo-premier ordre.

La constante cinétique de pseudo-premier ordre $k_{(obs)}$ est donnée suivant l'Equation II.27 :

$$k_{(obs)} = k_{(oxydant)} \times [oxydant_{(g)}] \quad (\text{Eq. II.27})$$

Ainsi en traçant $\ln\left(\frac{[Pesticide_{(ads)}]_t}{[Pesticide_{(ads)}]_0}\right)$ en fonction du temps t , une régression linéaire permet de déterminer $k_{(obs)}$. En traçant les $k_{(obs)}$ ainsi obtenus en fonction de la $[oxydant_{(g)}]$, par régression linéaire $k_{(oxydant)}$ est déterminé.

Le temps de vie atmosphérique des pesticides vis-à-vis de l'oxydant atmosphérique en phase gazeuse considéré, τ (s) peut être estimé suivant l'Equation II.28 :

$$\tau = \frac{1}{k_{(oxydant)} \times [oxydant_{atmo (g)}]} = \frac{1}{k_{(obs)}} \quad (\text{Eq. II.28})$$

où $[oxydant_{atmo (g)}]$ (molécule.cm^{-3}) correspond à la concentration atmosphérique moyenne de l'oxydant considéré. La concentration d'ozone atmosphérique moyenne est de 40 ppb correspondant à $9,85 \cdot 10^{11}$ molécules. cm^{-3} (Vingarzan, 2004) et la concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ est de 10^6 molécules. cm^{-3} (Palm, 2011a; Lawrence et al., 2001; Prinn et al., 2001). Le temps de vie obtenu est ensuite converti en jours en considérant une exposition à l'ozone de 24 h par jour et aux radicaux $\cdot\text{OH}$ de 12 h par jour.

9.2.2 Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood se décompose en deux étapes. Tout d'abord, l'oxydant présent en phase gazeuse s'adsorbe à la surface de la particule (1), avant de réagir avec le pesticide considéré déjà adsorbé (2). Ces deux étapes sont représentées sur la Figure II.15 :

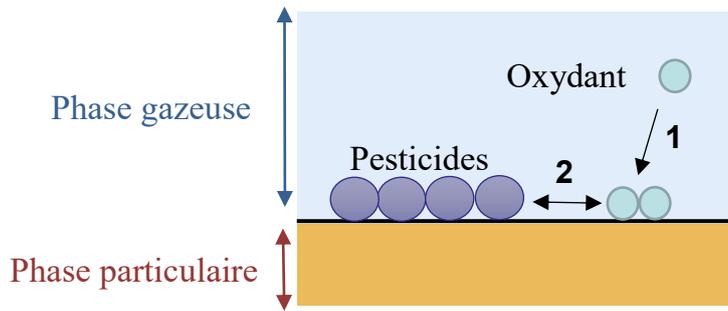


Figure II.15 : Schéma du mécanisme cinétique de Langmuir-Hinshelwood

Ce mécanisme cinétique en deux étapes est décrit suivant les Equations II.29 et II.30 :



Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est modélisé par une régression non-linéaire dépendante de la concentration en oxydant présent en phase gazeuse.

De la même manière que pour le mécanisme de L-R, l'Equation II.25 permet de décrire la vitesse de dégradation du pesticide considéré et l'Equation II.26 est l'intégration de l'Equation II.25 permettant d'obtenir la constante de pseudo-premier ordre $k_{(obs)}$.

La constante de réaction de pseudo-premier ordre $k_{(obs)}$ (s^{-1}) pour le mécanisme de L-H est donnée par l'Equation II.31 :

$$k_{(obs)} = \frac{k_{max} \times K_{oxydant} \times [oxydant_{(g)}]}{1 + K_{oxydant} \times [oxydant_{(g)}]} \quad (\text{Eq. II.31})$$

où k_{max} (s^{-1}) est la constante maximale obtenue pour une forte concentration en oxydant et $K_{oxydant}$ (molécule.cm^{-3}) est la constante d'équilibre oxydant gazeux-surface. Ces deux paramètres sont obtenus par une régression non linéaire des moindres carrés des $k_{(obs)}$ expérimentaux en fonction des $[oxydant_{(g)}]$ suivant l'Equation II.31. La constante de réaction de second ordre est donc dépendante de manière non linéaire aux concentrations d'oxydant en phase gazeuse.

En traçant $k_{(obs)}$ obtenus en fonction de $[oxydant_{(g)}]$, les constantes k_{max} et $K_{oxydant}$ sont déterminées par une régression non-linéaire.

Le temps de vie atmosphérique du pesticide vis-à-vis de l'oxydant considéré τ (s) peut être déterminé suivant l'Equation II.32 :

$$\tau = \frac{1}{k_{(obs)}} = \frac{1}{k_{(oxydant)} \times [oxydant\ atmo\ (g)]} \quad (\text{Eq. II.32})$$

où comme pour le mécanisme L-R, $[oxydant\ atmo\ (g)]$ (molécule.cm⁻³) correspond à la concentration atmosphérique moyenne de l'oxydant considéré.

10) Détermination des incertitudes

- Temps des expériences

Une incertitude de 10 min est considérée pour chaque prélèvement d'échantillon de particules. Cette incertitude correspond au temps d'enlever le ballon, de peser la quantité souhaitée de particules, de remettre le ballon et de stabiliser à nouveau le système.

- Concentrations en pesticides adsorbés

Les incertitudes sur les concentrations en pesticides sont calculées comme étant l'écart-type des concentrations au temps $t = 0$ h sur une série de 3 expériences. Les incertitudes relatives varient de 2 % à 8 % suivant le pesticide considéré.

- Concentrations d'ozone

Les erreurs sur les concentrations d'ozone sont calculées comme étant l'écart-type des différentes mesures des concentrations d'ozone données par l'analyseur d'ozone pendant la durée de l'expérience.

- Concentrations en DMB et m-xylène

Les erreurs sur les concentrations en DMB et m-xylène sont calculées comme étant l'écart-type des différentes mesures des concentrations suivies par le HS-PTR-MS pendant la durée de l'expérience.

- Concentrations en radicaux ·OH

Les incertitudes relatives sur les quotients sont calculées en fonction de l'Equation II.33 :

$$\text{Pour } y = \frac{x}{z}, \text{ on a } \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta z}{z} \quad (\text{Eq. II.33})$$

Les erreurs sur les concentrations en radicaux $\cdot\text{OH}$ sont basées sur la somme des incertitudes des constantes cinétiques et des écart-types des concentrations du m-xylène mesurées par le HS-PTR-MS. Pour le calcul des incertitudes relatives sur les concentrations en radicaux $\cdot\text{OH}$, l'Equation II.33 est appliquée en considérant l'Equation II.17. Ainsi, les incertitudes relatives tiennent compte de la concentration en m-xylène au temps t et 0 de la réaction et de l'erreur sur la constante $k_3 = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Fréquences de photolyse

Les incertitudes sont des déviations standards estimées par le logiciel Igor Pro software (version 6.3.5.5).

- Constantes cinétiques de pseudo premier-ordre et second-ordre pour l'ozonolyse

Les erreurs sur les constantes cinétiques de pseudo premier-ordre et second-ordre proviennent des erreurs statistiques des régressions linéaires et non linéaires des modèles de L-R et L-H. Les incertitudes sont des déviations standards estimées par le logiciel Igor Pro software (version 6.3.5.5).

- Constantes cinétiques de pseudo premier-ordre et second-ordre pour l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$

Les erreurs sur les constantes cinétiques de premier-ordre proviennent des erreurs statistiques des régressions linéaires. Les incertitudes sont des déviations standards estimées par le logiciel Igor Pro software (version 6.3.5.5).

Les incertitudes relatives pour les constantes de second-ordre sont obtenues :

- par l'addition des incertitudes absolues : (a) sur le produit des constantes cinétiques de second-ordre pour l'ozonolyse et des concentrations d'ozone, (b) sur les constantes de premier-ordre obtenues pour les radicaux $\cdot\text{OH}$ et (c) sur l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue (cf. 4) Oxydation des pesticides par les radicaux hydroxyles, partie 4.2 Constantes cinétiques),
- puis par l'utilisation de l'Equation II.33 pour tenir compte des incertitudes sur les concentrations en radicaux $\cdot\text{OH}$.

Références

- ACTA, Association de Coordination Technique Agricole, 2011. 47e édition, Index phytosanitaire.
- AESA, Autorité Européenne de Sécurité des Aliments, 2006. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance fipronil. EFSA Journal. 11, 1–51. Available online: www.efsa.europa.eu/efsajournal, consulté en Juin 2013.
- Al Rashidi, M., Chakir, A., Roth, E., 2014. Heterogeneous oxidation of folpet and dimethomorph by OH radicals: A kinetic and mechanistic study. *Atmos. Environ.* 82, 164–171.
- Al Rashidi, M., El Mouden, O., Chakir, A., Roth, E., Salghi, R., 2011. The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 45, 5997–6003.
- ARS, Agence Régionale de Santé Provence-Alpes-Côte-D’Azur, 2010. Conseil départemental de l’environnement et des risques sanitaires et technologiques : Plan de lutte contre le moustique *Aedes albopictus* dans le département des Bouches du Rhône. http://www.ars.sante.fr/fileadmin/PACA/Site_Ars_Paca/Votre_Sante/Veille_sanitaire/Maladies_infectieuses/Chikungunya_et_Dengue/plan_lutte_moustique_BdR.pdf, consulté en Septembre 2015.
- Aschmann, S.M., Arey, J., Atkinson, R., 1996. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with methacrolein and methyl vinyl ketone. *Atmos. Environ.*, 30, 2939–2943.
- Aschmann, S.M., Tuazon, E.C., Arey, J., Atkinson, R., 2003. Products of the gas-phase reaction of O₃ with cyclohexene. *J. Phys. Chem. A*, 107, 2247–2255.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Winer, A.M., Pitts, J.N., Jr, 1982. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with a series of Alkanes and alkenes at 299 +/- 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 14, 507–516.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Carter, W.P.L., 1983. Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. OH Radical reactions with cycloalkenes. *Int. J. Chem. Kinet.* 15, 1161–1177.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1984. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 16, 1175–1186.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1989. Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of the OH Radical with a Series of Aromatic Hydrocarbons at 296 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 21, 355–365.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1990. Rate constants for the Gas-Phase Reactions of the OH Radicals with the Cresols and Dimethylphenols at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 59–67.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., Shorees, B., 1992. Formation of OH radicals in the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *J. Geophys. Res. [Atmos.]*, 97, 6065–6073.

- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1993. OH radical production from the gas phase reactions of O₃ with series of alkenes under atmospheric conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1357-1363.
- Atkinson, R., Arey, J., Aschmann, S.M., Corchnoy, S.B., Shu, Y., 1995. Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenylacetate, trans-2-hexenal, and linalool with OH and NO₃ radicals and O₃ at 296, and OH radical formation yields from the O₃ reactions. *Int. J. Chem. Kinet.* 27, 941–955.
- Barbas, J.T., Sigman, M.E., Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1776–1780.
- Bidari, A., Ganjali, M.R., Norouzi, P., Hosseini, M.R.M., Assadi, Y., 2011. Sample preparation method for the analysis of some organophosphorus pesticides residues in tomato by ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction. *Food Chem.* 126, 1840–1844.
- Boethling, R.S., Howard, P.H., Meylan, W.M., 2004. Finding and estimating chemical property data for environmental assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2290–2308.
- Chaskopoulou, A., Latham, M.D., Pereira, R.M., Connelly, R., Bonds, J.A.S., Koehler, P.G., 2011. Efficacy of Aerial Ultra-Low Volume Applications of Two Novel Water-Based Formulations of Unsynergized Pyrethroids Against Riceland Mosquitoes In Greece. *Journal of the American Mosquito Control Association*, 27, 414–422.
- Chew, A.A., Atkinson, R., 1996. OH radical formation yields from gas-phase reactions of O₃ with alkenes and monoterpenes. *J. Geophys. Res.*, 101, 28649-28653.
- Cox, R.A., et Derwent, R., 1980. Atmospheric photooxidation reactions. Rates, reactivity, and mechanism for reaction of organic compounds with hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 57–61.
- Dai, P.L., Wang, Q., Sun, J.H., Liu, F., Wang, X., Wu, Y.Y., Zhou, T., 2010. Effects of sublethal concentrations of bifenthrin and deltamethrin on fecundity, growth, and development of the honeybee *Apis mellifera ligustica*. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 644–649.
- Davis, D.D., 1977. Investigation of important hydroxyl radical reactions in the perturbed troposphere. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/3-77/111.
- Décision n° 2000/817/CE du 27/12/00 concernant la non-inscription de la perméthrine dans l'annexe I de la directive 91/414/CEE du Conseil et le retrait des autorisations accordées aux produits phytopharmaceutiques contenant cette substance active. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000D0817&from=FR>, consulté en Septembre 2015.
- De Gouw, J., Warneke, C., 2007. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* 26, 223–257.
- De Laurentiis, E., Socorro, J., Vione, D., Quivet, E., Brigante, M., Mailhot, G., Wortham, H., Gligorovski, S., 2013. Phototransformation of 4-phenoxyphenol sensitised by 4-carboxybenzophenone: Evidence of new photochemical pathways in the bulk aqueous phase and on the surface of aerosol deliquescent particles. *Atmos. Environ.* 81, 569–578.

- Doyle, G.J., Lloyd, A.C., Darnall, K.R., Winer, A.M., Pitts, J.N. Jr., 1975. Gas phase kinetic study of relative rates of reaction of selected aromatic compounds with hydroxyl radicals in an environmental chamber. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 237-241.
- Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Corse, E.W., 1986. Room-Temperature Rate Constants for the Reaction of Oh with Selected Chlorinated and Oxygenated Hydrocarbons. *Int. J. Chem. Kinet.* 18, 1355–1371.
- Fuentes, E., Báez, M.E., Quiñones, A., 2008. Suitability of microwave-assisted extraction coupled with solid-phase extraction for organophosphorus pesticide determination in olive oil. *J. Chromatogr. A* 1207, 38–45.
- Greene, C.R., Atkinson, R., 1992. Rate constants for the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Alkenes at 296 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 24, 803–811.
- Hansen, D.A., Atkinson, R., Pitts, J.N. Jr, 1975. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 79, 1763-1766.
- Hebert, V.R., Hoonhout, C., Miller, G.C., 2000. Reactivity of certain organophosphorus insecticides toward hydroxyl radicals at elevated air temperatures. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1922–1928.
- Hewitt, C.N., Hayward, S., Tani, A., 2003. The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere. *J. Environ. Monit.* 5, 1–7.
- Inserm, Institut national de la santé et de la recherche médical, 2013. Expertise collective, synthèse et recommandations. Pesticides : effets sur la santé.
- Japar, S.M., Wu, C.H., Niki, H., 1974. Rate constants for the reaction of ozone with olefins in the gas phase. *J. Phys. Chem.* 78, 2318-2320.
- Jobson, B.T., Alexander, M.L., Maupin, G.D., Muntean, G.G., 2005. On-line analysis of organic compounds in diesel exhaust using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS). *Int. J. Mass Spectrom.* 245, 78–89.
- Kramp, F., Paulson, S.E., 1998. On the uncertainties in the rate coefficients for OH reactions with hydrocarbons, and the rate coefficients of the 1,3,5-trimethylbenzene and m-xylene reactions with OH radicals in the gas phase. *J. Phys. Chem. A* 102, 2685–2690.
- Kwok, E.S.C., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Arey, J., 1997. Products of the gas-phase reactions of o-, m- and p-xylene with the OH radical in the presence and absence of NO_x. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 2847-2854.
- Lambe, A.T., Zhang, J., Sage, A.M., Donahue, N.M., 2007. Controlled OH Radical Production via Ozone Alkene Reactions for Use in Aerosol Aging Studies. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2357–2363.
- Lawrence, M.G., Jöckel, P., Von Kuhlmann, R., 2001. What does the global mean OH concentration tell us? *Atmos. Chem. Phys.* 1, 37–49.
- 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.
- Lindinger, W., Hansel, A., Jordan, A., 1998. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-

- MS) medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 173, 191–241.
- Liu, Q., Krüger, H., Zetzsch, C., 2005. Degradation study of the aerosol-borne insecticides Dicofol and DDT in an aerosol smog chamber facility by OH radicals in relation to the POPs convention. *Geophys. Res. Abstr.* 7, 05760.
- Lloyd, A.C., Karen, R.D., Winer, AM., Pitts, J.N. Jr, 1976. Relative rate constants for reaction of the hydroxyl radical with a series of alkanes, alkenes and aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 80, 789-794.
- Mason, B., Moore, C.B., 1982. *Principles of Geochemistry* (4th edition) John Wiley, New York, 46-47.
- Meylan, W.M., Howard, P.H., 1993. Computer estimation of the Atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere* 26, 2293-2299.
- Näser, H., Lempe, D., Regen, O., 1990. *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 19th edn.
- Net, S., Nieto-Gligorovski, L., Gligorovski, S., Temime-Rousell, B., Barbati, S., Lazarou, Y.G., Wortham, H., 2009. Heterogeneous light-induced ozone processing on the organic coatings in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 43, 1683–1692.
- Net, S., Alvarez, E.G., Balzer, N., Wortham, H., Zetzsch, C., Gligorovski, S., 2010a. Photolysis and heterogeneous reaction of coniferyl aldehyde adsorbed on silica particles with ozone. *Chem. Phys. Chem.* 11, 4019–4027.
- Net, S., Gligorovski, S., Pietri, S., Wortham, H., 2010b. Photoenhanced degradation of veratraldehyde upon the heterogeneous ozone reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 7603–7611.
- Net, S., Gligorovski, S., Wortham, H., 2010c. Light-induced heterogeneous ozone processing on organic coated particles: Kinetics and condensed-phase products. *Atmos. Environ.* 44, 3286–3294.
- Net, S., Nieto-Gligorovski, L., Gligorovski, S., Wortham, H., 2010d. Heterogeneous ozonation kinetics of 4-phenoxyphenol in presence of photosensitizer. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1545–1554.
- Net, S., Alvarez, E.G., Gligorovski, S., Wortham, H., 2011. Heterogeneous reactions of ozone with methoxyphenols, in presence and absence of light. *Atmos. Environ.* 45, 3007–3014.
- Nicovich J.M., Thompson R.L., Ravishankara A.R., 1981. Kinetics of the reactions of the hydroxyl radical with xylenes. *J. Phys. Chem.*, 85, 2913-2916.
- Nieto-Gligorovski, L.I., Net, S., Gligorovski, S., Wortham, H., Grothe, H., Zetzsch, C., 2010. Spectroscopic study of organic coatings on fine particles, exposed to ozone and simulated sunlight. *Atmos. Environ.* 44, 5451–5459.
- Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., Hurley, M.D., 1987. FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene. *J. Phys. Chem.* 91, 941–946.

- Office of Chemical Safety, 2013. Acceptable Daily Intakes for Agricultural and Veterinary Chemicals. Office of Chemical Safety, Office of Health Protection, Department of Health and Ageing, Australian Government, p. 113.
- Ohta, T., Ohyama, T., 1985. A set of rate constants for the reactions of OH radicals with aromatic hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 3029–3030.
- Orzechowska, G.E., Paulson, S.E., 2002. Production of OH radicals from the reactions of C4–C6 internal alkenes and styrenes with ozone in the gas phase. *Atmos. Environ.* 36, 571–581.
- Palm, W.U., Elend, M., Krueger, H.U., Zetzsch, C., 1997. OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3389–3396.
- Palm, W.U., Millet, M., Zetzsch, C., 1998. OH radical reactivity of pesticides adsorbed on aerosol materials: first results of experiments with filter samples. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 41, 36–43.
- Palm, W.U., Elend, M., Krüger, H.U., Zetzsch, C., 1999. Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: Reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere* 38, 1241–1252.
- Palm, W., 2011a. Persistent Pollution – Past, Present and Future: Chapter 9 Chemistry of POPs in the Atmosphere.
- Palm, W., Krüger, H.U., Elend, M., Zetzsch, C., 2011b. Degradation of the pesticide primisulfuron-methyl in the aerosol-borne state by OH radicals. In: Proceedings of the 3rd International CEMEPE and SECOTOX Conference. pp. 253–258.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *J. Atmos. Chem.* 56, 57–82.
- Perry, R.A., Atkinson, R., Pitts, J.N.Jr., 1977. Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of OH radicals with aromatic hydrocarbons over the temperature range 296–473 K. *J. Phys. Chem.* 81, 296–304.
- Pflieger, M., Monod, A., Wortham, H., 2009. Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 43, 5597–5603.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., Nieto, L., Wortham, H., 2011. The heterogeneous ozonation of pesticides adsorbed on mineral particles: Validation of the experimental setup with trifluralin. *Atmos. Environ.* 45, 7127–7134.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., 2012. Ozonation of isoproturon adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 61, 40–47.
- Pflieger, M., Monod, A., Wortham, H., 2013. Heterogeneous oxidation of terbuthylazine by “dark” OH radicals under simulated atmospheric conditions in a flow tube. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6239–6246.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R., 2001. Interaction of Ozone and Water Vapor with Spark Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O Adsorption, Benzo[a]pyrene Degradation, and Atmospheric Implications. *J. Phys. Chem. A* 105, 4029–4041.

- Prinn, R.G., Huang, J., Weiss, R.F., Cunnold, D.M., Fraser, P.J., Simmonds, P.G., McCulloch, A., Harth, C., Salameh, P., O'Doherty, S., Wang, R.H., Porter, L., Miller, B.R., 2001. Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades. *Science* 292, 1882–1888.
- Ramirez-Romero, R., Chaufaux, J., Pham-Delegue, M.-H., 2005. Effects of Cry1Ab protoxin, deltamethrin and imidacloprid on the foraging activity and the learning performances of the honeybee *Apis mellifera*, a comparative approach. *Apidologie* 36, 601–611.
- Ravishankara, A.R., Wine, P.H., Langford, A.O., 1979. Absolute rate constant for the reaction $\text{OH} (\nu=0) + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ over the temperature range 238–357 °K. *J. Chem. Phys.*, 70, 984–989.
- Règlement d'exécution (UE) n° 781/2013 du 14/08/13 modifiant le règlement d'exécution (UE) n° 540/2011 en ce qui concerne les conditions d'approbation de la substance active fipronil et interdisant l'utilisation et la vente de semences traitées avec des produits phytopharmaceutiques contenant cette substance active. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013R0781&from=FR>, consulté en septembre 2015.
- Samadi, S., Sereshti, H., Assadi, Y., 2012. Ultra-preconcentration and determination of thirteen organophosphorus pesticides in water samples using solid-phase extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography with flame photometric detection. *J. Chromatogr. A* 1219, 61–65.
- Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., Tadeo, J.L., 2008. Determination of organochlorine pesticides in sewage sludge by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 74, 1211–1217.
- Schlosser, E., Brauers, T., Dorn, H.-P., Fuchs, H., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Wahner, A., Kanaya, Y., Kajii, Y., Miyamoto, K., Nishida, S., Watanabe, K., Yoshino, A., Kubistin, D., Martinez, M., Rudolf, M., Harder, H., Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Schurath, U., 2009. Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7923–7948.
- Segal-Rosenheimer, M., Linker, R., Dubowski, Y., 2011. Heterogeneous oxidation of the insecticide cypermethrin as thin film and airborne particles by hydroxyl radicals and ozone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 506–517.
- Siese, M., Becker, K., Brockmann, K., Geiger, H., Hofzumahaus, A., Holland, F., Mihelcic, D., Wirtz, K., 2001. Direct Measurement of OH Radicals from Ozonolysis of Selected Alkenes: A EUPHORE Simulation Chamber Study. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4660–4667.
- SRC, Syracuse Research Corporation, PhysProp Database, estimate from VP/WSol or HENRYWIN: <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>, consulté en Octobre 2013.
- Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Arey, J., 1997. Products of the Gas-Phase Reactions of O_3 with a Series of Methyl-Substituted Ethenes. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3004–3009.
- Vagi, M.C., Petsas, A. S., Kostopoulou, M.N., Karamanoli, M.K., Lekkas, T.D., 2007. Determination of organochlorine pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC/ECD. *Desalination* 210, 146–156.

- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.* 38, 3431–3442.
- Witter, M., Berndt, T., Böge, O., Stratmann, F., Heintzenberg, J., 2002. Gas-phase ozonolysis: Rate coefficients for a series of terpenes and rate coefficients and OH yields for 2-methyl 2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene. *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 394–403.
- Yang, B., Wang, Y., Zhang, W., Liu, C., Shu, X., Shu, J., 2012. Heterogeneous ozonolysis of pirimicarb and isopropalin: mechanism of ozone-induced N-dealkylation and carbonylation reactions. *Environ. Chem.* 9, 521–528.

Partie III : Résultats

Partie III : Résultats

Cette troisième partie présente les résultats obtenus lors de l'étude de la réactivité hétérogène des pesticides adsorbés à la surface de particules de silice vis-à-vis de la lumière, de l'ozone et des radicaux $\cdot\text{OH}$. Cette étude est centrée sur la détermination des cinétiques de dégradation des 8 pesticides étudiés ainsi que sur l'identification des produits de dégradation formés en phase particulaire et en phase gazeuse.

1) Etude préalable des pertes en pesticides adsorbés à la surface des particules de silice

Une étude des pertes en pesticides adsorbés en l'absence d'oxydant ou de lumière a été réalisée avant toute expérience afin de vérifier qu'il n'y ait pas de volatilisation des pesticides adsorbés ou d'hydrolyse. Pour cela, une expérience est réalisée dans les conditions expérimentales d'étude des cinétiques d'ozonolyse et de photolyse à 55 % d'humidité relative sans lumière et sans oxydant. Les particules enrobées de pesticides ont été exposées pendant 26 h à un flux d'air purifié de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. D'après la Figure III.1, en considérant les incertitudes expérimentales, aucune ou de très faibles pertes par volatilisation ou par hydrolyse n'est observée pour les 8 pesticides étudiés dans nos conditions expérimentales. Le taux de perte le plus élevé est de $(2,4 \pm 1,9) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ obtenu pour la pendiméthaline. Lors des études de cinétiques de dégradation les taux de perte de chaque composé seront préalablement retranchés lorsqu'ils ne sont pas nuls.

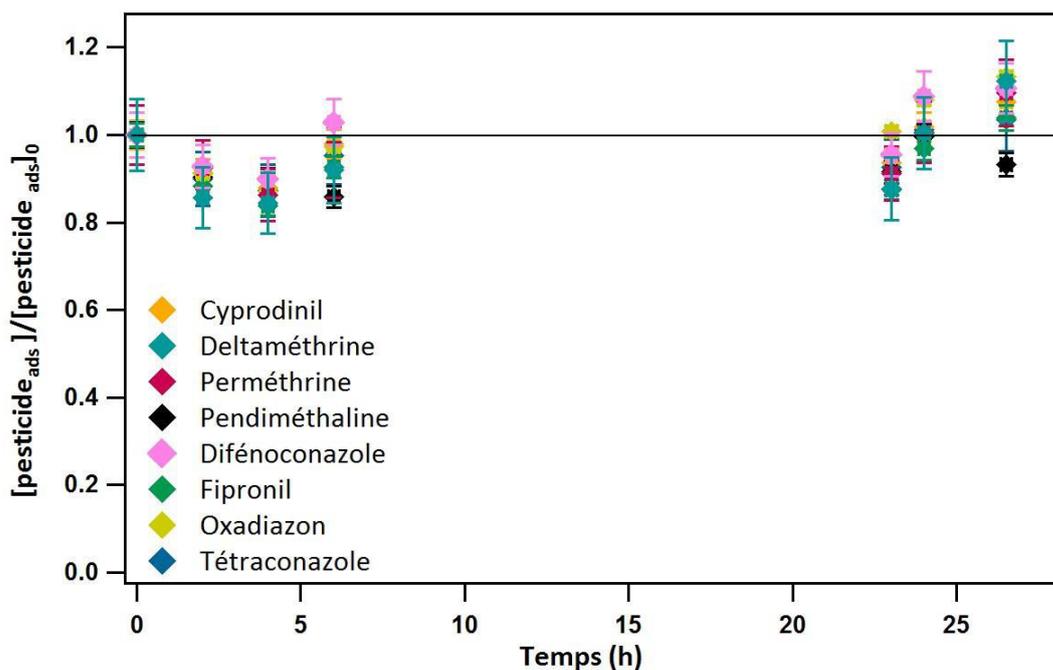


Figure III.1 : Pertes de pesticide par hydrolyse et volatilisation pour une expérience sans oxydant et sans lumière

2) Photolyse des pesticides

2.1 Caractérisation de la lampe xénon utilisée

L'étude des cinétiques de photolyse hétérogène des 8 pesticides est réalisée avec une lampe xénon de 300 W. Dans le but d'interpréter au mieux les résultats cinétiques obtenus et de les transposer à l'atmosphère extérieure, il est nécessaire de caractériser précisément le flux actinique de la lampe utilisée et de le comparer à celui du soleil. Pour caractériser la lampe et la comparer au soleil, les spectres d'émission de la lampe et du soleil ont été réalisés à l'aide du même spectroradiomètre.

Le spectre solaire a été mesuré sur une surface horizontale le 20 Juillet 2015, à Marseille (France) latitude: N 43°18'21.3" et longitude: E 5°22'46.4". Les mesures ont été réalisées de 9 h à 13 h à intervalles réguliers d'une heure afin d'obtenir un spectre moyen de la journée. Les flux actiniques mesurés de 9 h à 13 h (13h correspondant au maximum d'intensité lumineuse) sont comparés à une référence solaire standard ASTM (American Society for Testing and Materials) G173-03 (International standard ISO 9845-1, 1992) Figure III.2.

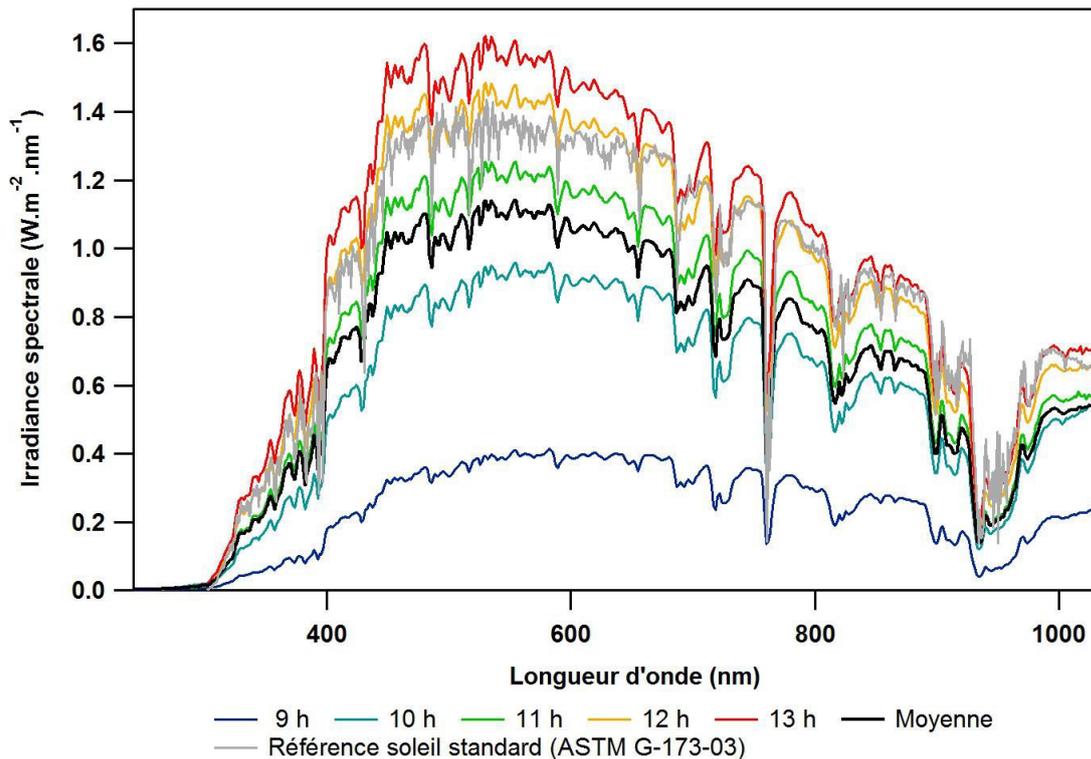


Figure III.2: Flux actinique du soleil (à Marseille Latitude: N 43°18'21.3" Longitude: E 5°22'46.4" le 20/07/2015) de 9 h à 13 h, moyenne et référence solaire standard

Les spectres solaires mesurés sont similaires à celui de la référence. Le spectre standard de référence correspond au spectre obtenu à Marseille autour de 12 h. Cette observation permet de valider le spectroradiomètre utilisé. Une moyenne de l'irradiance spectrale solaire est calculée (Figure III.2) et sera comparée à celle de la lampe.

Afin de mesurer l'intensité lumineuse reçue par les pesticides pendant les expériences de cinétique, le spectroradiomètre est placé à l'intérieur du ballon pyrex utilisé comme réacteur. Celui-ci est fixé à l'évaporateur rotatif modifié et à la distance ballon-lampe utilisée pendant les expériences. Plusieurs mesures sont effectués pour différentes positions dans le ballon afin d'avoir un spectre d'émission moyen de la lampe. Le spectre moyen obtenu permet ainsi d'avoir l'irradiance spectrale reçue par les pesticides en fonction des différentes longueurs d'onde.

Une comparaison entre le spectre d'émission moyen de la lampe et le spectre moyen du soleil est présentée sur la Figure III.3. La même figure présente les spectres d'absorption des

8 pesticides adsorbés sur des particules de silice à des concentrations de 2 mg.g^{-1} de silice (soit entre $9,2 \cdot 10^{19}$ et $2,1 \cdot 10^{20}$ molécules. cm^{-2} selon le pesticide considéré).

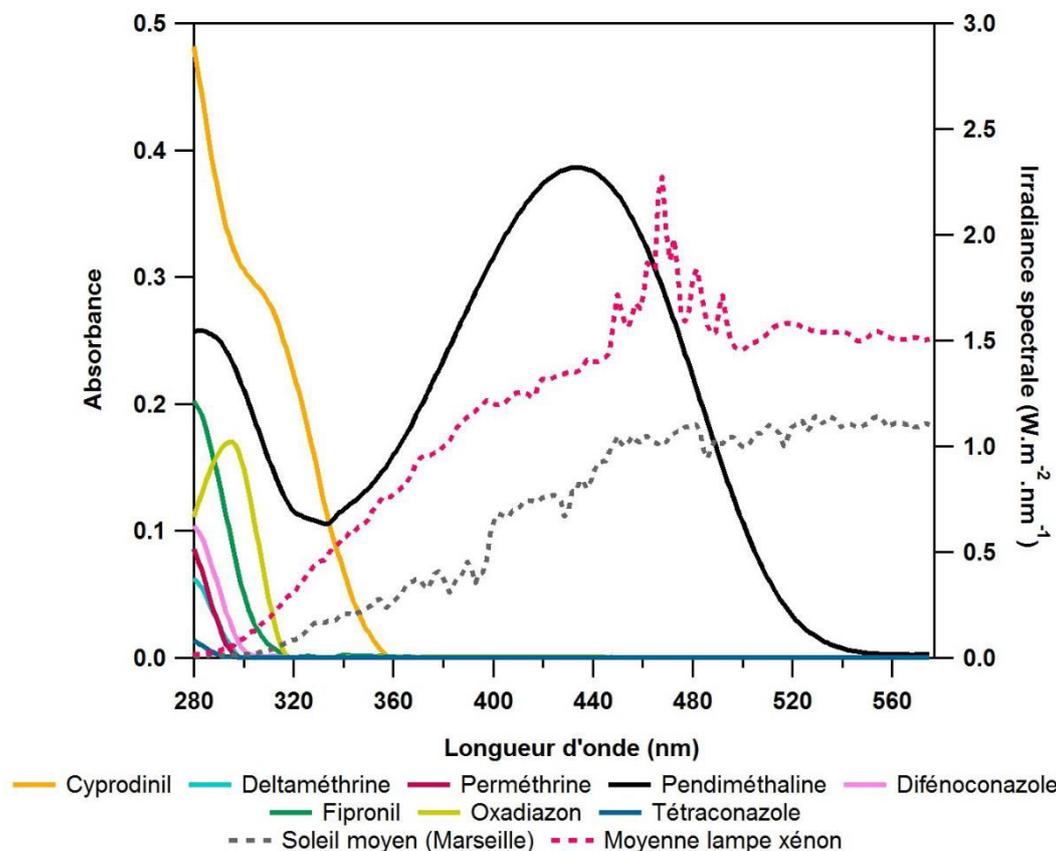


Figure III.3: Irradiance spectrale moyenne mesurée de la lampe de xénon et du soleil (à Marseille Latitude: N 43°18'21.3" Longitude: E 5°22'46.4" le 20/07/2015), ainsi que les absorbances des 8 pesticides adsorbés sur des particules de silice (avec une concentration en pesticides de 2 mg.g^{-1} de silice)

Ces résultats montrent que l'irradiance reçue par les pesticides à l'intérieur du ballon est environ 1,5 fois plus intense que l'irradiance solaire. De plus, en-dessous de 295 nm le soleil n'émet plus alors la lampe de xénon continue à émettre jusqu'à 280 nm. La lampe xénon a donc un rayonnement plus intense que le soleil et à un domaine d'émission plus étendu dans l'UV.

Sept pesticides présentent exclusivement une bande d'absorption entre 280 et 360 nm. Un seul pesticide, la pendiméthaline, possède deux bandes d'absorption consécutives avec des maxima à 280 et 440 nm environ. Les 8 pesticides étudiés sont donc susceptibles de se dégrader lors d'une exposition à la lampe xénon qui possède un spectre d'émission entre 280

et 565 nm. Le soleil n'émet qu'à des longueurs d'onde supérieures à 295 nm. Dans le même temps, 5 pesticides ont une bande d'absorption à des longueurs d'ondes supérieures à 295 nm : le cyprodinil, la pendiméthaline, l'oxadiazon, le fipronil et le difénoconazole. Ces 5 pesticides peuvent donc potentiellement se dégrader lors d'une exposition solaire. Les 3 autres, la deltaméthrine, la perméthrine et le tétraconazole ont des bandes d'absorption inférieures à 295 nm, ce qui implique que ces pesticides ne peuvent pas être photolysés par le rayonnement solaire.

Bien que les spectres moyens d'émission de la lampe et du soleil soient d'intensités différentes, le calcul d'un facteur correctif peut être envisagé pour calculer une fréquence de photolyse par le soleil. Cette approximation permet de transposer dans l'atmosphère réelle les résultats expérimentaux obtenus dans des conditions de laboratoire. Les spectres d'absorption étant différents pour chaque pesticide, un facteur correctif spécifique est calculé pour chaque pesticide. Ce facteur correspond au rapport entre une intégration de l'aire sous la courbe des énergies d'émission de la lampe et une intégration de l'aire sous la courbe des énergies d'émission du soleil moyen. Les bornes de ces intégrations sont déterminées par la gamme de longueurs d'onde d'adsorption du pesticide considéré. Les facteurs correctifs calculés sont présentés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Facteurs correctifs calculés à partir des intégrations des spectres moyens d'émission de la lampe et du soleil pour les différentes gammes d'absorption des pesticides

Pesticide	Gamme de longueurs d'onde d'absorption (nm)	Aire d'intégration du spectre de la lampe (W.m⁻²)	Aire d'intégration du spectre solaire (W.m⁻²)	Facteur correctif
Cyprodinil	280 - 359	26,29 ± 0,12	8,55 ± 0,06	3,07 ± 0,18
Oxadiazon	280 - 318	4,12 ± 0,04	0,90 ± 0,01	4,60 ± 0,05
Fipronil	280 - 319	4,42 ± 0,04	0,98 ± 0,01	4,53 ± 0,05
Difénoconazole	280 - 316	3,55 ± 0,04	0,75 ± 0,01	4,72 ± 0,05
Perméthrine	280 - 299	0,72 ± 0,01	0,205 ± 0,01	3,53 ± 0,02
Deltaméthrine	280 - 299	0,72 ± 0,01	0,21 ± 0,01	3,53 ± 0,02
Tétraconazole	280 - 298	0,64 ± 0,01	0,19 ± 0,01	3,36 ± 0,02
Pendiméthaline	280 - 565	319,62 ± 0,46	185,93 ± 0,29	1,72 ± 0,80

Les facteurs correctifs listés dans le Tableau III.1 sont compris entre 1,72 pour la pendiméthaline et 4,72 pour le difénoconazole.

2.2 Cinétiques de photolyse

Les 8 pesticides étudiés adsorbés sur les particules de silice sont exposés séparément à la lumière de la lampe xénon de 300 W pendant 26 h. Le profil temporel du suivi des concentrations de pesticides adsorbés, normalisées par rapport à la concentration initiale adsorbée, est établi afin de déterminer les fréquences de photolyse de chaque pesticide en phase particulaire vis-à-vis à la lampe. La Figure III.4 présente les profils temporels obtenus pour les 8 pesticides.

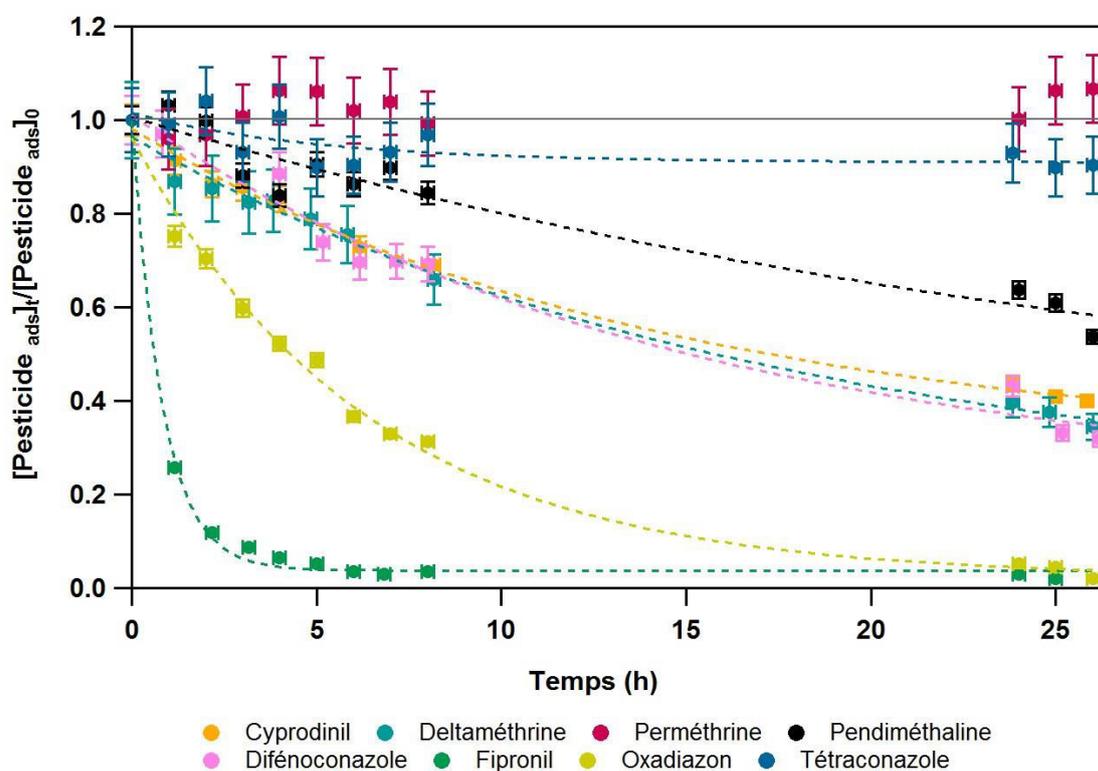


Figure III.4 : Profil temporel de la concentration normalisée par rapport à la concentration initiale (t = 0 h) obtenus pour une exposition individuelle de 8 pesticides à une lampe xénon de 300 W

Sept des huit pesticides étudiés présentent une dégradation significative par photolyse directe. L'ordre de réactivité est le suivant : fipronil > oxadiazon > difénoconazole > deltaméthrine > cyprodinil > pendiméthaline > tétraconazole > perméthrine. La dégradation observée dans les conditions expérimentales de l'étude est comprise entre 6 % pour le tétraconazole et plus de

98 % pour le fipronil et l'oxadiazon après 26 h d'exposition. Seule la perméthrine ne présente aucune dégradation significative.

A partir de la Figure III.4, le logarithme népérien de la concentration normalisée par rapport à la concentration initiale adsorbée de chaque pesticide est tracé en fonction du temps Figure III.5.

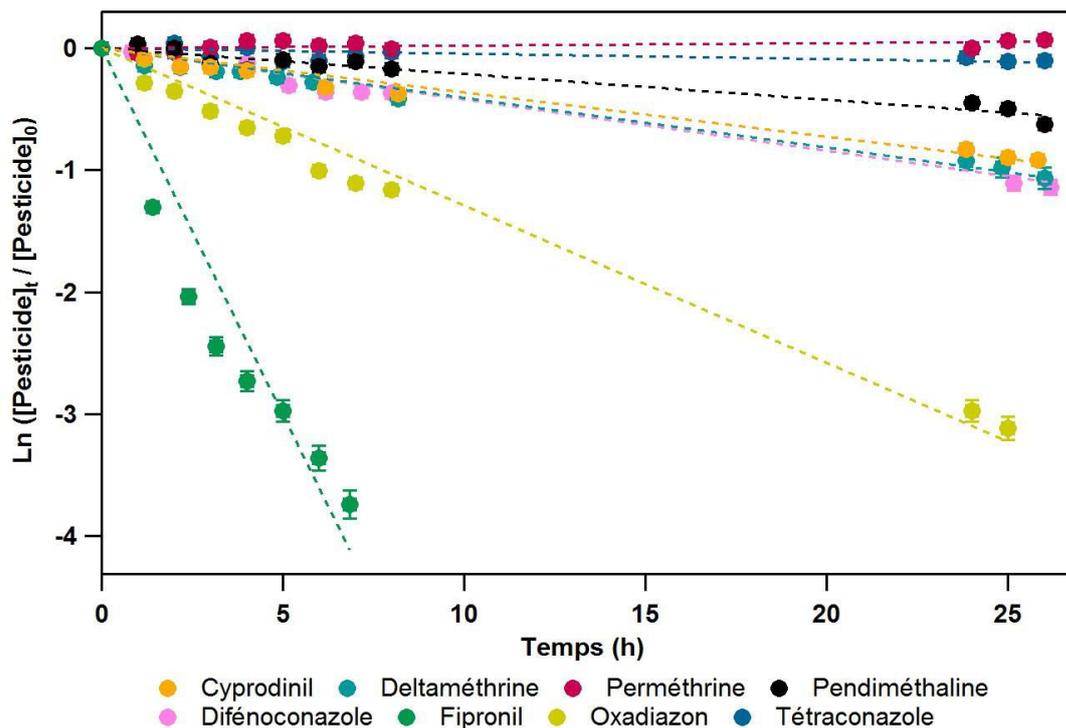


Figure III.5: Logarithme népérien de la concentration en pesticide normalisée par rapport à la concentration initiale à t = 0 h

Les droites obtenues donnent accès aux fréquences de photolyse de premier ordre J_{obs} . Ces constantes de vitesse correspondent aux pentes des droites de la Figure III.5 et sont résumées dans le Tableau III.2. A partir de ces fréquences de photolyse, un temps de vie en réacteur est calculé pour une exposition de 12 h par jour (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Fréquences de photolyse J_{obs} et temps de vie des 8 pesticides exposés séparément à la lampe xénon de 300 W (pour une journée de 12 h d'exposition)

Pesticide	Fréquence de photolyse J_{obs} (s^{-1})	Temps de vie en réacteur (jours)
Fipronil	$(1,7 \pm 0,1).10^{-4}$	0,1
Oxadiazon	$(3,4 \pm 0,1).10^{-5}$	0,7
Difénoconazole	$(1,4 \pm 0,1).10^{-5}$	1,7
Deltaméthrine	$(1,1 \pm 0,1).10^{-5}$	2,1
Cyprodinil	$(9,2 \pm 0,3).10^{-6}$	2,5
Pendiméthaline	$(5,9 \pm 0,4).10^{-6}$	3,9
Tétraconazole	$(1,2 \pm 0,3).10^{-6}$	19,3
Perméthrine	$< (1,2 \pm 0,3).10^{-6}$	$> 19,3$

Les fréquences de photolyse obtenues varient de $1,7.10^{-4} s^{-1}$ pour le fipronil à moins de $1,2.10^{-6} s^{-1}$ pour la perméthrine. Elles correspondent à des vitesses de photolyse directe différentes suivant le pesticide considéré. Parmi les pesticides étudiés et dans nos conditions d'irradiation, le fipronil est le pesticide qui se dégrade le plus rapidement. Il a une vitesse de dégradation à la lumière 5 fois supérieure à celle de l'oxadiazon et plus de 140 fois supérieure à celle du tétraconazole. La deltaméthrine et la perméthrine font parties de la même famille chimique des pyréthrinoïdes, mais ont un comportement vis-à-vis de la lumière totalement différent. En effet, la perméthrine ne se photolyse pas dans nos conditions expérimentales, contrairement à la deltaméthrine qui a une durée de vie de 2,1 jours. Des études antérieures sur la phase solide, Fernández-Álvarez et al. (2007) et Ruzo et al. (1982, 1980), avaient déjà montrées que les pyréthrinoïdes chlorées (comme la perméthrine) sont plus stables à la lumière que les pyréthrinoïdes bromées (telle que la deltaméthrine). Nos résultats sont donc en accord avec ce qui a été observé dans la littérature.

Les temps de vie présentés dans le Tableau III.2, varient selon les pesticides considérés entre 0,1 jour pour le fipronil et plus de 19,3 jours pour la perméthrine. Cependant, ces temps de vie ne peuvent pas être directement assimilés à des temps vie dans l'atmosphère réelle en raison de la différence de flux actinique entre la lampe xénon et le soleil.

On peut toutefois noter que les temps de vie atmosphérique sont nécessairement plus longs que les temps de vie en réacteur puisque le flux actinique de la lampe est supérieur à celui du soleil.

Les facteurs correctifs présentés dans le Tableau III.1 pour chaque pesticide permettent une estimation des fréquences de photolyse (J'_{obs}) et des temps de vie atmosphériques pour 12 h d'ensoleillement par jour (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Fréquences de photolyse J'_{obs} et temps de vie des 8 pesticides étudiés séparément et transposés à l'atmosphère par l'introduction d'un facteur correctif (pour une journée de 12 h d'ensoleillement)

Pesticide	Fréquence de photolyse J'_{obs} (s^{-1})	Temps de vie atmosphérique (jours)
Fipronil	$(3,8 \pm 0,2).10^{-5}$	0,6
Oxadiazon	$(7,4 \pm 0,1).10^{-6}$	3,1
Difénoconazole	$(3,0 \pm 0,2).10^{-6}$	7,7
Deltaméthrine	$(3,1 \pm 0,1).10^{-6}$	7,5
Cyprodinil	$(3,0 \pm 0,5).10^{-6}$	7,7
Pendiméthaline	$(3,4 \pm 1,2).10^{-6}$	6,8
Tétraconazole	$(3,6 \pm 0,3).10^{-7}$	64,3
Perméthrine	$< (3,4 \pm 0,3).10^{-7}$	$> 68,1$

Les fréquences de photolyse transposées à l'atmosphère J'_{obs} varient entre $3,8.10^{-5} s^{-1}$ pour le fipronil et plus de $3,4.10^{-7} s^{-1}$ pour la perméthrine. Les fréquences de photolyse atmosphériques, calculées par application des facteurs correctifs, sont inférieures à celles déterminées avec la lampe xénon. L'ordre des vitesses de dégradation à la lumière solaire est le suivant : fipronil > oxadiazon > pendiméthaline > deltaméthrine > difénoconazole > cyprodinil > tétraconazole > perméthrine. Il est sensiblement différent de celui obtenu en réacteur avec une exposition à une lampe xénon. Les temps de vie atmosphérique issus des fréquences de photolyse atmosphérique varient de 0,6 jour pour le fipronil à plus de 68,1 jours pour la perméthrine et sont donc relativement longs.

L'utilisation d'une lampe xénon permet donc une première approche de la photolyse directe des pesticides dans l'atmosphère. Pour améliorer cette étude, il serait intéressant de calculer les rendements quantiques des différents pesticides étudiés dans le but de déterminer des fréquences de photolyse appliquées au spectre solaire. Ce calcul, plus proche de la réalité atmosphérique, permettrait d'avoir des valeurs plus précises des temps de vie atmosphérique des pesticides. A l'heure actuelle ce travail est en cours d'élaboration. Enfin, il serait beaucoup plus pertinent de travailler avec un simulateur solaire ou directement en chambre de simulation atmosphérique extérieure afin d'approcher au mieux les conditions réelles et d'appréhender au mieux la photolyse directe des pesticides.

2.2.1 Remarques

Les expériences de photolyse des pesticides sont réalisées indépendamment pour chaque pesticide avec un seul pesticide adsorbé à la surface des particules de silice. Une expérience a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment mais en adsorbant simultanément les 8 pesticides sur les particules de silice. Le but est de voir si la présence de plusieurs pesticides peut avoir une influence sur leur cinétique de dégradation. La Figure III.6 présente l'évolution temporelle des concentrations normalisées par rapport à la concentration initiale adsorbée ($t = 0$ h) de chaque pesticide pour les 8 molécules en mélange.

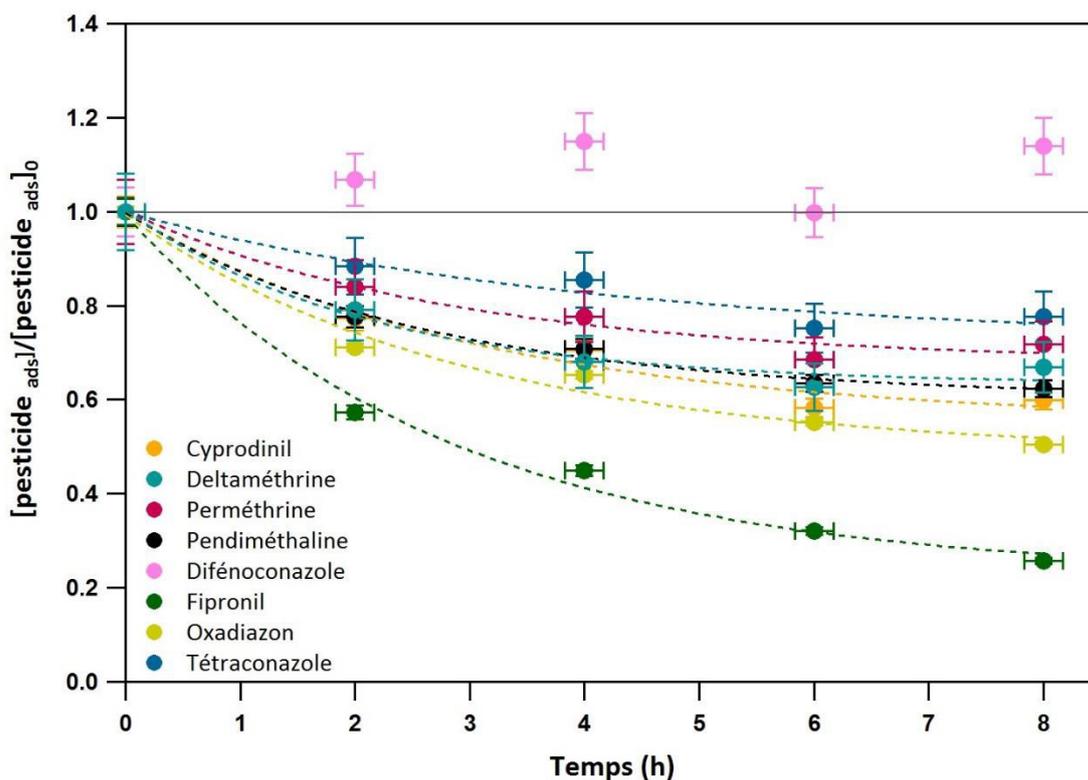


Figure III.6 : Profil temporel de la concentration normalisée par rapport à la concentration initiale ($t = 0$ h) obtenus pour les 8 pesticides adsorbés simultanément sur les particules de silice pendant une exposition de 8h à une lampe xénon de 300 W

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.6. Sept pesticides sur les huit étudiés sont dégradés en 8 h d'exposition avec la lampe xénon de 300 W. L'ordre de réactivité des pesticides en mélange est le suivant : fipronil > oxadiazon > cyprodinil > pendiméthaline > deltaméthrine > perméthrine > tétraconazole. Seul le difénoconazole ne présente aucune perte significative après 8 h d'exposition. Une comparaison peut être effectuée entre la Figure III.4 pour les pesticides exposés individuellement et la Figure III.6 pour le mélange des 8 pesticides. Lorsque les 8 pesticides sont adsorbés simultanément à la surface des particules de silice, quelques modifications de la réactivité des pesticides apparaissent. Ainsi, le difénoconazole se photolyse lorsqu'il est adsorbé seul mais la présence des sept autres pesticides semble inhiber sa réactivité. Pour la perméthrine, le phénomène inverse est observé. Ce pesticide se dégrade en présence des sept autres pesticides adsorbés mais ne présente aucune dégradation lorsqu'il est adsorbé seul. A partir des expériences réalisées avec un mélange de pesticide, des fréquences de photolyse $J_{\text{mélange}}$ ont été déterminées. Elles sont présentées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Fréquences de photolyse $J_{\text{mélange}}$ des 8 pesticides adsorbés en mélange et temps de vie pour une irradiation avec une lampe xénon de 300 W pour 12 h d'exposition par jour.

Pesticide	Fréquence de photolyse $J_{\text{mélange}}$ (s^{-1})	Temps de vie (jours)
Fipronil	$(5,1 \pm 0,3).10^{-5}$	0,5
Oxadiazon	$(2,6 \pm 0,2).10^{-5}$	0,9
Difénoconazole	$< (1,1 \pm 0,1).10^{-5}$	$> 2,1$
Deltaméthrine	$(1,9 \pm 0,3).10^{-5}$	1,2
Cyprodinil	$(2,1 \pm 0,2).10^{-5}$	1,1
Pendiméthaline	$(1,9 \pm 0,2).10^{-5}$	1,2
Tétraconazole	$(1,1 \pm 0,1).10^{-5}$	2,1
Perméthrine	$(1,5 \pm 0,2).10^{-5}$	1,5

Dans le cas d'une adsorption en mélange, le tétraconazole se dégrade 12 fois plus rapidement que lorsqu'il est seul. Par ailleurs, si le fipronil reste le pesticide le plus réactif qu'il soit seul ou en mélange on observe qu'il se dégrade 3 fois plus rapidement lorsqu'il est adsorbé seul. Pour l'oxadiazon et la deltaméthrine les cinétiques de dégradation restent stable qu'ils soient seuls ou en mélange. Par contre, pour le cyprodinil et la pendiméthaline la dégradation est sensiblement plus rapide en mélange, environ 2 et 3 fois plus rapide respectivement. Il semble donc y avoir un phénomène de compétition pour certain pesticide et un effet de photosensibilisation pour d'autres. Dans une étude antérieure, Dureja et al. (1984) avaient montré qu'en présence d'un pesticide de la famille des dinitroanilines possédant le groupement 2,6-dinitroaniline, les pyréthriinoïdes adsorbés sur du verre ou du gel de silice étaient stabilisés vis-à-vis de la photodégradation. Dans cette étude, la pendiméthaline (famille des dinitroanilines) ne stabilise pas les pyréthriinoïdes présents (deltaméthrine et perméthrine) mais au contraire augmente la réactivité des 3 pesticides. Ce phénomène pourrait être lié à la présence d'un quatrième pesticide qui jouerait un rôle de photosensibilisateur pour ces 3 molécules.

Des différences sont donc observées sur les cinétiques de photolyse des pesticides adsorbés seuls et en mélange. Cette observation soulève la question du comportement des pesticides

adsorbés sur des aérosols atmosphériques qui présentent à leur surface de nombreux composés organiques. Cependant, il est impossible de pouvoir étudier en laboratoire toutes les combinaisons possibles d'adsorption sur des aérosols. L'étude en laboratoire permet donc une première approche simplifiée du phénomène de photolyse directe des pesticides dans l'atmosphère.

2.3 Identification des produits de dégradation

Dans cette partie, les produits de photolyse des 8 pesticides étudiés seront présentés. Dans le but d'appréhender le devenir et les implications atmosphériques des pesticides, les produits de dégradation présents dans les phases particulaire et gazeuse ont été recherchés pour une exposition individuelle des 8 pesticides. Les produits de dégradation en phase particulaire ont été identifiés par chromatographies en phase gazeuse et liquide couplées à la spectrométrie de masse en tandem (GC-(QqQ)-MS/MS et LC-(Q-ToF)-MS/MS). Par analyse en GC-(QqQ)-MS/MS, les produits sont identifiés à l'aide de standards ou proposés à partir de l'étude du spectre de masse de la molécule. Avec l'analyse en LC-(Q-ToF)-MS/MS, l'identification ou la proposition d'un produit de dégradation se fait à partir de la masse exacte de l'ion détecté. Pour considérer un composé comme produit de dégradation, les ions détectés doivent être obligatoirement :

- absents des chromatogrammes de la gamme d'étalonnage,
- absents de l'échantillon en début d'expérience (t = 0 h) et
- absents du « blanc » constitué par l'exposition de la silice à la lumière sans adsorption de pesticides.

Les produits de dégradation en phase gazeuse sont détectés à l'aide d'un spectromètre de masse à temps de vol et à une ionisation par transfert de proton (PTR-(ToF)-MS). L'identification des ions se fait à partir de leur masse exacte. Pour qu'une molécule en phase gazeuse soit considérée comme un produit de dégradation, il faut qu'elle soit observée avec le PTR-(ToF)-MS seulement après le début de l'exposition à la lumière.

2.3.1 Photolyse du fipronil

Le fipronil est le pesticide qui se dégrade le plus rapidement à la lumière. Huit produits de dégradation ont été détectés, tous en phase adsorbée. Leurs structures sont présentées dans le Tableau III.5 suivant la technique analytique utilisée : GC-(QqQ)-MS/MS ou LC-(Q-ToF)-MS/MS. Les masses m/z monoisotopiques des ions ayant permis l'identification des molécules formées sont notés R⁺, (R+H)⁺ et (R-H)⁻, et correspondent respectivement à l'ion moléculaire, ou à sa forme protonée ou déprotonée, ou à un fragment, suivant la technique analytique utilisée. Une formule brute est proposée pour chaque ion, ainsi qu'une formule brute de la molécule.

Tableau III.5 : Produits de dégradation de la photolyse du fipronil

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa) ^a	Formule brute de la molécule proposée	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulière	GC-(QqQ)-MS/MS (EI)	333	-	-	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ ⁺	-	C₁₂H₄Cl₂F₆N₄[*]	(1)
		213	-	-	C ₁₁ H ₇ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₃ S ⁺	-	C₁₁H₇Cl₂F₃N₄O₃S	(2)
		299	-	-	C ₁₂ H ₅ ClF ₆ N ₄ ⁺	-	C ₁₂ H ₅ ClF ₆ N ₄	(3)
		383	-	-	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₂ S ⁺	-	C₁₂H₄Cl₂F₆N₄O₂S[*]	(4)
	LC-(Q-ToF)-MS/MS (ESI)	-	-	386,9647	C ₁₂ H ₃ Cl ₂ F ₆ N ₄ ⁻	-0,8	C₁₂H₄Cl₂F₆N₄[*]	(1)
		-	-	450,9330	C ₁₂ H ₃ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₂ S ⁻	-7,2	C₁₂H₄Cl₂F₆N₄O₂S[*]	(4)
		-	-	400,9303	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ F ₃ N ₂ O ₄ S ⁻	-7,4	C ₁₂ H ₇ Cl ₂ F ₃ N ₂ O ₄ S	(5)
		-	-	418,9363	C ₁₂ H ₃ Cl ₂ F ₆ N ₄ S ⁻	-0,3	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ S [*]	(6)
		-	-	400,9289	C ₁₁ H ₃ Cl ₂ F ₄ N ₄ O ₂ S ⁻	0,1	C ₁₁ H ₄ Cl ₂ F ₄ N ₄ O ₂ S	(7)
		-	-	466,9222	C ₁₂ H ₃ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₃ S ⁻	-1,5	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₃ S	(8)
		-	-	398,93332	C ₁₁ H ₄ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₃ S ⁻	0,1	C ₁₁ H ₅ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₃ S	(9)

^a Erreur sur la masse = Masse exacte théorique – Masse mesurée. La masse exacte théorique pour les ions proposés détectés avec la LC-(Q-ToF)-MS/MS est obtenue avec le logiciel « Masslynx Molecular Mass Calculator ».

Les formules brutes des molécules **en gras** sont les produits observés à la fois en GC-(QqQ)-MS/MS et en LC-(Q-ToF)-MS/MS.

* Molécules confirmées par un standard.

Parmi les huit produits de dégradation du fipronil, les molécules $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4$ (1) et $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4O_2S$ (4) sont détectées en GC-(QqQ)-MS/MS et en LC-(Q-ToF)-MS/MS. Les molécules $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4$ (1) et $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4O_2S$ (4) ont été confirmées par l'analyse d'un standard comme étant respectivement le fipronil desulfinyl et le fipronil sulfone. De même, le $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4S$ (6) seulement détecté en LC-(Q-ToF)-MS/MS, a été confirmé avec un standard comme étant le fipronil sulfide. Les formules brutes des ions et des molécules $C_{11}H_5Cl_2F_3N_4O_3S$ (2) et $C_{12}H_5ClF_6N_4$ (3), sont proposées à partir de l'interprétation des spectres de masse obtenus en GC-(QqQ)-MS/MS et présentés sur la Figure III.7.

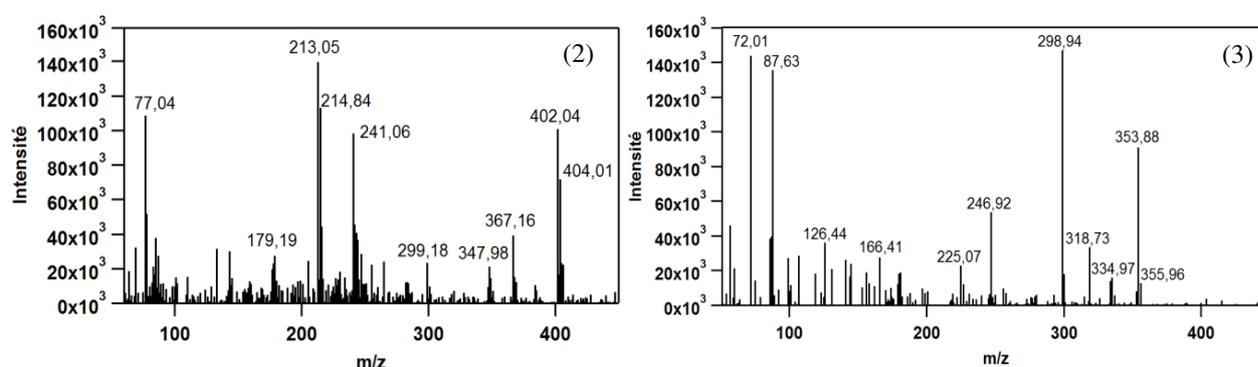


Figure III.7 : Spectres de masse des molécules (2) et (3)

L'identification de la molécule $C_{11}H_7Cl_2F_3N_4O_3S$ (2) est basée sur l'étude des spectres de masse et notamment des massifs isotopiques (Figure III.7). Les ions les plus intenses du massif isotopique le plus lourd, m/z 402, 404 et 406 correspondent à l'ion $C_{11}H_7Cl_2F_3N_4O_3S^+$ incluant les isotopes 35 ou 37 des deux atomes de chlore. La perte d'un atome de chlore sur cet ion conduit à la formation du massif d'ion m/z 367 et 369 avec les abondances relatives 75%-25%. Les ions m/z 348 et 350 correspondent à la perte supplémentaire d'un atome de fluor. Les ions m/z 213, 215 et 217 correspondent à l'ion $C_7H_2Cl_2F_3^+$ et l'ion m/z 241 à $C_7H_2Cl_2F_3N_2^+$. Pour ce dernier ion, le massif isotopique est masqué par les très nombreux ions présents.

Le choix de la molécule $C_{12}H_5ClF_6N_4$ (3) est proposé à partir de l'interprétation du spectre de masse (Figure III.7). Le massif isotopique avec les ions m/z 354 et 356 correspondent à l'ion $C_{12}H_5ClF_6N_4^+$. La perte de l'atome de chlore sur cet ion donne l'ion m/z 319. Les ions m/z 354, 356, 335 et 299 présent sur le spectre de masse ont aussi été observés par Ngim et al. (2000) pour cette même molécule.

Pour la molécule $C_{12}H_7Cl_2F_3N_2O_4S$ (5) observée en LC-(Q-ToF)-MS/MS, l'écart entre la masse exacte observée et la masse exacte théorique est de -7,4 mDa. Cette incertitude sur la masse peut paraître élevée. Cependant, elle est du même ordre que la différence de masse observée pour le fipronil sulfone (4) ($\Delta m = -7,2$ mDa) qui a été confirmée par un standard. La molécule proposée (5) reste donc probable.

Les molécules proposées $C_{11}H_4Cl_2F_4N_4O_2S$ (7), $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4O_3S$ (8) et $C_{11}H_5Cl_2F_3N_4O_3S$ (9) ont été identifiées à l'aide de leurs masses exactes (écart de 0,1; -1,5 et 0,1 mDa respectivement).

Une proposition de schéma de dégradation du fipronil est présentée à partir des molécules précédemment identifiées (Figure III.8).

La formation du fipronil desulfinyl (1), sulfone (4) et sulfide (6), Figure III.8, a été proposée dans des études menées sur la dégradation à la lumière du fipronil dans les sols (Tan et al., 2008; Gunasekara et al., 2007; Connelly, 2001; Bobe et al., 1998) et les eaux (Raveton et al., 2006; Ngim et al., 2000; Bobe et al., 1998). Le fipronil sulfone (4) est formé par photolyse directe du fipronil avec l'addition d'un second atome d'oxygène sur l'atome de soufre. Il se dégrade ensuite à la lumière et en présence d'eau pour former $C_{11}H_5Cl_2F_3N_4O_3S$ (9) (Ngim et al., 2000; Bobe et al., 1998), par perte du groupement $-CF_3$ porté par l'atome de soufre, suivi d'une addition d'un atome d'oxygène. Le fipronil sulfide (6) est produit par la perte d'un atome d'oxygène présent sur le soufre. La perte du groupement $(S=O)$ du fipronil entraîne la formation du fipronil desulfinyl. Celui-ci peut à son tour former la molécule $C_{12}H_5ClF_6N_4$ (3) par perte d'un atome de chlore. Cette réaction a déjà été proposée dans les études de Raveton et al. (2006) et Ngim et al. (2000).

Un exemple d'évolution temporelle obtenu pour les molécules (1), (2), (3) et (4) est présenté sur la Figure III.9.

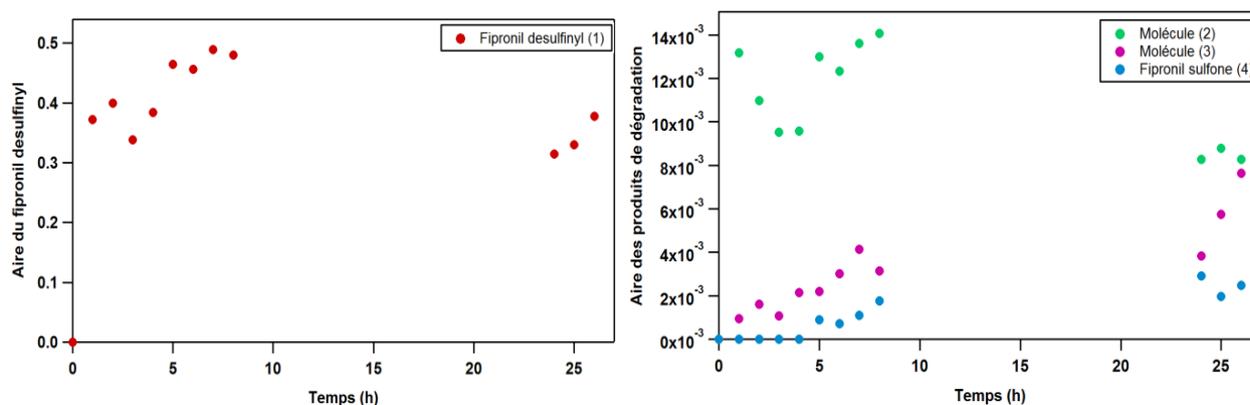


Figure III.9 : Evolution temporelle des molécules fipronil desulfinyl (1), (2), (3) et fipronil sulfone (4)

D'après la Figure III.9, le fipronil desulfinyl (1) est formé dès la première heure d'irradiation du fipronil avec 41 % de fipronil desulfinyl formé par rapport à la quantité initial de fipronil. De même, la molécule (2) se forme rapidement mais avec un taux de conversion de seulement 1 % du fipronil initial. La molécule (3) se forme plus progressivement mais est observable dès le début de l'exposition et correspond à 0,6 % du fipronil initial. Le fipronil sulfone (4) n'est

observable qu'après 5 h d'exposition ce qui, d'après le schéma réactionnel proposé Figure III.8, peut s'expliquer par sa consommation immédiate pour former les molécules (2), (7) et (9) et qui a pour effet de limiter sa concentration.

Les molécules $C_{11}H_5Cl_2F_3N_4O_3S$ (2), $C_{12}H_7Cl_2F_3N_2O_4S$ (5), $C_{11}H_4Cl_2F_4N_4O_2S$ (7) et $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4O_3S$ (8) n'ont pas été proposées dans des études antérieures. La formation de la molécule $C_{11}H_5Cl_2F_3N_4O_3S$ (2) semble similaire à celle de la molécule (9) par la similitude de structure entre ces deux molécules. La formation de la molécule $C_{12}H_7Cl_2F_3N_2O_4S$ (5) est proposée en trois étapes. Tout d'abord, en présence d'eau et de lumière le fipronil se dégrade en fipronil amide, observé dans les études de Gunasekara et al. (2007); Connelly (2001) et Ngim et al. (2000), puis en son acide carboxylique en présence d'eau et de dioxygène observé par Connelly (2001). Ce dernier, par perte du groupement ($-CF_3$) porté par l'atome de soufre et l'addition d'un atome d'oxygène, permet la formation de la molécule (5). La molécule (7) peut provenir de la perte du groupement ($-CF_3$) du fipronil sulfone et l'addition d'un atome de fluor. La formation de la molécule (8) est proposée par la perte d'un groupement ($-CF_3$) porté par le cycle aromatique et l'addition d'un groupement ($-OH$), puis l'addition d'un groupement ($-CF_3$).

Au regard de leur toxicité, le fipronil desulfynil et le fipronil sulfone, sont plus toxiques que le fipronil lui-même (Hainzl et al., 1998). Les produits de dégradation du fipronil, le fipronil desulfynil, le fipronil sulfide et le fipronil sulfone sont 2 à 4 fois plus toxiques que le fipronil (Weston et Lydy, 2014). Ces trois produits de dégradation sont aussi plus persistants dans les sédiments que le fipronil appliqué initialement (Lin et al., 2009).

2.3.2 Photolyse de l'oxadiazon

La photolyse de l'oxadiazon a conduit à la détection par GC-(QqQ)-MS/MS de deux produits de dégradation en phase particulaire. Ces deux produits sont listés dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 : Produits de dégradation de la photolyse de l'oxadiazon

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa)	Formule brute de la molécule proposée	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺	(R-H) ⁻				
Phase particulaire	GC-(QqQ)-MS/MS (EI)	310	-	-	C ₁₅ H ₁₉ ClN ₂ O ₃ ⁺	-	C ₁₅ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	(1)
		276	-	-	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ ⁺	-	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃	(2)

Les deux formules brutes proposées sont C₁₅H₁₉ClN₂O₃ (1) et C₁₅H₂₀N₂O₃ (2). Ces formules brutes sont proposées à partir des spectres de masse présentés Figure III.10.

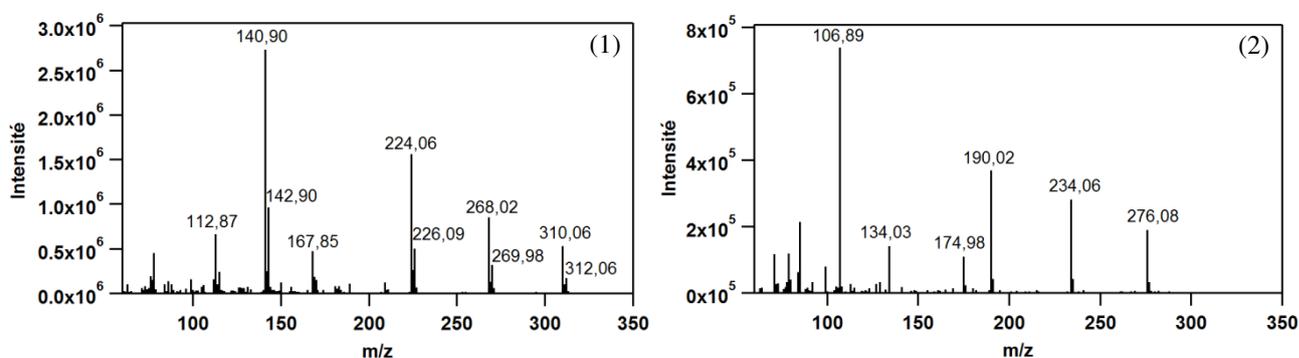


Figure III.10: Spectres de masse pour les molécules proposées (1) et (2)

Concernant le spectre de masse de la molécule (1), les massifs isotopiques m/z 310 et 312, m/z 268 et 270 et m/z 141 et 143 ont tous un rapport 75-25 %, indiquant la présence de l'atome de chlore. Ils correspondent respectivement aux ions C₁₅H₁₉ClN₂O₃⁺, C₁₂H₁₃ClN₂O₃⁺ et C₇H₈ClN⁺.

Pour la molécule (2), les ions m/z 276, 234, 190 et 107 correspondent respectivement à C₁₅H₂₀N₂O₃⁺, C₁₂H₁₄N₂O₃⁺, C₁₀H₁₀N₂O₂⁺ et C₇H₉N⁺.

La Figure III.11 présente le profil temporel des deux produits formés au cours de l'exposition de l'oxadiazon à la lumière. La molécule $C_{15}H_{19}ClN_2O_3$ (1) est formée dès le début de la photolyse de l'oxadiazon. La molécule $C_{15}H_{20}N_2O_3$ (2) apparaît après 1 heure d'exposition de l'oxadiazon à la lumière.

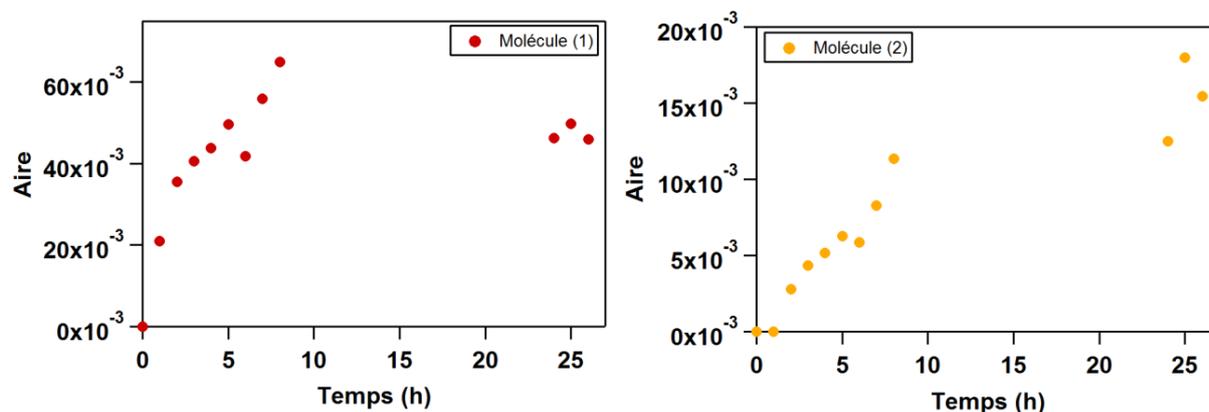
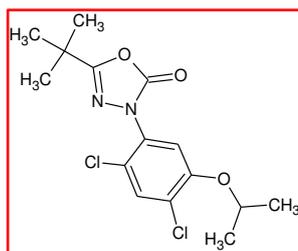


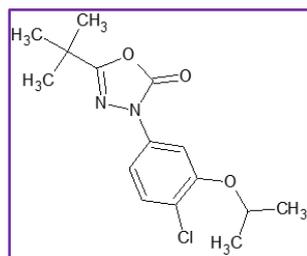
Figure III.11 : Evolution temporelle des produits de dégradation détectés pour la photolyse de l'oxadiazon

Un schéma réactionnel de photolyse de l'oxadiazon est présenté Figure III.12. Les molécules (1) et (2) sont obtenues respectivement par la perte de un et deux atomes de chlore. Dans une étude réalisée sur la photolyse de l'oxadiazon dans les sols et l'eau, Ying et Williams (1999) propose cette perte des atomes de chlore comme voie principale de dégradation de l'oxadiazon.

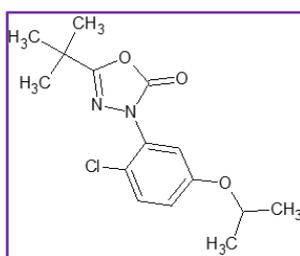
Oxadiazon



$h\nu$ ↓ Perte d'un chlore



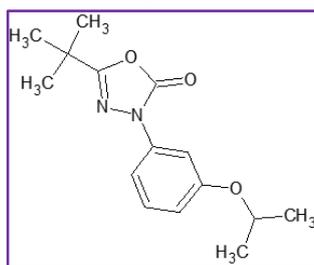
OU



1

1

$h\nu$ ↓ Perte d'un chlore



2

Légende

-  Pesticide initial
-  Produits observés en phase particulière

Figure III.12 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène de l'oxadiazon proposé à partir des produits de dégradation identifiés

2.3.3 Photolyse de la deltaméthrine

Trois produits de dégradation de la photolyse de la deltaméthrine ont été détectés, en phase particulaire et en phase gazeuse. Ces produits sont présentés dans le Tableau III.7 et sont classés en fonction de la phase considérée, de l'appareil utilisé pour la détection et du type d'ionisation de celui-ci.

Tableau III.7 : Produits de dégradation de la photolyse de la deltaméthrine

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa) ^a	Formule brute de la molécule proposée	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulaire	GC-(QqQ)-MS/MS (EI)	209	-	-	C ₁₄ H ₁₁ NO ⁺	-	C ₁₄ H ₁₁ NO*	(1)
		198	-	-	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ ⁺	-	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ *	(2)
Phase gazeuse	PTR-(ToF)-MS (H ₃ O ⁺)	-	136,956	-	BrC ₃ H ₆ O ⁺	3	BrC ₃ H ₅ O	(3)

^a Erreur sur la masse = Masse exacte théorique – Masse mesurée. La masse exacte théorique pour les ions proposés détectés avec le PTR-(ToF)-MS est obtenue avec "Exact Mass Calculator, Single Isotope version" (<http://www.sisweb.com/referenc/tools/exactmass.htm>) après correction de la masse de l'électron.

* Molécules confirmées par l'analyse de standards.

Les molécules (1) et (2) ont été identifiées comme étant respectivement le 3-phénoxyphénylacétonitrile (C₁₄H₁₁NO) et le 3-phénoxybenzaldéhyde (C₁₃H₁₀O₂). Ces identifications réalisées à partir des spectres de masses ont été confirmées par des analyses de composés standards. Ces deux produits observés en phase adsorbée présentent sur leur spectre de masse le fragment m/z 181 caractéristique de la deltaméthrine. Ce fragment correspond à une molécule contenant deux cycles, un benzénique et un à 7 carbones, reliés par un oxygène. L'évolution temporelle des concentrations relatives (par rapport à la concentration initiale de deltaméthrine) est illustrée par la Figure III.13. La formation du 3-phénoxybenzaldéhyde débute dès l'exposition de la deltaméthrine à la lumière. Après 26 h d'exposition, environ 4 % de la deltaméthrine est transformé en 3-phénoxybenzaldéhyde en supposant que cette molécule ne se dégrade pas. Par contre, le 3-phénoxyphénylacétonitrile n'est observé qu'après deux heures d'irradiation de la deltaméthrine. Les concentrations mesurées sont faibles et ne

représentent jamais plus de 1,4 % de la deltaméthrine initiale. Ces deux produits ont déjà été observés dans la littérature pour la photolyse des pyréthrinoïdes (Liu et al., 2010; Ruzo et al., 1982). Les faibles concentrations mesurées pour ces deux molécules suggèrent qu'elles pourraient également être dégradées lors des expériences de photolyse.

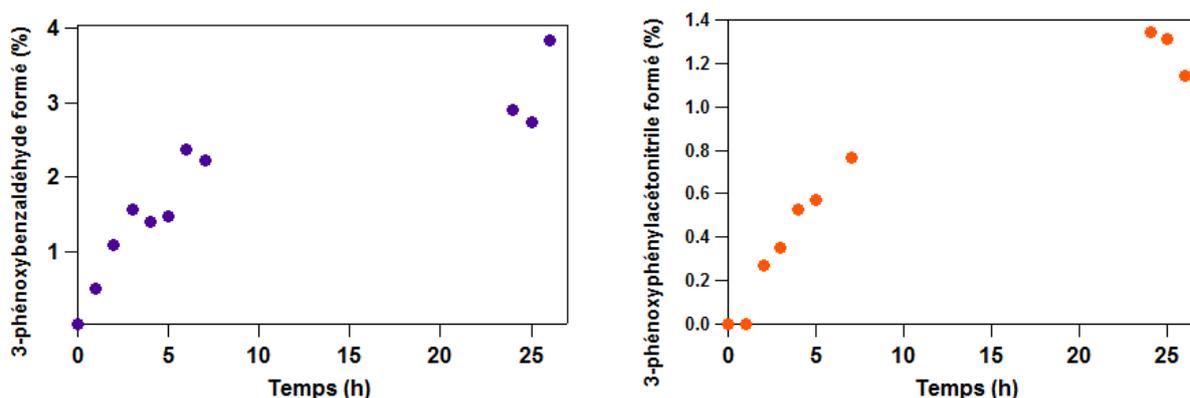


Figure III.13 : Evolutions temporelles obtenues pour la formation du 3-phénoxybenzaldéhyde et du 3-phénoxyphénylacétonitrile pendant la photolyse de la deltaméthrine

Concernant la phase gazeuse, un seul produit a été détecté, avec deux ions de masse m/z 136,956 et 138,954 (Figure III.14). L'abondance relative de ces deux ions (50-50 %) et leur écart de masse sont symptomatiques de la présence d'un atome de brome. On observe une formation rapide de ces deux ions avec un maximum de concentration après 5 h d'exposition puis une élimination progressive. Cette élimination peut être due à la vitesse de formation du composé qui décroît avec le temps ou encore une adsorption sur les parois et une désorption progressive par la suite. La formule brute la plus probable pour ce produit est $\text{BrC}_3\text{H}_5\text{O}$, mais l'emplacement de la double liaison ne peut pas être déterminé avec le PTR-(ToF)-MS.

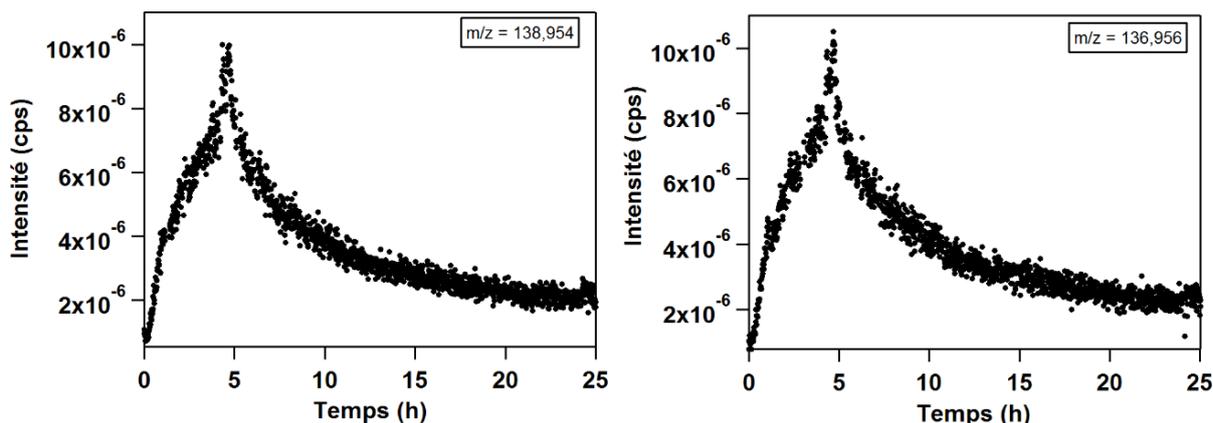


Figure III.14 : Evolution temporelle de deux ions suivis en phase gazeuse à l'aide du PTR-(ToF)-MS pendant l'exposition de la deltaméthrine à la lumière

Une proposition de schéma réactionnel de photolyse de la deltaméthrine conduisant à la formation de ces trois produits de dégradation est présentée sur la Figure III.15. Elle suggère la formation des deux produits observés en phase particulaire (3-phénoxybenzaldéhyde et 3-phénoxyphénylacétonitrile) par clivage de la liaison ester de la deltaméthrine. Après ce clivage, la perte du groupement cyano accompagné d'une photo-oxydation du (3-phénoxyphenyl)méthanol conduit la formation du 3-phénoxybenzaldéhyde. Ce mécanisme a été proposé par Liu et al. (2010) et Fernández-Álvarez et al. (2007) pour la deltaméthrine et suggéré par Katagi (2012) et Holmstead et al. (1978) pour la perméthrine.

La molécule (3) est formée en phase gazeuse par rupture du cycle à 3 atomes de carbone et perte d'un atome de brome. La perte des atomes de brome a été observée dans l'étude de Fernández-Álvarez et al. (2007).

Concernant l'impact toxicologique des produits de dégradation formés, le 3-phénoxybenzaldéhyde est considéré par certains auteurs comme un perturbateur endocrinien (McCarthy et al., 2006; Tyler et al., 2000).

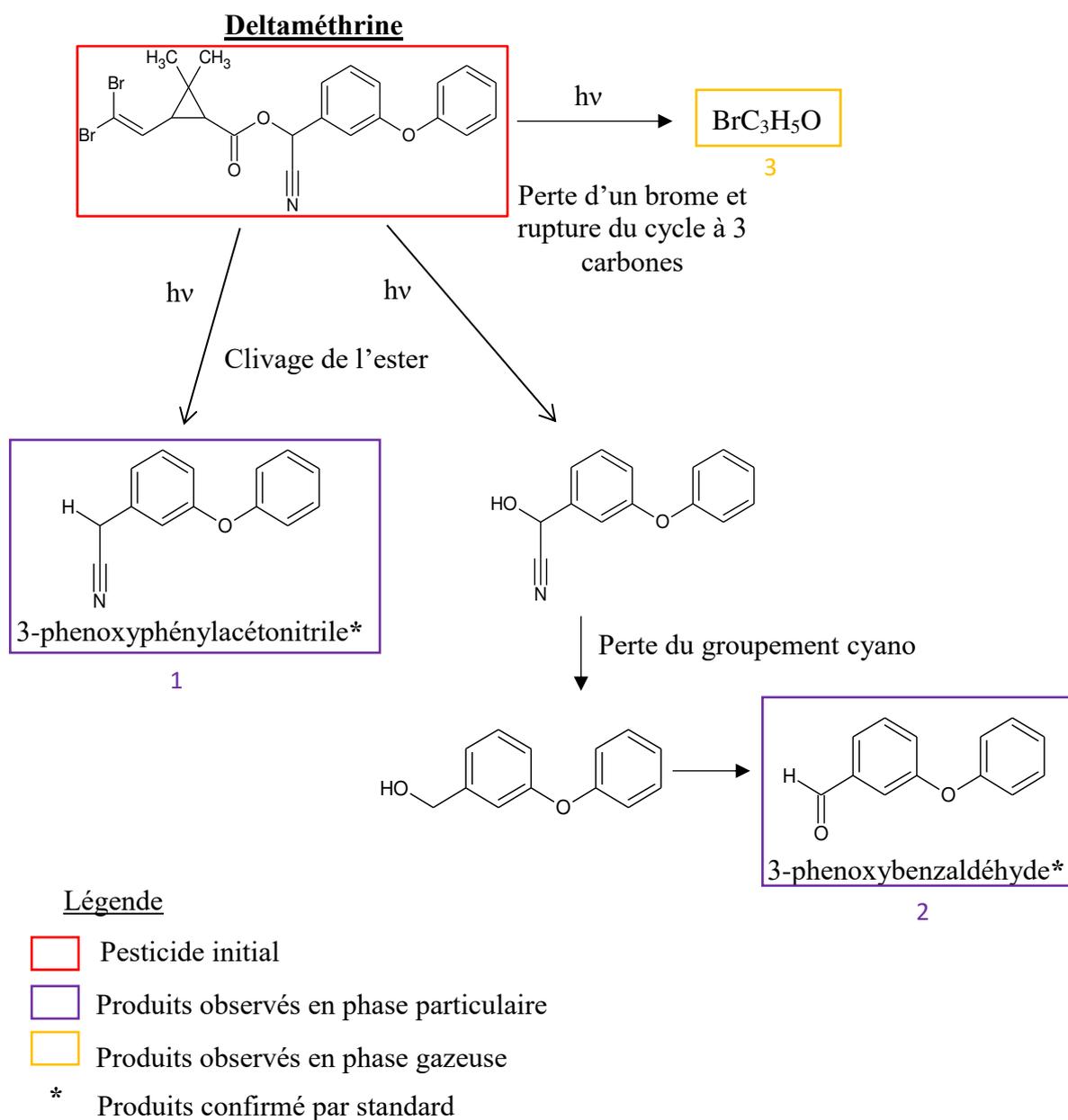


Figure III.15 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène de la deltaméthrine proposé à partir des produits de dégradation identifiés

2.3.4 Photolyse du cyprodinil

Lors de la photolyse du cyprodinil, deux produits de dégradation ont été détectés en phase particulière et sont présentés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Produits de dégradation de la photolyse du cyprodinil

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa) ^a	Formule brute de la molécule proposée ^b	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulière	LC-(Q-ToF)-MS/MS (ESI)	-	150,0995	-	C ₈ H ₁₂ N ₃ ⁺	3,6	C ₈ H ₁₁ N ₃ [*]	(1)
	GC-(QqQ)-MS/MS (EI)	239	-	-	C ₁₄ H ₁₆ N ₃ O ⁺	-	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O	(2)

^a Erreur sur la masse = Masse exacte théorique – Masse mesurée. La masse exacte théorique pour les ions proposés détectés avec la LC-(Q-ToF)-MS/MS est obtenue avec le logiciel « Masslynx Molecular Mass Calculator ».

* Molécule confirmée par l'analyse d'un standard.

La formule brute proposée pour l'ion (1) est C₈H₁₁N₃. L'analyse de cette molécule en LC-(Q-ToF)-MS/MS a permis de proposer la formule développée suivante : 4-cyclopropyl-6-méthylpyrimidin-2-amine. Cette proposition a été confirmée par l'analyse d'un standard.

La molécule (2) a pour formule brute C₁₄H₁₅N₃O et son spectre de masse est présenté sur la Figure III.16. Elle correspond à l'addition d'un atome d'oxygène sur le groupement -CH₃ de la molécule de cyprodinil rendu possible par le départ de deux atomes d'hydrogène. On retrouve en effet sur le spectre de masse de la molécule (2) les ions caractéristiques du cyprodinil m/z 210, 224 et 225.

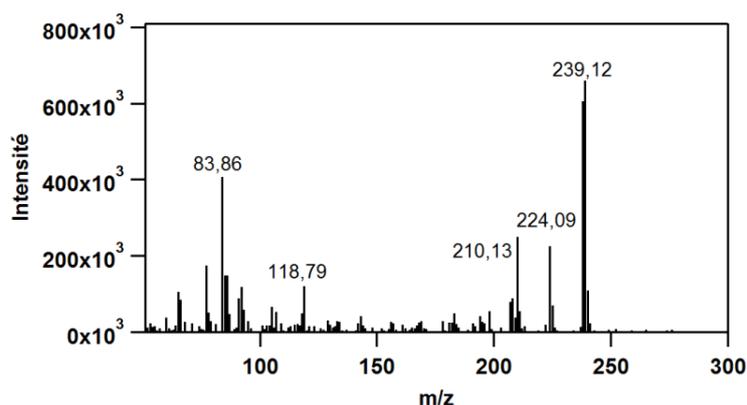


Figure III.16 : Spectre de masse de la molécule (2) proposée comme produit de dégradation de la photolyse du cyprodinil

Un schéma réactionnel de dégradation du cyprodinil est proposé sur la Figure III.17. La molécule (1) se forme par perte du cycle aromatique tandis que la molécule (2) se forme en présence d'oxygène pour conduire à la formation d'une molécule d'eau et la substitution d'une fonction méthyle par un fonction aldéhyde sur le cyprodinil.

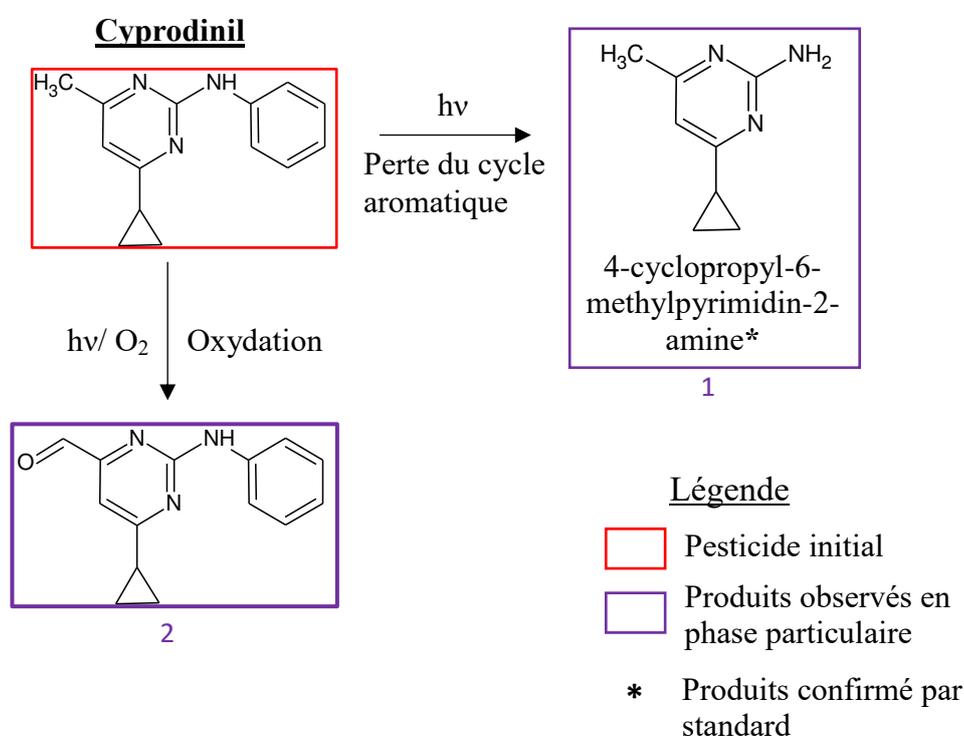


Figure III.17 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène du cyprodinil proposé à partir des produits de dégradation identifiés

2.3.5 Photolyse de la pendiméthaline

La photolyse de la pendiméthaline conduit à la formation de deux produits de dégradation présents en phase adsorbée. Les caractéristiques de ces molécules sont résumées dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Produits de dégradation de la photolyse de la pendiméthaline

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa)	Formule brute de la molécule proposée	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulaire	GC-(QqQ)-MS/MS (EI)	220	-	-	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ⁺	-	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O	(1)
		211	-	-	C ₈ H ₉ N ₃ O ₄ ⁺	-	C ₈ H ₉ N ₃ O ₄	(2)

Les formules brutes des deux molécules C₁₃H₂₀N₂O (1) et C₈H₉N₃O₄ (2) ont été déterminées à partir des spectres de masse obtenus en GC-(QqQ)-MS/MS et sont présentés sur la Figure III.18.

La molécule C₁₃H₂₀N₂O (1), est caractérisée par les rapports m/z 220 et 205 qui correspondent respectivement aux ions C₁₃H₂₀N₂O⁺ et C₁₂H₁₇N₂O⁺. Pour la molécule (2), les rapports m/z 211, 194 et 164 correspondent respectivement aux ions C₈H₉N₃O₄⁺, C₈H₈N₃O₃⁺ et C₈H₈N₂O₂⁺.

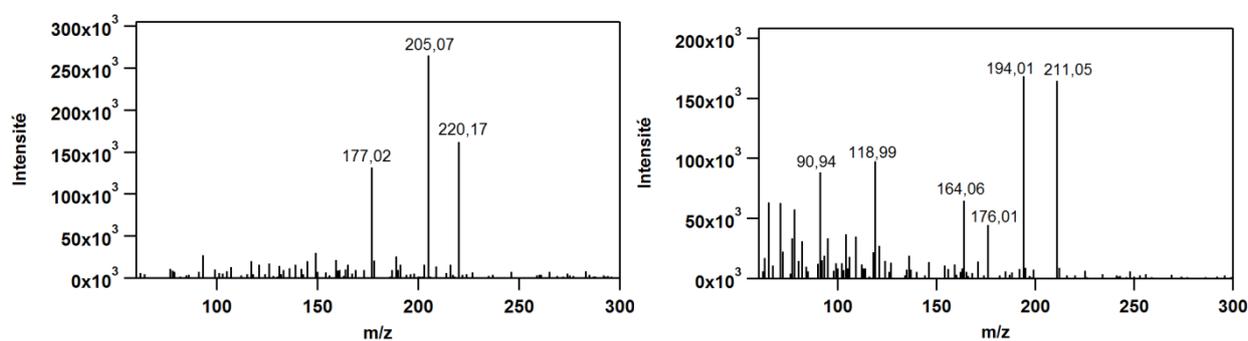


Figure III.18 : Spectres de masse des molécules (1) et (2) proposées comme produit de photolyse de la pendiméthaline

La molécule (1) est formée dès la première heure d'exposition de la pendiméthaline à la lumière. Par contre la molécule (2) n'est détectée qu'après 4 h d'exposition, ce qui suggère soit que cette molécule se forme très lentement et qu'il faut donc du temps pour atteindre la limite de détection du système analytique soit qu'il correspond à un produit de dégradation de deuxième génération.

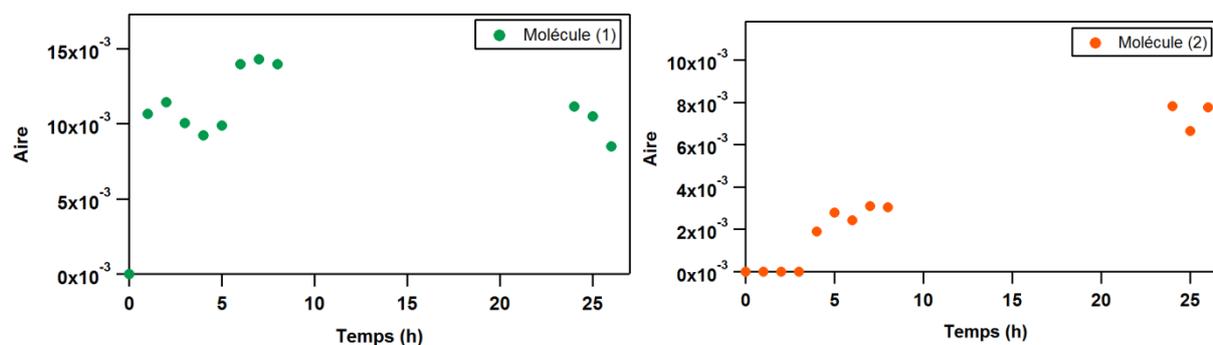


Figure III.20 : Evolution temporelle de la formation des produits de photolyse de la pendiméthaline

2.3.6 Photolyse du difénoconazole

Pour la photolyse du difénoconazole, deux produits de dégradation ont été détectés dans la phase particulaire à l'aide d'une analyse par LC-(Q-ToF)-MS/MS. Leur formule brute a été proposée à partir de leur masse exacte. Les caractéristiques de ces molécules sont présentées dans le Tableau III.10.

Tableau III.10 : Produits de dégradation de la photolyse du difénoconazole

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa) ^a	Formule brute de la molécule proposée	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulaire	LC-(Q-ToF)-MS/MS (ESI)	-	372,1114	-	C ₁₉ H ₁₉ ClN ₃ O ₃ ⁺	0,1	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₃	(1)
		-	388,1053	-	C ₁₉ H ₁₉ ClN ₃ O ₄ ⁺	1,1	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	(2)

^a Erreur sur la masse = Masse exacte théorique – Masse mesurée. La masse exacte théorique pour les ions proposés détectés avec la LC-(Q-ToF)-MS/MS est obtenue avec le logiciel « Masslynx Molecular Mass Calculator ».

Les deux molécules proposées sont : $C_{19}H_{18}ClN_3O_3$ (1) et $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$ (2) avec un écart de masse par rapport à la masse exacte théorique de 0,1 et 1,1 mDa respectivement.

Un schéma réactionnel de formation de ces deux produits de dégradation est présenté sur la Figure III.21. La molécule $C_{19}H_{18}ClN_3O_3$ (1) correspond à la perte d'un atome de chlore sur la molécule du difénoconazole tandis que la molécule $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$ (2) est une oxydation de la molécule (1) avec l'ajout d'un groupement $-OH$. La molécule (2) serait donc un produit de dégradation de 2^{ème} génération.

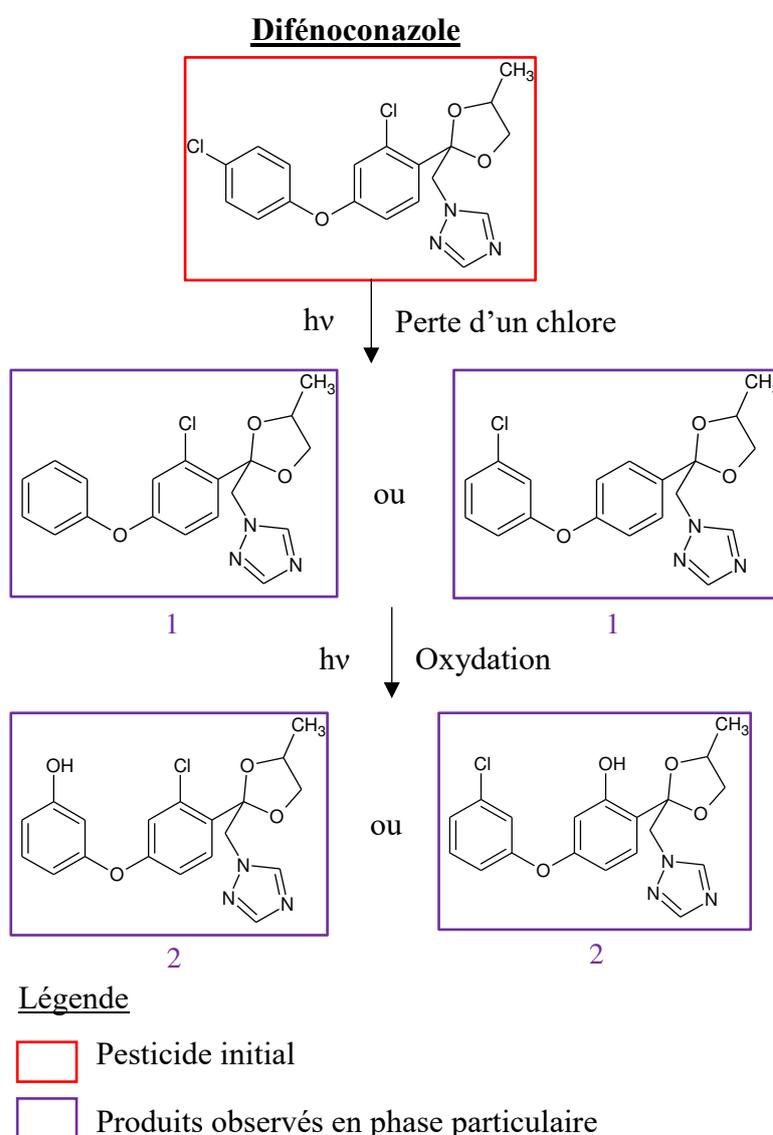


Figure III.21 : Schéma réactionnel de photolyse hétérogène du difénoconazole proposé à partir des produits de dégradation identifiés

Lors des études de photolyse des huit pesticides, des produits de dégradation ont été observés dans les phases particulaire et gazeuse. Ces résultats permettent une meilleure connaissance du devenir des pesticides dans l'atmosphère. En effet, très peu d'information sont disponibles sur la nature des produits de dégradation formés lors de la photolyse des pesticides adsorbés sur des aérosols. La photolyse directe est parfois considérée comme un processus de dégradation secondaire par rapport à l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$. La partie cinétique de ces travaux montrent pourtant que pour certains pesticides comme le fipronil ou l'oxadiazon, la photolyse directe est un processus de dégradation rapide qui doit être pris en compte pour établir un bilan complet du devenir atmosphérique des pesticides.

3) Ozonolyse des pesticides

3.1 Cinétiques d'ozonolyse

Cette étude cinétique d'ozonolyse a fait l'objet d'un article scientifique dans le journal Atmospheric Environment (Socorro et al., 2015, 100, 66-73) et est présentée en Annexe II.

3.1.1 Constantes cinétiques

Les 8 pesticides étudiés ont été adsorbés sur les particules de silice avant d'être exposés à sept concentrations différentes d'ozone : 55, 215, 390, 622, 770, 930 et 977 ppb; soit des concentrations d'ozone comprises entre $1,35 \cdot 10^{12}$ et $2,4 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³. Les plus faibles valeurs de ces niveaux d'exposition correspondent à des atmosphères fortement polluées par l'ozone. Les profils de dégradation de chacun des pesticides en fonction du temps ont été analysés afin de déterminer les constantes d'ozonolyse hétérogène du pseudo-premier ordre. Dans nos conditions expérimentales et pour la concentration de 55 ppb d'ozone, aucune perte significative n'a été observée pour les 8 pesticides d'intérêt. De même, aucune perte significative n'est observée pour le difénoconazole, le fipronil, l'oxadiazon et le tétraconazole avec des concentrations d'ozone comprises entre 55 et 977 ppb. Par contre, les 4 autres pesticides étudiés montrent une dégradation significative pour une exposition à l'ozone dans la gamme de concentration de 215 à 977 ppb. Ces 4 pesticides peuvent être classés selon leur vitesse de dégradation, du plus rapide au plus lent : cyprodinil > deltaméthrine > perméthrine > pendiméthaline. La Figure III.22 montre l'évolution temporelle de la concentration des 8 pesticides normalisée par rapport à la concentration initialement adsorbée à t = 0 h, pour une concentration d'ozone en phase gazeuse de 930 ppb. Sur cette figure, on remarque la dégradation significative du cyprodinil, de la deltaméthrine, de la perméthrine et de la pendiméthaline. Par contre, aucune dégradation significative n'est observée pour les 4 autres composés (difénoconazole, fipronil, oxadiazon et tétraconazole) pour cette concentration d'ozone très élevée.

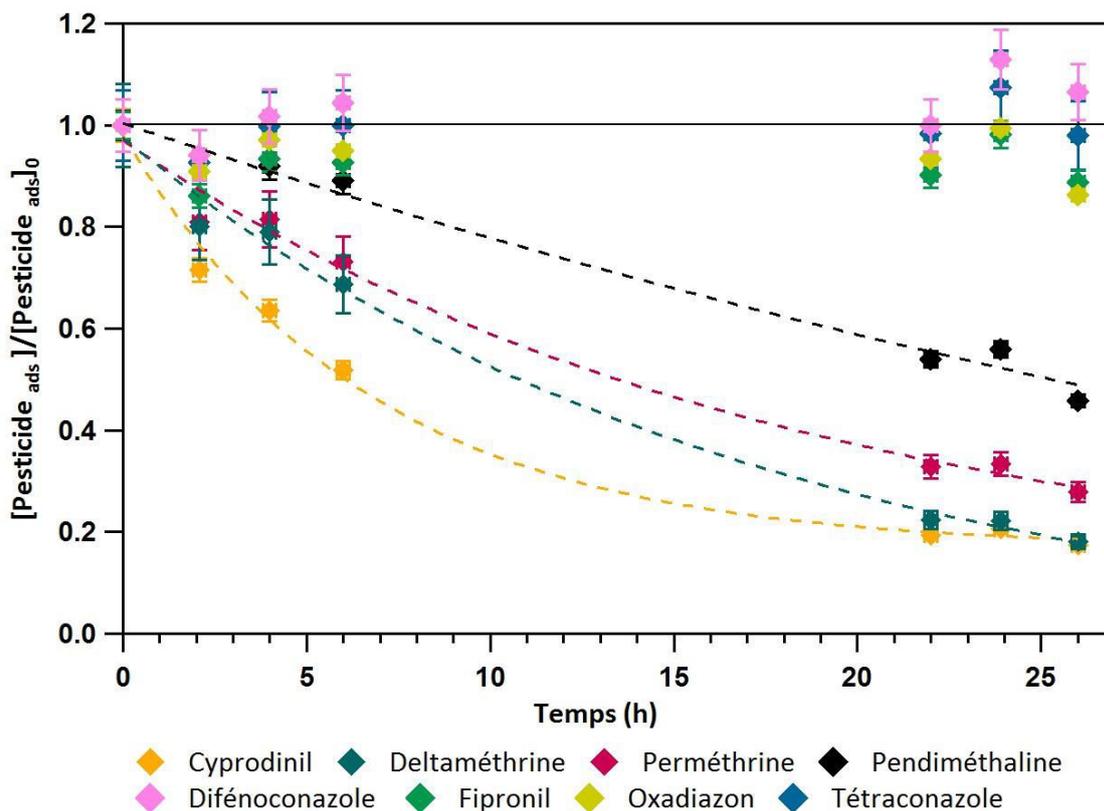


Figure III.22 : Evolution temporelle de la concentration des 8 pesticides normalisée par la concentration initiale au temps $t = 0$ h pour une concentration d'ozone de 930 ppb

La Figure III.23 présente à titre d'exemple l'évolution temporelle obtenue de la deltaméthrine aux différentes concentrations d'ozone étudiées. Sans exposition à l'ozone et avec une exposition de 55 ppb, la deltaméthrine ne présente pas de perte significative. La dégradation observée pour une exposition de la deltaméthrine à l'ozone dans la gamme de concentration induisant une dégradation (de 215 à 977 ppb) est comprise entre 40 et 85 % de la quantité initiale adsorbée.

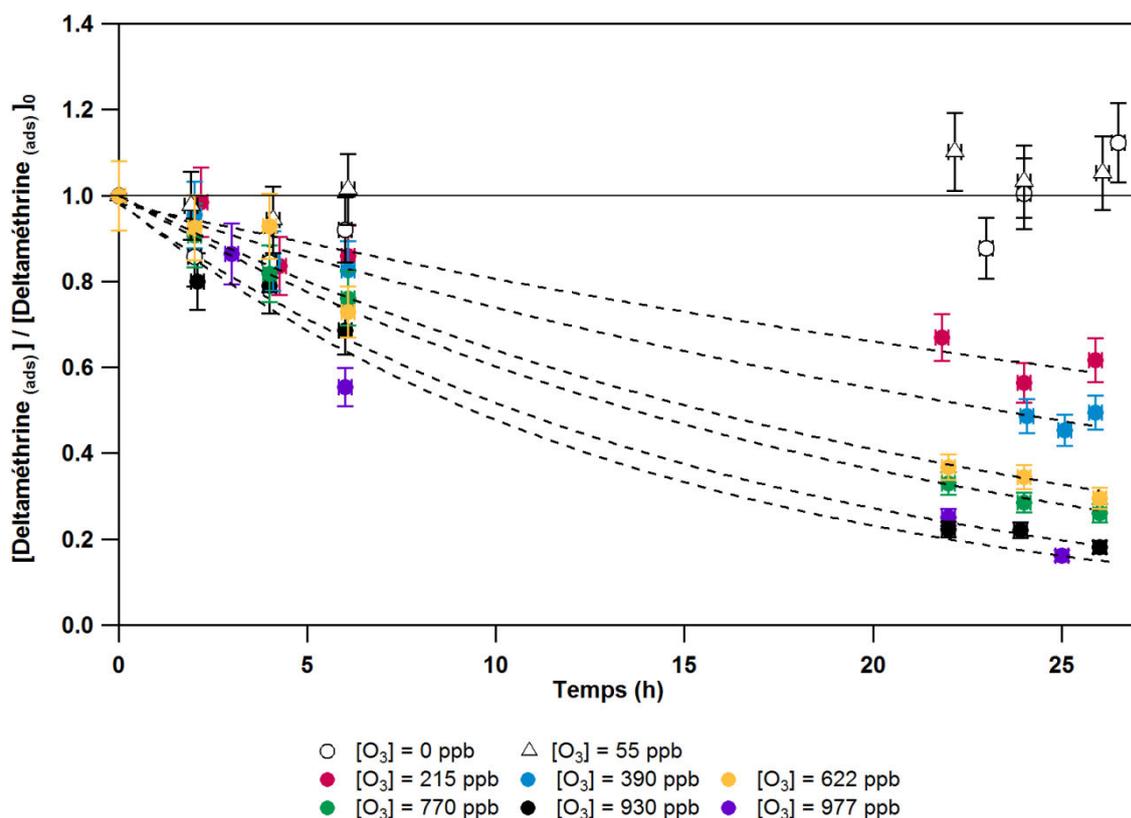


Figure III.23 : Evolution temporelle de la concentration de la deltaméthrine normalisée par rapport à la concentration initiale pour différentes concentrations d'ozone

Pour les trois autres pesticides se dégradant en présence d'ozone (cyprodinil, perméthrine et pendiméthaline) la dégradation est comprise respectivement entre 50 et 85 %, 35 et 75 %, et 15 et 60 % de la quantité initiale du pesticide considéré à $t = 0$ h.

Ces évolutions temporelles permettent de déterminer les constantes cinétiques de pseudo-premier ordre (k_{obs}). Pour cela, le logarithme népérien de la concentration normalisée des pesticides est tracé en fonction du temps. La constante k_{obs} est obtenue pour chaque pesticide et pour chaque concentration d'ozone gazeux. Cette constante correspond au coefficient directeur de la régression linéaire des données tracées, dont un exemple est présenté Figure III.24 pour la deltaméthrine.

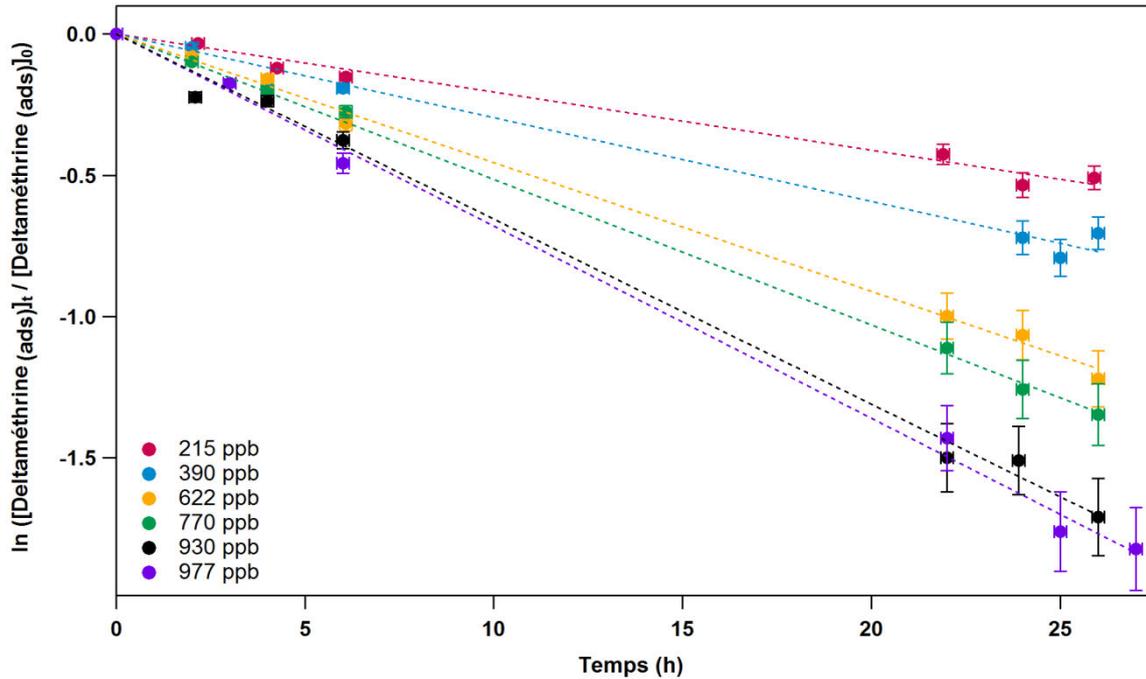


Figure III.24 : Logarithme népérien de la concentration normalisée de la deltaméthrine en fonction du temps

Afin de déterminer les constantes de second-ordre (k_{ozone}) des cinétiques d'ozonolyse les constantes de pseudo-premier ordre (k_{obs}) obtenues précédemment pour le cyprodinil, la deltaméthrine, la perméthrine et la pendiméthaline ont été tracées en fonction des concentrations d'ozone. Ces données expérimentales sont alors modélisées suivant deux mécanismes cinétiques bi-moléculaires : Langmuir-Rideal (L-R) et Langmuir-Hinshelwood (L-H), définis en Partie II : Matériels et méthodes. Les graphiques obtenus sont présentés sur la Figure III.25.

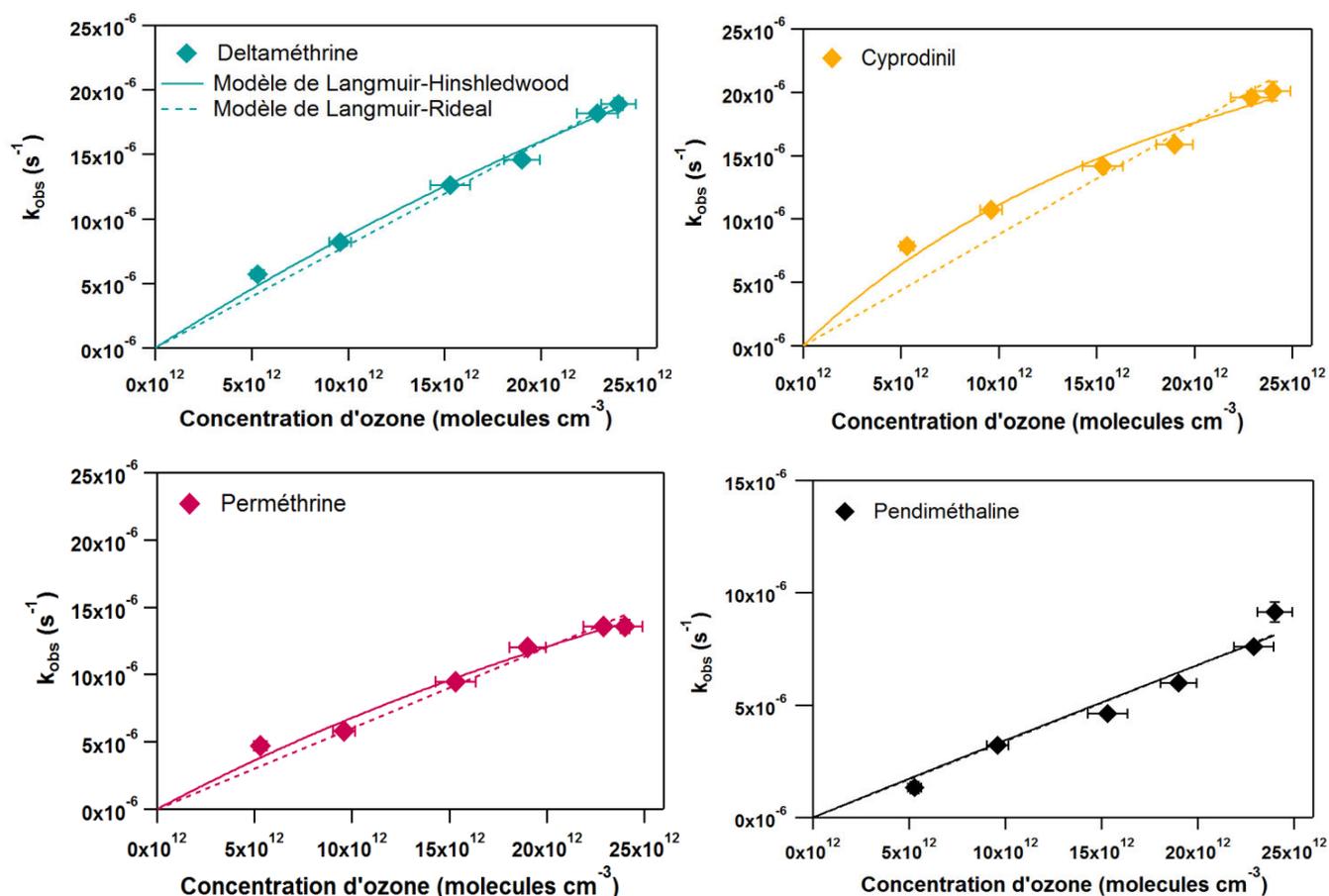


Figure III.25 : Constantes de pseudo-premier ordre en fonction des concentrations d’ozone gazeux et modélisées selon les mécanismes de Langmuir-Rideal (pointillés) et Langmuir-Hinshelwood (droite)

Les deux mécanismes cinétiques, Langmuir-Rideal (L-R) et Langmuir-Hinshelwood (L-H), modélisent correctement les données obtenues expérimentalement pour les 4 pesticides présentant une dégradation à l’ozone.

Le Tableau III.11 regroupe les constantes cinétiques de second-ordre (k_{ozone}) obtenues par les deux types de modélisation.

Avec l’utilisation du mécanisme de Langmuir-Rideal, les constantes cinétiques de second-ordre obtenues pour les 4 pesticides subissant une ozonolyse sont du même ordre de grandeur et varient de $(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-19}$ à $(8,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Concernant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, deux constantes cinétiques sont obtenues : les constantes $K_{(O_3)}$ et $k_{(max)}$. La constante d'équilibre de l'ozone, $K_{(O_3)}$, décrit la distribution de l'ozone entre la phase gazeuse et la surface d'adsorption. Elle devrait être identique pour tous les pesticides puisque l'adsorption de l'ozone sur la surface solide ne dépend que de la nature de cette surface et que le même type d'aérosol solide est utilisé pour tous les pesticides. Pourtant, $K_{(O_3)}$ varie entre $(21 \pm 4.10^3).10^{-16}$ et $(358 \pm 113).10^{-16}$ $cm^3.molécule^{-1}$ et présente de fortes incertitudes ce qui souligne la difficulté à modéliser les données par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. La variabilité de la constante d'adsorption de l'ozone a déjà été observée dans des études antérieures (Al Rashidi et al., 2013; Pflieger et al., 2012, 2011, 2009a), ce qui soulève la question d'une possible modification de la surface d'adsorption par la présence des pesticides. On peut donc supposer que la surface de la particule de silice va être modifiée par l'adsorption préalable des pesticides et que la nature de la surface varie en fonction du type d'adsorption et du pesticide adsorbé. Ainsi le pesticide adsorbé va potentiellement lui aussi servir de surface d'adsorption. En effet, les pesticides étudiés présentent une très faible volatilisation une fois adsorbés à la surface des particules et peuvent donc être considérés comme une surface.

Tableau III.11 : Constantes cinétiques et temps de vie atmosphériques des 8 pesticides étudiés comparés aux données de la littérature pour l'ozonolyse en phase hétérogène

Pesticides		Supports		Conditions expérimentales			Résultats					Références
Nom	Classe chimique	Type	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Concentration d'ozone (ppb)	Température (°C)	Humidité relative (%)	Modèle de Langmuir-Rideal		Modèle de Langmuir-Hinshelwood			
							k _(O₃) (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹) × 10 ⁻¹⁹	τ _{O₃} (j) ^a	k _(max) (s ⁻¹) × 10 ⁻⁴	K _(O₃) (cm ³ molécule ⁻¹) × 10 ⁻¹⁶	τ _{O₃} (j) ^a	
Cyprodinil	Pyrimidine	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	55 – 970	25 ± 1	55 ± 5	8,8 ± 0,2	13	0,4 ± 0,1	358 ± 113	8	Cette étude
Pendiméthaline	Dinitroaniline	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	55 – 970	25 ± 1	55 ± 5	3,4 ± 0,1	35	1,70 ± 0,01	21 ± 4 · 10 ³	33	Cette étude
Fipronil	Pyrazole	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	55 – 970	25 ± 1	55 ± 5	< 3,4	> 35	n.d.	n.d.	> 33 ^b	Cette étude
Oxadiazon	Oxadiazole	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	55 – 970	25 ± 1	55 ± 5	< 3,4	> 35	n.d.	n.d.	> 33 ^b	Cette étude
Deltaméthrine	Pyréthriinoïde	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	55 – 970	25 ± 1	55 ± 5	8,0 ± 0,2	15	1,0 ± 0,4	97,6 ± 48,5	12	Cette étude
Perméthrine	Pyréthriinoïde	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	55 – 970	25 ± 1	55 ± 5	6,0 ± 0,2	20	0,5 ± 0,2	143 ± 75	17	Cette étude
Difénoconazole	Triazole	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	55 – 970	25 ± 1	55 ± 5	< 3,4	> 35	n.d.	n.d.	> 33 ^b	Cette étude
Tétraconazole	Triazole	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	55 – 970	25 ± 1	55 ± 5	< 3,4	> 35	n.d.	n.d.	> 33 ^b	Cette étude
Alachlore	Anilide	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	5000 – 41000	25	1	< 0,5	> 235	-	-	-	Pflieger et al., 2009b
Terbutylazine	Triazine	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	5000 – 41000	25	1	< 0,5	> 235	-	-	-	Pflieger et al., 2009b
Trifluraline	Dinitroaniline	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	5000 – 41000	25	1	2,9 ± 0,1	40	11 ± 9	3,4 ± 3,6	32	Pflieger et al., 2009b
Trifluraline	Dinitroaniline	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	1000 – 16000	26 ± 1	< 1	1,05 ± 0,06	120	4,6 ± 7,4	2,4 ± 4,2	100	Pflieger et al., 2011
Isoproturon	Phénylurée	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	1000 – 15000	26 ± 1	< 1	20,9 ± 0,6	6	19,8 ± 3,4	14,2 ± 3,4	4	Pflieger et al., 2012
Pirimicarb	Carbamate	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	500 – 25300	20	-	14,5 ± 1,7	8	-	-	-	Yang et al., 2012

Isopropalin	Dinitroaniline	Silice (hydrophobe)	260 ± 30	500 – 25300	20	-	2,70 ± 0,27	44	-	-	-	Yang et al., 2012
Terbuthylazine	Triazine	Silice (hydrophile)	200 ± 25	52 – 496	27 ± 3	42 – 50	≤ 5	≥ 24	-	-	-	Palm et al., 1997
Pyrifénox	Pyridine	Silice (hydrophile)	200 ± 25	10 – 595	26 ± 2	51 ± 3	2 ± 1	59	-	-	-	Palm et al., 1999
Difénoconazole	Triazole	Surfaces quartz inerte	-	10000 – 45000	29 ± 2	-	0,26 ± 0,04	452	0,49 ± 0,05	9,1 ± 1,0	264	Al Rashidi et al., 2011
Folpet	Dicarboximide	Surfaces quartz inerte	-	34000 – 92000	20 ± 2	-	0,26 ± 0,02	452	1,9 ± 0,9	1,8 ± 0,9	344	Al Rashidi et al., 2013
(Z)-diméthomorph	Morpholine	Surfaces quartz inerte	-	12000 – 40000	20 ± 2	-	1,7 ± 0,5	69	2,8 ± 1,4	11 ± 6	38	Al Rashidi et al., 2013
(E)-diméthomorph	Morpholine	Surfaces quartz inerte	-	12000 – 40000	20 ± 2	-	2,1 ± 0,8	56	2,7 ± 1,0	19 ± 9	23	Al Rashidi et al., 2013
Chlorpyrifos-éthyl	Organophosphate	Surfaces quartz inerte	-	20000 – 154000	19 ± 1	-	1,2 ± 0,1	98	8,2 ± 2,1	2,0 ± 0,5	72	El Masri et al., 2014
Bupirimate	Pyrimidine	Surfaces quartz inerte	-	12600 – 85300	19 ± 1	-	0,5 ± 0,3	235	2,4 ± 1,1	3,5 ± 1,7	140	Bouya et al., 2015
Cyperméthrine	Pyréthriinoïde	Cristal ZnSe ATR	-	30 – 60000	-	~ 7 et 80-90	-	-	7 ± 1	4,7 ± 1,7	36	Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007
Cyperméthrine	Pyréthriinoïde	Cristal ZnSe ATR	-	30 – 100000	25 ± 1	< 6	-	-	10 ± 4	5,1 ± 2,0	23	Segal-Rosenheimer et al., 2011
Pirimiphos-methyl	Pyrimidine	Acide azélaïque	-	10000 – 60000	20 ± 2	-	19,7 ± 2,5	6	-	-	-	Yang et al., 2010
Vinclozoline	Dicarboximide	Acide azélaïque	-	4200 – 54500	20 ± 1	-	24 ± 4	5	-	-	-	Gan et al., 2010
Malathion	Organophosphate	Acide azélaïque	-	-	-	~ 5	8,0	15	-	-	-	Meng et al., 2010
Chlorpyrifos	Organophosphate	Acide azélaïque	-	-	-	~ 5	15	8	-	-	-	Meng et al., 2010

^a Temps de vie atmosphérique calculé pour une concentration d'ozone de 40 ppb correspondant à $9,85 \cdot 10^{11}$ molécules.cm⁻³ (Vingarzan, 2004) et 24 h d'exposition par jour

^b Temps de vie atmosphérique estimé par rapport à la réactivité de la pendiméthaline

n.d.: non déterminé

La seconde constante obtenue par la modélisation du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est la constante de pseudo premier-ordre maximale ($k_{(max)}$) obtenue pour une surface solide saturée en ozone adsorbée. Les valeurs expérimentales obtenues varient de $(0,4 \pm 0,1).10^{-4}$ à $(1,70 \pm 0,01).10^{-4} s^{-1}$. Ces constantes de pseudo premier-ordre maximales dépendent de la structure chimique du composé étudié. On observe pourtant qu'elles varient peu d'un pesticide à l'autre (facteur 4 environ). La même observation avait déjà été faite dans de précédentes études (Al Rashidi et al., 2013; Kwamena et al., 2007). Pour expliquer ce phénomène, les auteurs Kwamena et al. (2007) ont proposé qu'après adsorption de l'ozone sur la surface, indépendamment de la nature du composé organique adsorbé impliqué dans la réaction, il pouvait y avoir :

(a) une influence de la mobilité de diffusion des deux composés adsorbés. En effet, après l'adsorption de l'ozone sur la surface, les deux réactifs (l'ozone et le composé considéré) doivent être suffisamment proches pour que la réaction ait lieu.

(b) une transformation de l'ozone sous une forme plus réactive qui réagit ensuite avec le composé d'intérêt via un processus de décomposition de l'ozone. Cet phénomène de décomposition a été observé sur des poussières minérales et sur des poussières sahariennes (Chang et al., 2005; Hanisch et Crowley, 2003; Usher et al., 2003).

Concernant l'ensemble des constantes cinétiques obtenues avec les deux modèles, L-R et L-H, on observe que les incertitudes sont beaucoup plus importantes avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood qu'avec celui de Langmuir-Rideal. Cette observation est particulièrement vraie pour la pendiméthaline (Tableau III.11). En effet, la constante d'équilibre $K_{(O_3)}$ pour la pendiméthaline est de $(21 \pm 4.10^3).10^{-16} cm^3.molécule^{-1}$. Ces incertitudes importantes sur la modélisation par L-H peuvent s'expliquer par le fait que les données semblent mieux caractérisées par une modélisation de type linéaire (Langmuir-Rideal).

Plus particulièrement, pour les deux pyréthrinoïdes, la deltaméthrine et la perméthrine, aucun mécanisme de réactivité ne semble être privilégié. Ces deux pesticides de la famille des pyréthrinoïdes semblent avoir un comportement similaire vis-à-vis de l'ozone. Une partie de l'ozone s'adsorbe et réagit avec le pesticide adsorbé tandis qu'une autre partie de l'ozone présent en phase gazeuse réagit par collision directe avec le pesticide adsorbé.

Pour les deux autres pesticides, le cyprodinil et la pendiméthaline, un mécanisme peut être privilégié. Le cyprodinil semble réagir préférentiellement avec l'ozone adsorbé à la surface des particules. On peut penser que l'ozone s'adsorbe préférentiellement sur le cyprodinil et

non sur la surface des particules, avant de réagir avec celui-ci, ce qui expliquerait pourquoi le cyprodinil est le seul à présenter ce comportement. Pour la pendiméthaline, le mécanisme de Langmuir-Rideal semble être préférentiel. La pendiméthaline réagit préférentiellement avec l'ozone présent en phase gazeuse.

Il est donc difficile de choisir de manière générale le modèle le mieux adapté pour la compréhension de la réactivité hétérogène des pesticides, ces modèles n'étant que des représentations de la réalité.

Les 4 autres pesticides, difénoconazole, fipronil, oxadiazon et tétraconazole, ne présentant aucune dégradation significative dans les conditions expérimentales de l'étude, ils ont par conséquent des constantes de réactivité extrêmement faibles vis-à-vis de l'ozone, qui peuvent être considérées comme nulles avec des concentrations d'ozone réelles dans l'atmosphère.

Un programme prédictif semi-empirique utilisé par l'US EPA (Meylan et Howard, 1993) « Atmospheric Oxidation Program » (AOPWIN) permet d'estimer les constantes d'ozonolyse en phase gazeuse de certains composés suivant une relation structure-réactivité. Les constantes de deux pesticides peuvent être estimées à l'aide de ce programme : la deltaméthrine et la perméthrine. Les constantes de second-ordre obtenues par le modèle pour la deltaméthrine et la perméthrine sont respectivement $2,2 \cdot 10^{-19}$ et $2,3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces constantes calculées sont du même ordre de grandeur que les constantes expérimentales, qui sont respectivement pour la deltaméthrine et la perméthrine de $(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-19}$ et de $(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette observation suggère que pour ces deux pesticides, les cinétiques d'ozonolyse en phase gazeuse et en phase particulaire sont similaires.

- Comparaison des constantes cinétiques avec la littérature

Une comparaison a été réalisée entre les données cinétiques obtenues expérimentalement lors de cette étude et les constantes disponibles dans la littérature pour l'ozonolyse de pesticides adsorbés.

- Mécanisme de Langmuir-Rideal (L-R)

Quelques études ont été réalisées avec le même support d'adsorption que celui utilisé dans la présente étude (particules de silice hydrophobe). Toutefois, dans leurs études, Pflieger et al. (2012, 2011 et 2009b) et Yang et al. (2012) ont utilisé ce support dans des conditions expérimentales différentes puisque les expériences d'ozonolyse étaient réalisées avec une humidité relative inférieure à 1 % et avec des concentrations d'ozones très élevées (entre 500 ppb et 41 ppm).

En appliquant le mécanisme de Langmuir-Rideal, les constantes cinétiques de second-ordre obtenues par ces études variaient entre $< 0,5 \cdot 10^{-19}$ et $24 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est en accord avec les constantes obtenues dans notre étude. Plus en détail, la même famille chimique des dinitroanilines a été étudiée dans notre étude et dans les travaux de Pflieger et al. (2011, 2009b) et Yang et al. (2012). Les constantes obtenues pour la trifluraline sont respectivement de $1,05 \cdot 10^{-19}$ et $2,9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Pflieger et al., 2011, 2009b) et de $2,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'isopropalin (Yang et al., 2012). On observe que ces valeurs sont similaires à celle obtenue pour la pendiméthaline ($3,4 \pm 0,1$) $\cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans cette étude.

Palm et al. (1999, 1997) ont effectué leurs études d'ozonolyse hétérogène de la terbuthylazine et du pyrifénox dans une chambre de simulation atmosphérique en utilisant des particules de silice hydrophile comme support. Les conditions expérimentales sont proches de celles de notre étude avec une humidité relative de l'ordre de 50 % et des concentrations d'ozone de 10 à 595 ppb. Les constantes cinétiques de second-ordre obtenues sont $\leq 5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la terbuthylazine et de $(2 \pm 1) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le pyrifénox. Seule la modélisation de Langmuir-Rideal a été utilisée pour simuler les données expérimentales. Les pesticides que nous avons étudiés sont différents de ceux des études de Palm et al. (1999, 1997). Néanmoins, les constantes de second-ordre sont proches de celles que nous avons obtenues puisqu'elles sont comprises entre $< 3,4 \cdot 10^{-19}$ et $(8,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour les autres études présentées dans le Tableau III.11, les supports d'adsorption sont totalement différents de la silice hydrophobe utilisée dans notre étude. Malgré cela, la constante de second-ordre que nous avons observée pour le difénocanazole ($< 3,4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est similaire à celle qui a été déterminée par Al Rashidi et al. (2011) pour ce même pesticide ($0,26 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Même si le support et les pesticides étudiés sont différents, la famille des pyrimidines a été étudiée dans cette étude mais aussi par Bouya et al. (2015) et Yang et al. (2010). Bouya et al. (2015) a obtenu une constante de second-ordre de $0,5.10^{-19} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le bupirimate, Yang et al. (2010) une constante de $19,7.10^{-19} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le pirimiphos-méthyl et ce travail une constante de $8,8.10^{-19} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le cyprodinil. Ces constantes peuvent être considérées comme relativement proches (1 ordre de grandeur) si l'on tient compte des différences expérimentales entre les auteurs.

- Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Concernant le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, les constantes cinétiques obtenues dans la présente étude diffèrent des autres études présentées dans le Tableau III.11. Dans notre étude, la constante de pseudo premier-ordre $k_{(\text{max})}$ varie de $0,4.10^{-4}$ à $1,70.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et celle de la distribution de l'ozone $K_{(\text{O}_3)}$ varie de 21.10^{-16} à $358.10^{-16} \text{ cm}^3.\text{molécules}.\text{s}^{-1}$. Par comparaison, les constantes proposées dans la littérature sont généralement plus élevées pour $k_{(\text{max})}$ et plus faibles pour $K_{(\text{O}_3)}$. En effet, pour le même support, Pflieger et al. (2012, 2011, 2009b) déterminent des constantes comprises entre $4,6.10^{-4}$ et $19,8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour $k_{(\text{max})}$, et entre $2,4.10^{-16}$ et $14,2.10^{-16} \text{ cm}^3.\text{molécules}.\text{s}^{-1}$ pour $K_{(\text{O}_3)}$. La même observation pourrait être faite avec d'autres auteurs, d'autres supports et d'autres pesticides (Bouya et al., 2015; El Masri et al., 2014; Al Rashidi et al., 2013; Segal-Rosenheimer et al., 2011; Segal-Rosenheimer et Dubowski 2007). Comme expliqué précédemment, la constante $K_{(\text{O}_3)}$ est dépendante de la nature des sites d'adsorption de l'ozone sur les particules et peut être influencée par le pesticide déjà adsorbé. De plus, différents paramètres peuvent influencer les cinétiques. Ils sont présentés ci-après.

▪ Paramètres influençant les constantes cinétiques

- Humidité relative

Bien qu'elle ait été très peu étudiée, l'humidité relative est un paramètre dont il semble important de tenir compte pour la réactivité hétérogène des pesticides. En effet, l'étude menée par Pöschl et al. (2001) tend à montrer que la présence d'humidité ralentit les cinétiques. Pour expliquer ce phénomène et en s'appuyant sur des résultats obtenus avec le benzo(a)pyrène,

Pöschl et al. (2001) suggère qu'il pourrait y avoir une compétition entre l'ozone et l'eau pour les sites d'adsorption. La présence d'eau diminuerait donc l'adsorption de l'ozone et limiterait la réactivité hétérogène par réduction des concentrations surfacique d'ozone. Ces conclusions ont toutefois été contredites par Kwamena et al. (2004) et Segal-Rosenheimer et Dubowski (2007) qui ont respectivement observé une augmentation des cinétiques en présence d'humidité pour le benzo(a)pyrène (HR 72 %) et une stabilité des constantes cinétiques d'ozonolyse de pseudo premier-ordre de la cyperméthrine (un pyréthrianoïde) entre 7 et 80 % l'humidité relative.

Les contradictions entre ces divers résultats montrent que l'influence de l'eau n'est pas encore comprise et que l'humidité relative devrait donc faire l'objet d'études plus poussées concernant son rôle et son influence sur la réactivité et les cinétiques hétérogène des espèces semi-volatiles.

- Nature du support d'adsorption

Les cinétiques peuvent aussi être influencées par la nature du support d'adsorption (Pflieger et al., 2009a; Perraudin et al., 2007, 2005; Alebić-Juretić et al., 2000). Dans les études menées par Perraudin et al. (2007, 2005), il a été observé une différence au niveau des cinétiques de réactivité hétérogène des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) suivant le substrat utilisé (graphite ou silice). Dans ces études, il a été proposé une possible influence de la composition chimique de l'aérosol et de ses propriétés structurales (surface spécifique et taille des pores). Il est suggéré que de fortes interactions entre les électrons π délocalisés entre le graphite et les HAP stabilisent ces derniers, contrairement aux particules de silice où les interactions sont plus faibles. Ceci expliquerait une plus forte réactivité pour les HAP adsorbés sur les particules de silice. Les paramètres physiques de l'aérosol peuvent aussi influencer le recouvrement et la quantité de réactif adsorbé à la surface, disponible pour la réaction (Perraudin et al., 2007; Alebić-Juretić et al., 1990). Dans leur étude, Pflieger et al. (2009a) suggèrent que la différence de composition chimique du support d'adsorption pourrait modifier la nature et la force des liaisons de Van Der Waals entre le pesticide adsorbé et la surface. Cela impliquerait une modification de l'énergie d'activation du pesticide adsorbé. De plus, la différence de taille de pores du substrat peut engendrer une protection plus ou moins importante du pesticide et va dépendre de la capacité de l'ozone ou d'un autre oxydant à pénétrer dans ces pores.

- Quantité adsorbée et type de recouvrement

La quantité adsorbée et le type de recouvrement peuvent aussi influencer les cinétiques hétérogènes. Pflieger et al. (2011) observent que pour la trifluraline les cinétiques de dégradation à l'ozone sont plus lentes avec une quantité de pesticide adsorbé beaucoup plus importante. En effet, ce phénomène a déjà été observé sur des HAP (Miet et al., 2009; Kwamena et al., 2007; Perraudin et al., 2007; Pöschl et al., 2001; Alebić-Juretić et al., 1990; Wu et al., 1984). En effet, Wu et al. (1984) ont montré une dépendance entre la vitesse d'ozonolyse et la quantité d'HAP adsorbés sur des plaques de silice. Dans cette étude, lors d'un recouvrement multicouche, il est suggéré que l'ozonolyse s'effectue plus rapidement avec les HAP à la surface de la multicouche qu'avec les HAP des couches inférieures. Ce phénomène est provoqué par un empêchement de l'ozone à atteindre les molécules d'HAP des couches internes à cause de la formation de produits d'oxydation, qui ont une volatilité plus faible que celle des réactifs de départ.

En conséquence un recouvrement inférieur à une monocouche implique une cinétique plus rapide qu'avec un recouvrement multicouche. Ainsi plus le recouvrement est important, plus la réactivité vis-à-vis de l'ozone diminuerait. De plus, par le recouvrement du support, la nature de ce support peut être modifiée par les molécules adsorbées, impliquant une protection des molécules se trouvant en-dessous de la couche supérieure exposée à l'ozone. Ce phénomène a également été observé par Pflieger et al. (2012) pour des pesticides.

Lors des expérimentations de laboratoire, l'hypothèse d'un recouvrement monocouche est généralement formulée en s'appuyant sur le fait que la quantité adsorbée est insuffisante pour recouvrir d'une monocouche la surface solide d'adsorption. Cependant, Rosen et al. (2008) ont remarqué lors de leurs travaux sur l'acide oléique, qu'avec un recouvrement théorique inférieur à une monocouche, il pouvait y avoir la formation d'agrégats d'acide à la surface de particules de silice, comme le montre la Figure III.26. L'hypothèse de la non-accessibilité des oxydants aux couches inférieures reste donc valable même pour de faible quantité d'espèces organiques adsorbées.

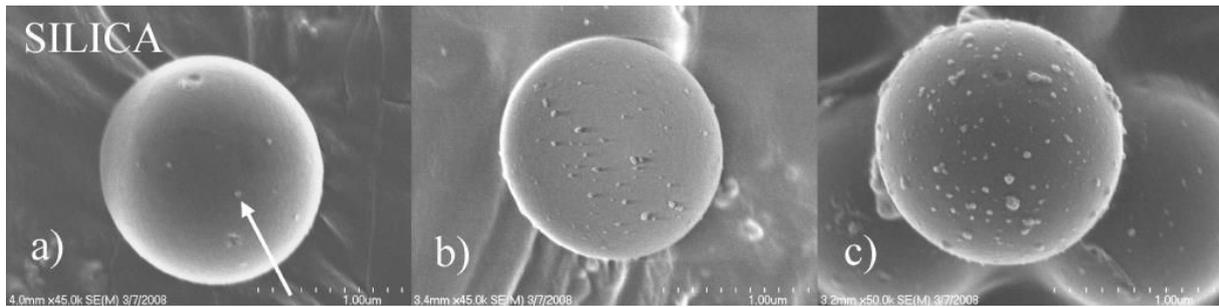


Figure III.26 : Images de particules de silice de 1,6 μm obtenues par microscopie électronique à balayage par Rosen et al. (2008) pour une exposition à l'acide oléique gazeux a) avant exposition, b) après exposition à $1,2 \cdot 10^{-3}$ Pa c) et $4,3 \cdot 10^{-3}$ Pa d'acide oléique

- Adsorption de plusieurs composés

L'adsorption simultanée de plusieurs composés à la surface de particules pourrait aussi influencer les cinétiques. Sur ce point, les résultats des études antérieures sont contradictoires. Ainsi, Pflieger et al. (2012) n'observent pas de différences significatives sur la vitesse d'ozonolyse de l'isoproturon et de la trifluraline qu'ils soient seuls ou en mélange. Par contre, pour deux études réalisées sur le pyrène, un effet de mélange est perceptible. En effet, Miet et al. (2009) ont étudié la réactivité du pyrène seul et ont déterminé une constante de $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que Perraudin et al. (2007) qui ont réalisé une étude en tous points identique du point de vue expérimentale mais avec un mélange de 13 HAP adsorbés ont obtenu une constante de $(5,9 \pm 1,3) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La cinétique du pyrène est donc environ 5 fois plus lente lorsqu'il est en mélange ce qui pourrait s'expliquer par un possible effet de compétition pour les sites d'adsorption induisant une accumulation des composés ou une compétition avec l'oxydant. Cependant, le recouvrement utilisé pour ces deux études reste relativement élevé (< à 10 % d'une monocouche) contrairement au recouvrement faible (< 1 %) de l'étude de Pflieger et al. (2012).

Tous les paramètres cités ci-dessus peuvent influencer les cinétiques en phase particulaire et devraient faire l'objet d'études plus poussées afin de comprendre et de déterminer leurs rôles et leurs influences sur la réactivité hétérogène des espèces semi-volatiles en général et des pesticides en particulier.

3.1.2 Temps de vie atmosphériques

Le Tableau III.11 présente les différents temps de vie calculés à partir des modélisations de L-R et L-H pour une concentration troposphérique d'ozone gazeux de 40 ppb (Vingarzan 2004) et une exposition de 24 h par jour. Les deux mécanismes utilisés donnent des temps de vie atmosphériques similaires, ce qui confirme que les deux types de modélisation peuvent décrire les données cinétiques obtenues. Les temps de vie calculés, par la modélisation de Langmuir-Rideal pour les 4 pesticides présentant une dégradation à l'ozone, sont compris entre 13 jours pour le cyprodinil et 35 jours pour la pendiméthaline. Pour la modélisation de Langmuir-Hinshelwood, les temps de vie varient de 8 jours à 33 jours, pour ces mêmes pesticides.

Considérant que les 4 autres pesticides ne présentent pas de dégradation à l'ozone dans nos conditions expérimentales, leur temps de vie est par conséquent considéré comme supérieur à 33 ou 35 jours selon L-H et L-R respectivement. Les 8 pesticides étudiés montrent donc une réactivité extrêmement faible vis-à-vis de l'ozone et ces 8 pesticides doivent donc être considérés comme persistants dans l'atmosphère vis-à-vis de l'ozone.

Les temps de vie déterminés dans notre étude sont similaires à ceux retrouvés dans la littérature. Pour la famille de pesticides des dinitroanilines, les temps de vie estimés dans notre étude sont de 33 jours (L-H) et 35 jours (L-R) pour la pendiméthaline. Ces résultats sont proches des temps de vie déterminés par Pflieger et al. (2009b) pour la trifluraline entre 32 jours (L-H) et 40 jours (L-R), ou encore par Yang et al. (2012) de 44 jours (L-R) pour l'isopropalin. Pflieger et al. (2011) ont réalisés une deuxième étude sur la trifluraline avec un temps de vie estimé entre 100 jours (L-H) et 120 jours (L-R) mais avec une quantité de pesticide adsorbé beaucoup plus importante. Concernant la famille des pyréthrinoïdes, Segal-Rosenheimer et Dubowski (2007) et Segal-Rosenheimer et al. (2011) ont respectivement déterminé pour la cyperméthrine des temps de vie de 36 et 23 jours. Dans notre étude, les temps de vie des deux pyréthrinoïdes, la deltaméthrine et la perméthrine, sont respectivement de 12 et 17 jours. Compte tenu des différences expérimentales avec ces auteurs (Segal-Rosenheimer et al., 2011; Segal-Rosenheimer et Dubowski 2007), notamment le choix des pyréthrinoïdes et des supports d'adsorption, ces résultats peuvent être considérés comme cohérents. Enfin, pour le difénoconazole, le temps de vie estimé dans notre étude est supérieur

à 33 jours (L-H) et à 35 jours (L-R) ce qui est en accord avec les temps de vie déterminés par Al Rashidi et al. (2011) de 264 jours (L-H) et de 452 jours (L-R).

Pour conclure, la réactivité hétérogène vis-à-vis de l'ozone de différents pesticides étudiés dans la littérature et dans la présente étude est lente, avec des temps de vie supérieurs à la semaine, quel que soit la famille de pesticide choisie ou le type de support d'adsorption.

Afin de déterminer les mécanismes de réaction, l'identification des produits de dégradation a été réalisée.

3.2 Produits de dégradation

Les produits de dégradation des 4 pesticides présentant une dégradation à l'ozone ont été recherchés en phase particulaire et en phase gazeuse suivant le même protocole que celui utilisé pour l'étude des produits de photolyse. Les pesticides adsorbés sur les particules de silice sont exposés à 5 ppm d'ozone afin d'accélérer les cinétiques de dégradation et d'accroître les concentrations en produits de dégradation. Une expérience test est réalisée au préalable, en exposant les particules de silice préparées sans adsorption de pesticides, pour vérifier que les produits formés ne proviennent pas d'une ozonolyse des particules de silice.

3.2.1 Ozonolyse de la deltaméthrine

Treize produits de dégradation ont été détectés en phase particulaire et en phase gazeuse pour l'ozonolyse de la deltaméthrine et sont listés dans le Tableau III.12. Ils sont classés suivant la phase étudiée (particulaire ou gazeuse) et la technique analytique employée.

Tableau III.12 : Produits de dégradation de l'ozonolyse de la deltaméthrine

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa) ^a	Formule brute de la molécule proposée ^b	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulaire	GC-(QqQ)-MS/MS (EI)	349	-	-	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄ ⁺	-	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄	(1)
		198	-	-	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ ⁺	-	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ [*]	(2)
	LC-(Q-ToF)-MS/MS (ESI)	-	-	141.0552	C ₇ H ₉ O ₃ ⁻	-0.6	C ₇ H ₁₀ O ₃	(3)
Phase gazeuse	PTR-(ToF)-MS (O ₂ ⁺)	157.837	-	-	Br ₂ ⁺	-0.9	Br ₂	(4)
		106.915	-	-	BrCO ⁺	-2.3	Br ₂ CO	(5)
		94.914	-	-	BrO ⁺	-1.3	Br ₂ O	(6)
	PTR-(ToF)-MS (H ₃ O ⁺)	-	214.866	-	Br ₂ C ₃ H ₅ O ⁺	4.2	Br ₂ C ₃ H ₄ O	(7)
		-	200.849	-	Br ₂ C ₂ H ₃ O ⁺	5.5	Br ₂ C ₂ H ₂ O	(8)
		-	136.957	-	BrC ₃ H ₆ O ⁺	2.7	BrC ₃ H ₅ O	(9)
		-	124.921	-	BrCH ₂ O ₂ ⁺	2.3	BrCHO ₂	(10)
		-	47.012	-	CH ₃ O ₂ ⁺	0.8	CH ₂ O ₂	(11)
		-	44.996	-	CO ₂ H ⁺	1.1	CO ₂ [*]	(12)
		-	44.012	-	H ₂ CNO ⁺	1.1	HCNO	(13)

^a Erreur sur la masse = Masse exacte théorique – Masse mesurée. Les masses exactes théoriques pour les ions proposés détectés avec la LC-(Q-ToF)-MS/MS et le PTR-(ToF)-MS sont obtenues respectivement avec le logiciel « Masslynx Molecular Mass Calculator » et avec "Exact Mass Calculator, Single Isotope version" (<http://www.sisweb.com/referenc/tools/exactmass.htm>) après correction de la masse de l'électron.

* Molécules confirmées par l'analyse de standards.

En phase particulaire, trois produits de dégradation ont été trouvés. Deux ont été analysés par GC-(QqQ)-MS/MS et un par LC-(Q-ToF)-MS/MS. Les spectres de masse des deux composés détectés en GC-(QqQ)-MS/MS sont présentés sur la Figure III.27.

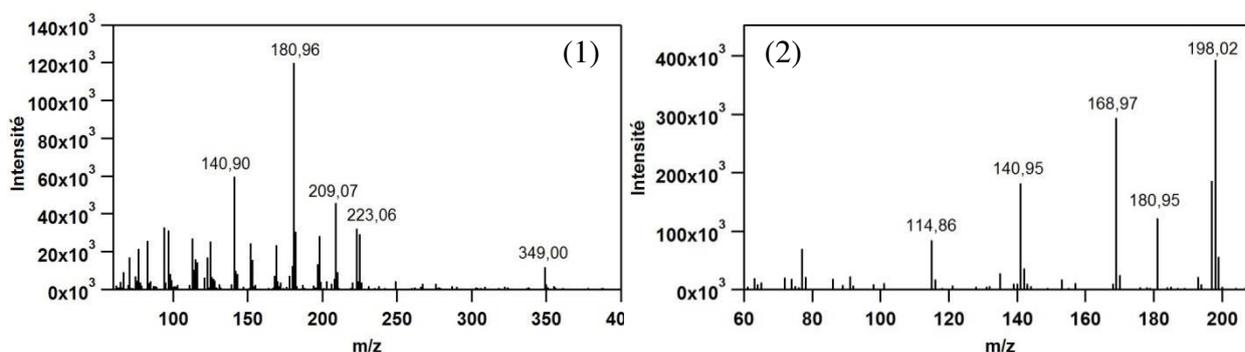


Figure III.27 : Spectres de masse de deux produits (1) et (2) d'ozonolyse de la deltaméthrine détectés dans la phase particulaire

D'après la Figure III.27, la molécule (1) correspondant à l'ion moléculaire m/z 349 et possède un fragment caractéristique de la deltaméthrine, l'ion m/z 181. Cet ion correspond à la formule brute $C_{13}H_9O^+$ et se forme à partir de la deltaméthrine par coupure en alpha de la fonction carbonyle suivie de la perte de CO_2 puis de l'élimination de la fonction $-HCN$ et enfin la stabilisation de l'ion fragment en ion tropylium $C_7H_7^+$ (l'ion m/z 181 possède deux cycles aromatiques connectés avec un atome d'oxygène et dont l'un des cycles possède 7 carbones). La formule proposée pour cette molécule est $C_{21}H_{19}NO_4$. Elle a déjà été proposée par Segal-Rosenheimer et Dubowski (2007) pour l'ozonolyse de la cyperméthrine qui comme la deltaméthrine fait partie de la famille des pyréthrinoïdes mais cette dernière possède deux atomes de brome remplacés dans la cyperméthrine par deux atomes de chlore.

La molécule (2) correspondant à l'ion moléculaire m/z 198 est confirmée par injection d'un standard commercial et correspond au 3-phénoxybenzaldéhyde. Cette molécule possède le même ion caractéristique m/z 181 que la molécule précédente (1) et a été observé par Segal-Rosenheimer et Dubowski (2007) et Ruzo et al. (1982).

La molécule (3) a été analysée en LC-(Q-ToF)-MS/MS. Sa masse exacte est de 141,0546 Da ce qui correspond à la molécule $C_7H_{10}O_3$ avec une erreur sur la masse exacte de -0,6 mDa.

Plusieurs produits de dégradation ont été détectés dans la phase gazeuse avec un PTR-(ToF)-MS et une ionisation par les ions O_2^+ et H_3O^+ . De même que pour l'analyse en LC-(Q-ToF)-MS/MS, cette technique analytique permet de déterminer la masse exacte des ions moléculaires permettant de proposer des formules brutes.

Par ionisation avec l'ion O_2^+ , trois produits de dégradation sont détectés. Leur masse exacte a été déterminée à partir de leurs ions moléculaires R^+ . Les ions moléculaires proposés (4), (5) et (6) sont : Br_2^+ , $BrCO^+$ et BrO^+ . Ils correspondent respectivement aux molécules Br_2 , Br_2CO et Br_2O .

Les trois ions détectés (4), (5) et (6) ont été confirmés par la présence des isotopes des atomes de brome. Par exemple, pour l'ion Br_2^+ , trois isotopes sont détectés avec des m/z 157,837; 159,836 et 161,834 Da et un écart de 2 Da entre chaque masse. Le rapport des intensités relatives de ces ions sont respectivement de 48,8/100/51,3 %, ce qui confirme la présence de deux atomes de brome et permet de confirmer la présence de la molécule Br_2 . Il en est de même pour les ions BrCO^+ et BrO^+ , où deux isotopes sont détectés (respectivement aux m/z 106,916; 108,898 Da et 94,914; 96,911 Da) avec des abondances relatives pour chaque masse de 97,5 et 100 % (Figure III.28).

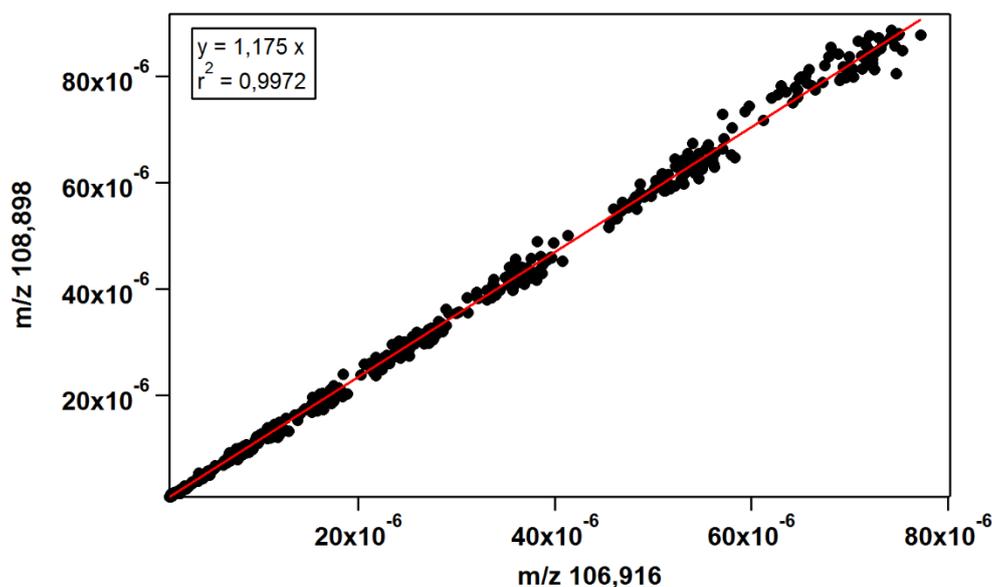


Figure III.28 : Abondance relative de l'ion m/z 108,898 en fonction de l'ion 106,916. La pente de la droite de corrélation très proche de 1 confirme la présence d'un atome de brome dans l'ion

Les ions BrCO^+ et BrO^+ correspondent aux formules brutes Br_2CO et Br_2O qui possèdent deux atomes de brome bien que les ions détectés n'en possèdent qu'un seul. En effet, l'ionisation par l'ion O_2^+ est énergétiquement proche d'une ionisation par impact électronique et l'ion moléculaire peut être très peu abondant voir même absent. Pour les molécules (5) et (6) l'arrachement d'un atome de brome est hautement probable.

Les profils temporels des ions Br_2^+ , BrCO^+ et BrO^+ présentés sur la Figure III.29 sont différents, ce qui suggère que ces trois ions ne sont pas des fragments produits lors de l'analyse de la même molécule mais correspondent bien à des molécules différentes. De plus, Segal-Rosenheimer et Dubowski (2007) proposent les molécules Cl_2 , Cl_2O et Cl_2CO comme

produits de dégradation de la cyperméthrine. Par analogie, la détection des molécules Br_2 , Br_2CO et Br_2O pour la deltaméthrine semble être cohérente.

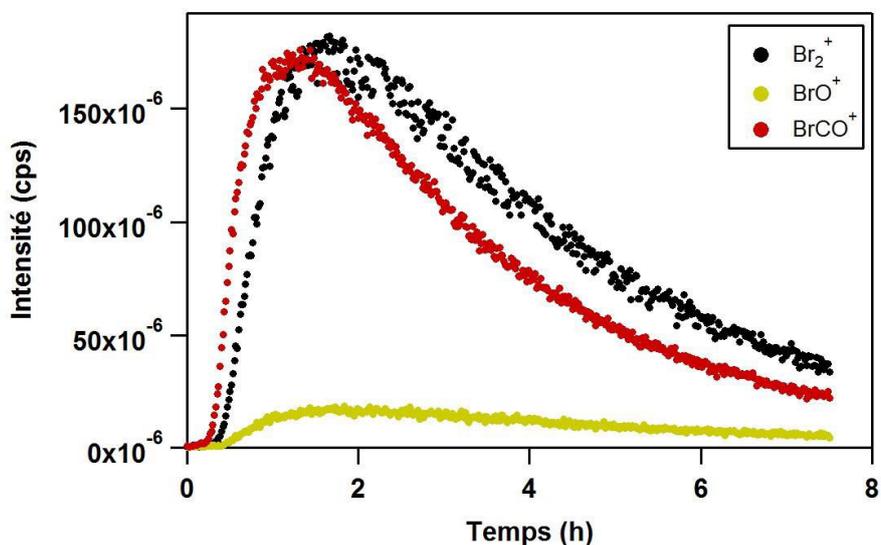


Figure III.29 : Profils temporels des ions Br_2^+ , BrO^+ et BrCO^+ observés avec le PTR-(ToF)-MS (O_2^+)

L'ionisation par transfert de proton à partir de H_3O^+ , qui est une ionisation plus douce qu'avec l'ion O_2^+ , permet l'obtention des ions moléculaires protonés $(\text{R}+\text{H})^+$. Par cette ionisation, quatre ions bromés (7), (8), (9) et (10) sont détectés. Ils correspondent respectivement à $\text{Br}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$, $\text{Br}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{BrC}_3\text{H}_6\text{O}^+$ et $\text{BrCH}_2\text{O}_2^+$. De même que pour l'ionisation par l'ion O_2^+ , la présence des isotopes permet de confirmer la présence des atomes de brome par la présence des massifs isotopiques et des rapports d'intensité des ions qui les constituent (48,8/100/51,3 % lors de la présence de deux atomes de brome et 97,5/100 % lorsqu'un seul atome de brome est présent). Leurs profils temporels sont différents ce qui permet de confirmer qu'il ne s'agit pas de fragments produits lors de l'analyse de la même molécule mais correspondent bien à des molécules différentes (Figure III.30). Sur cette figure, les chutes d'intensité à intervalles réguliers correspondent aux prélèvements de particules (retrait du ballon) pour l'analyse de la phase particulaire. Ce phénomène confirme que les produits de dégradation observés ne sont pas des artefacts ou des contaminations puisque lorsque le ballon est enlevé, les produits de dégradation disparaissent et reviennent à leur niveau initial lors de la remise en place du ballon.

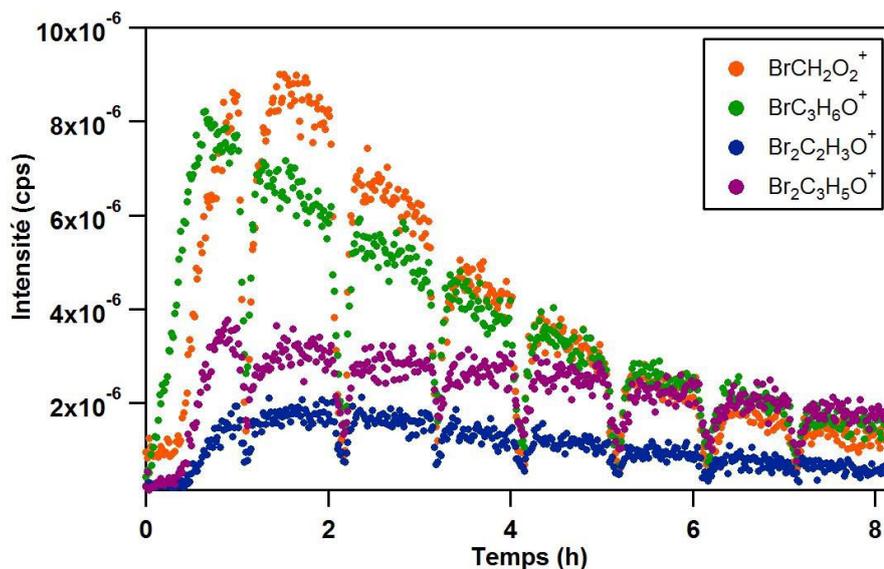
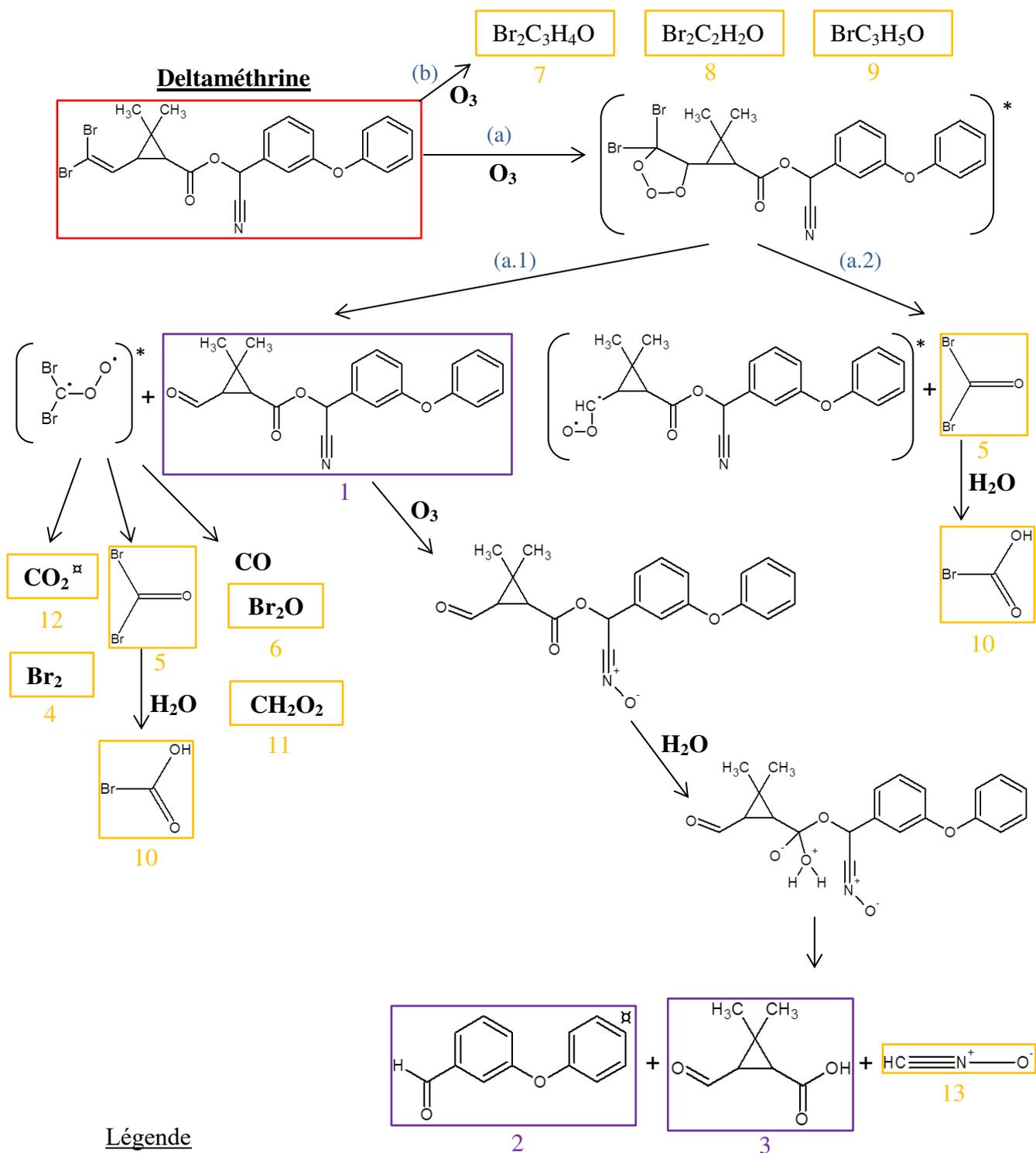


Figure III.30 : Profils temporels des ions $\text{BrCH}_2\text{O}_2^+$, $\text{BrC}_3\text{H}_6\text{O}^+$, $\text{Br}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{Br}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ observés avec le PTR-(ToF)-MS (H_3O^+)

Trois produits de dégradation non bromés (11), (12) et (13) ont également été détectés. Par analogie avec l'ozonolyse de la cyperméthrine (Segal-Rosenheimer et Dubowski 2007), les molécules suivantes sont proposées : CH_2O_2 , CO_2 et HCNO et CH_2O_2 . La molécule de CO_2 est confirmée par standard.

Une proposition de schéma réactionnel d'ozonolyse de la deltaméthrine est présentée sur la Figure III.31.



Légende

- Pesticide initial
- Produits observés en phase particulaire
- Produits observés en phase gazeuse
- \boxtimes Produits confirmés par standard

Figure III.31 : Schéma réactionnel d'ozonolyse hétérogène de la deltaméthrine proposé à partir des produits de dégradation identifiés

Comme l'indique la Figure III.31, deux voies de dégradation (a) et (b) semblent être possibles. La plus connue est la voie (a) qui est initiée par la formation d'un ozonide primaire par addition d'une molécule d'ozone sur la double liaison proche des deux atomes de brome selon le mécanisme de réaction de Criegee (Criegee et al., 1975). Cet ozonide se fragmente rapidement de part et d'autre de l'oxygène central de la molécule d'ozone additive, pour donner à son tour deux voies possibles (a.1 et a.2). La première voie (a.1) donne la molécule (1) en phase particulaire ainsi qu'un intermédiaire réactionnel. Cet intermédiaire donne à son tour les molécules (12), (4), (6), (11) et (5). Cette molécule (5) Br_2CO peut réagir avec les molécules d'eau présentes dans le système pour former la molécule (10). La molécule (1) en phase particulaire réagit de nouveau avec l'ozone présent pour former un intermédiaire déjà observé par Ruzo et al. (1982). Cet intermédiaire réagit lui-même avec les molécules d'eau pour former les molécules secondaires (2) et (3) en phase particulaire ainsi que la molécule (13) en phase gazeuse. La deltaméthrine est un pesticide de la famille des pyréthriinoïdes de type I, c'est-à-dire qu'elle possède un groupement cyano. La molécule (13) HCNO est donc caractéristique du groupement cyano des pyréthriinoïdes de type I. La deuxième voie de réaction (a.2) conduit à la formation de la molécule (5) qui réagit avec l'eau pour former la molécule (10).

En plus de la formation de l'ozonide primaire, une autre voie de dégradation (b) peut être envisagée menant à la formation des molécules (7), (8) et (9). Cependant, cette étude ne permet pas de déterminer le mécanisme précis conduisant à la formation de ces molécules.

Ces résultats mettent en évidence le rôle crucial des molécules d'eau dans les mécanismes réactionnels. Pourtant, peu d'auteurs tiennent compte de l'humidité dans leurs études de réactivité hétérogène. Si l'eau influence les mécanismes réactionnels, il faut s'attendre à ce que les rapports des voies réactionnelles soient influencés par les taux d'humidité. Puisque chaque voie réactionnelle possède sa propre cinétique, le taux d'humidité devrait influencer la cinétique globale de dégradation des pyréthriinoïdes.

Au niveau toxicité, par analogie au phosgène (Cl_2CO) qui est un gaz de combat toxique à faible dose, le bromophosgène (Br_2CO) est un composé potentiellement toxique. Le 3-phenoxybenzaldéhyde, également identifié comme produit de la photolyse de la deltaméthrine, est un perturbateur endocrinien (McCarthy et al., 2006).

3.2.2 Ozonolyse de la perméthrine

Pour l'ozonolyse de la perméthrine, un seul produit de dégradation est détecté en phase particulaire par analyse GC-(QqQ)-MS/MS et trois produits en phase gazeuse par analyse en PTR-(ToF)-MS. Ces produits sont présentés dans le Tableau III.13.

Tableau III.13 : Produits de dégradation de l'ozonolyse de la perméthrine

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa) ^a	Formule brute de la molécule proposée ^b	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulaire	GC-(QqQ)-MS/MS (EI)	324	-	-	C ₂₀ H ₂₀ O ₄ ⁺	-	C ₂₀ H ₂₀ O ₄	(1)
Phase gazeuse	PTR-(ToF)-MS (H ₃ O ⁺)	-	62,963	-	ClCO ⁺	1	Cl ₂ CO	(2)
		-	51,978	-	ClOH ⁺	-7	Cl ₂ O	(3)
		-	44,996	-	CO ₂ ⁺	1	CO ₂ [*]	(4)

^a Erreur sur la masse = Masse exacte théorique – Masse mesurée. Les masses exactes théoriques pour les ions proposés détectés le PTR-(ToF)-MS sont obtenues avec "Exact Mass Calculator, Single Isotope version" (<http://www.sisweb.com/referenc/tools/exactmass.htm>) après correction de la masse de l'électron.

* Molécule confirmée par l'analyse d'un standard.

Le spectre de masse obtenu pour la molécule (1) de masse 324 est présenté sur la Figure III.32. L'ion moléculaire de m/z 324 correspond à la formule brute C₂₀H₂₀O₄⁺. Le spectre de masse est constitué d'un ion caractéristique de la perméthrine à m/z 183. Il se forme par coupure de la perméthrine en alpha de la fonction carbonyle suivie d'une perte de CO₂.

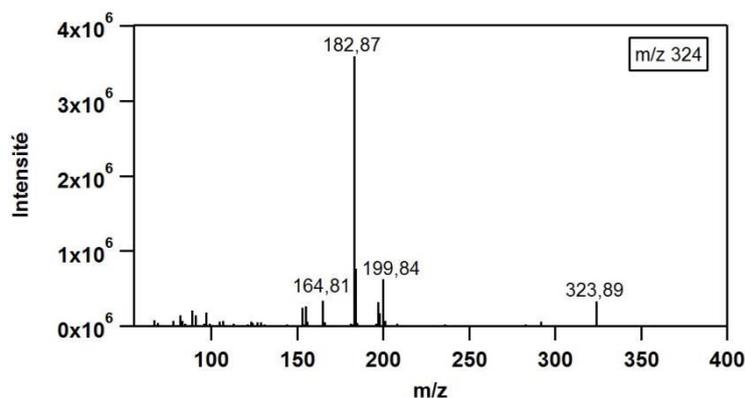


Figure III.32 : Spectre de masse de la molécule (1) de formule brute $C_{20}H_{20}O_4$ obtenu par ozonolyse de la perméthrine

Pour les ions (2) et (3), deux isotopes sont détectés respectivement aux masses 62,963; 64,961 et 51,978; 53,969 Da séparés de 2 Da. Le rapport d'intensité de ces ions correspond à l'abondance relative 3 – 1 des isotopes du chlore ce qui confirme la présence d'un atome de chlore (Cf. exemple de l'ion (2) sur la Figure III.33). L'ion (2) correspondrait à l'ion $ClCO^+$, obtenu par fractionnement hétérolytique du composé parent.

Par analogie avec la deltaméthrine, bien qu'un seul atome de chlore ne soit détecté, il semble plus probable dans la structure de la molécule conduisant à l'ion (2) contienne deux atomes de chlore. La molécule proposée pour cet ion est alors Cl_2CO . De même, l'ion (3) correspond à l'ion $ClOH^+$ et semble provenir de la molécule Cl_2O puisqu'en analyse par PTR-(ToF)-MS (H_3O^+), les molécules peuvent potentiellement perdre un atome de chlore pour se protoner.

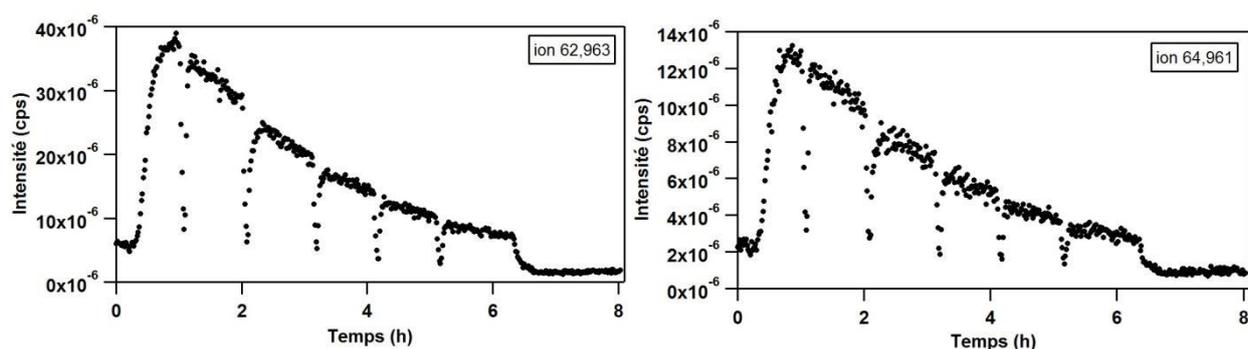


Figure III.33 : Evolution temporelle des ions m/z 62,963 et 64,961 correspondant à la fragmentation de l'ion $ClCO^+$ par analyse en PTR-(ToF)-MS (H_3O^+)

La molécule (4) correspond à la molécule de CO_2 qui a été confirmée par un standard.

Un schéma réactionnel d'ozonolyse de la perméthrine est proposé sur la Figure III.34 à partir des produits de dégradation qui ont pu être identifiés.

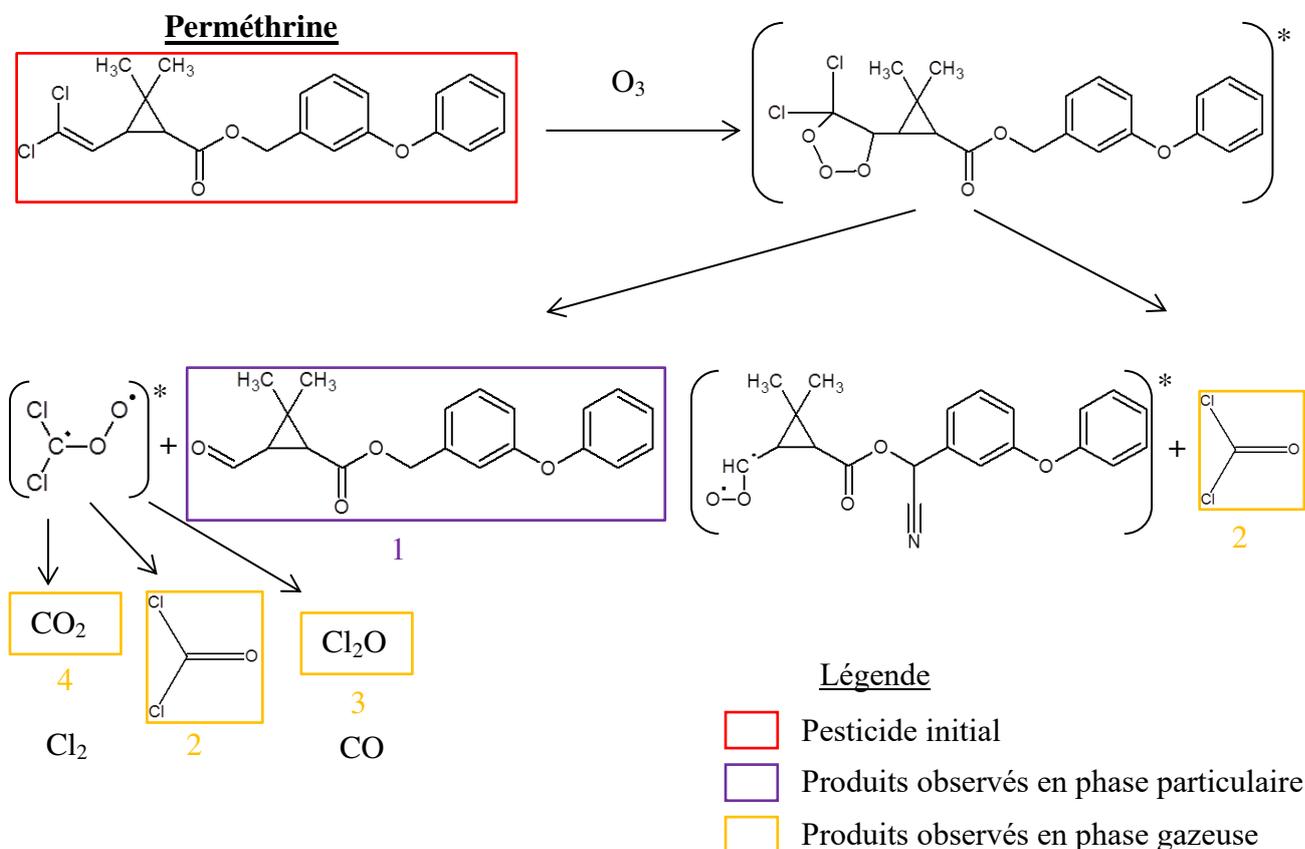


Figure III.34 : Schéma réactionnel d'ozonolyse hétérogène de la perméthrine proposé à partir des produits de dégradation identifiés

L'ozonolyse de la perméthrine forme un ozonide primaire par addition d'une molécule d'ozone sur la double liaison en alpha des atomes de chlore. Cet ozonide peut se fragmenter selon deux voies réactionnelles. Une première voie conduit à la formation de la molécule (1) qui est présente en phase particulaire. Par analogie avec l'ozonolyse de la deltaméthrine pour laquelle on obtenait une molécule de formule brute $C_{21}H_{19}NO_4$, on obtient ici la molécule (1) de formule brute $C_{20}H_{20}O_4$ ne contenant pas de groupement cyano. En effet, contrairement à la deltaméthrine, la perméthrine est un pesticide de la famille des pyréthrinoïdes de type II qui ne possède pas de groupement cyano. On retrouve également les molécules (2) Cl_2CO et (3) Cl_2O qui sont de même nature que les produits de dégradation bromés qui avaient été

observés pour l'ozonolyse de la deltaméthrine (Br_2CO (5) et Br_2O (6)). A partir de l'ozonide, une seconde voie réactionnelle conduit à la formation de la molécule (2) Cl_2CO .

Toutes ces molécules (1, 2 et 3) ont été suggérées dans l'étude de Segal-Rosenheimer et Dubowski (2007) et la molécule de phosgène (Cl_2CO) a été identifiée avec certitude dans leur étude. Le mécanisme d'ozonolyse de la perméthrine est similaire à celui de l'ozonolyse de la deltaméthrine mais il est stoppé après la formation des produits secondaires (2), (3) et (4) pour les deux voies de dégradation contrairement au mécanisme de la deltaméthrine. Le mécanisme d'ozonolyse de la perméthrine est donc beaucoup plus court que celui de la deltaméthrine en raison de l'absence du groupement cyano.

D'un point de vue toxicité, on peut noter la formation de phosgène (Cl_2CO) lors de l'ozonolyse de la perméthrine, qui est un gaz de combat extrêmement toxique à faible dose (Pauluhn et al., 2007; Borak et Diller, 2001).

3.2.3 Ozonolyse du cyprodinil

Lors de l'ozonolyse du cyprodinil, trois produits de dégradation ont été détectés en phase particulaire par analyse GC-(QqQ)-MS/MS. Ces produits sont présentés dans le Tableau III.14.

Tableau III.14 : Produits de dégradation de l'ozonolyse du cyprodinil

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa)	Formule brute de la molécule proposée	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulaire	GC-(QqQ)-MS/MS (EI)	149	-	-	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3^+$	-	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3^*$	(1)
		179	-	-	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}^+$	-	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	(2)
		189	-	-	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}^+$	-	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	(3)

* Molécule confirmée par l'analyse d'un standard.

Parmi ces trois produits, l'ion (1) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3^+$ a été confirmé par standard et correspond à la molécule $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$. Cette molécule avait déjà été observée comme produit de photolyse du cyprodinil.

Les spectres de masse des produits de dégradation (2) et (3) sont présentés sur la Figure III.35. L'ion moléculaire $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}^+$ (2) correspond à la molécule $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ et l'ion m/z 133 correspond à la perte du groupement $-\text{NH}_2$. D'après son spectre de masse, la molécule (3)

La molécule (1) $C_8H_{11}N_3$ correspond à une perte du cycle aromatique par attaque de ce cycle par une molécule d'ozone. La molécule $C_9H_{13}N_3O$ (2) se forme par addition d'une molécule d'ozone sur une des doubles liaisons du cycle aromatique conduisant à une ouverture du cycle et à l'addition d'un atome d'oxygène. La molécule $C_{10}H_{11}N_3O$ (3) correspond à l'ouverture du cycle aromatique azoté par addition d'une molécule d'ozone. Walse et Karaca (2011) ont identifié la molécule (a) (Figure III.36) comme produit d'ozonolyse du cyprodinil sur des grappes de raisins. Cette molécule (a) pourrait être un intermédiaire de formation de la molécule (3) par rupture au niveau de l'azote proche du cycle à 3 carbones.

3.2.4 Ozonolyse de la pendiméthaline

Lors de l'ozonolyse de la pendiméthaline, six produits de dégradation sont détectés en phase particulaire par analyse en LC-(Q-ToF)-MS/MS. Ils sont présentés dans le Tableau III.15.

Tableau III.15 : Produits de dégradation de l'ozonolyse de la pendiméthaline

Phase étudiée	Analyse (type d'ionisation)	m/z monoisotopique mesuré (Da)			Formule brute de l'ion proposée	Erreur sur la masse (mDa) ^a	Formule brute de la molécule proposée	N°
		R ⁺ ou fragment	(R+H) ⁺ ou fragment	(R-H) ⁻				
Phase particulaire	LC-(Q-ToF)-MS/MS (ESI)	-	296,1236	-	$C_{13}H_{18}N_3O_5^+$	1,1	$C_{13}H_{17}N_3O_5$	(1)
		-	283,1284	-	$C_{13}H_{19}N_2O_5^+$	1,0	$C_{13}H_{18}N_2O_5$	(2)
			254,1385	-	$C_{13}H_{20}NO_4^+$	-0,7	$C_{13}H_{19}NO_4$	(3)
		-	-	312,1198	$C_{13}H_{18}N_3O_6^-$	0,0	$C_{13}H_{19}N_3O_6$	(4)
				310,1041	$C_{13}H_{16}N_3O_6^-$	0,2	$C_{13}H_{17}N_3O_6$	(5)
				312,0832	$C_{12}H_{14}N_3O_7^-$	0,0	$C_{12}H_{15}N_3O_7$	(6)

^a Erreur sur la masse = Masse exacte théorique – Masse mesurée. La masse exacte théorique pour les ions proposés détectés avec la LC-(Q-ToF)-MS/MS est obtenue avec le logiciel « Masslynx Molecular Mass Calculator ».

Les molécules (1), (2) et (3) sont identifiées en mode positif à partir de la masse exacte de leurs ions moléculaires qui sont respectivement $C_{13}H_{18}N_3O_5^+$, $C_{13}H_{19}N_2O_5^+$ et $C_{13}H_{20}NO_4^+$. L'écart de masse observée entre la masse exacte mesurée et la masse exacte théorique est faible pour les trois ions puisqu'il est compris entre -0,7 et 1,1 mDa. Les molécules (4), (5) et (6) sont détectées en mode négatif et leurs ions moléculaires ont respectivement les formules brutes suivantes $C_{13}H_{18}N_3O_6^-$, $C_{13}H_{16}N_3O_6^-$ et $C_{12}H_{14}N_3O_7^-$. L'erreur de masse pour ces trois

Les structures des molécules (1), (4), (5) et (6) Figure III.37 sont inspirées des études menées par Meng et al. (2009) et Yang et al. (2012) sur l'ozonolyse de l'isopropalin et de la trifluraline. Comme la pendiméthaline étudiée ici, ces deux pesticides font partis de la famille des dinitroanilines et des analogies sont donc possibles. Ces deux études proposent la formation de produits de dégradation par addition d'un groupement alcool ou cétone sur une des chaînes carbonées portée par l'amine (Figure III.38).

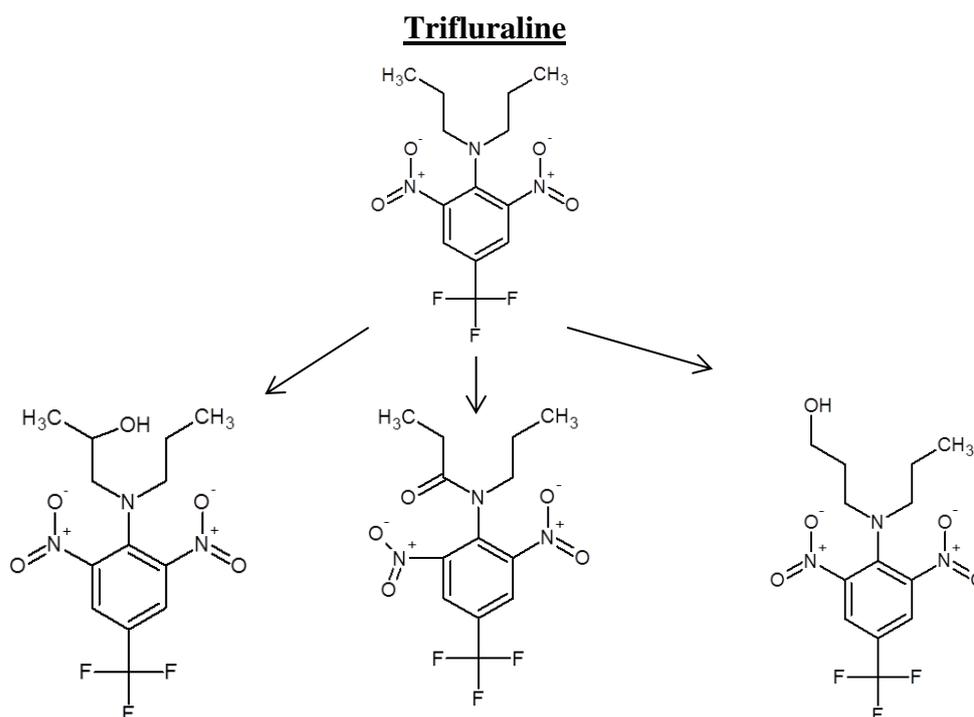


Figure III.38 : Mécanismes d'ozonolyse de la trifluraline proposées par Meng et al. (2009)

En effet, la molécule (1) est formée par addition d'une fonction cétone sur le deuxième carbone de la chaîne carbonée portée par l'amine. La molécule (5) est formée à partir de la molécule (1) par l'ajout d'une fonction alcool en bout de la chaîne carbonée. Les molécules (3) et (6) sont formées à partir de la molécule (5). La molécule (6) se forme par l'ajout d'une fonction alcool supplémentaire à l'extrémité de la seconde chaîne carbonée. La molécule (3) se forme à partir de la molécule (5) par substitution des deux groupements nitro au profit de deux fonctions alcool. La molécule (2) est formée par le remplacement de l'amine secondaire par un atome d'oxygène. Pour finir, la molécule (4) est formée par addition de deux fonctions alcool sur le deuxième et troisième carbone de la chaîne carbonée portée par l'amine secondaire.

4) Oxydation des pesticides par les radicaux hydroxyles

4.1 Etude préalable des pertes de pesticides adsorbés en présence de m-xylène et DMB

Préalablement à toute étude d'oxydation par le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), une expérience a été réalisée afin de vérifier que la présence de 2,3-diméthyl-2-butène (DMB) et de m-xylène n'induit pas de perte de pesticides pendant la durée des expériences. A l'abri de la lumière et en absence de radicaux $\cdot\text{OH}$, les 8 pesticides adsorbés sur des particules de silice sont exposés à un flux humide (HR = 55 %) de m-xylène et de DMB de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La Figure III.39 montre qu'il n'y a pas de perte de pesticides par réaction avec les deux COV (m-xylène et DMB), par hydrolyse ou par volatilisation au cours des 6 h d'expérience.

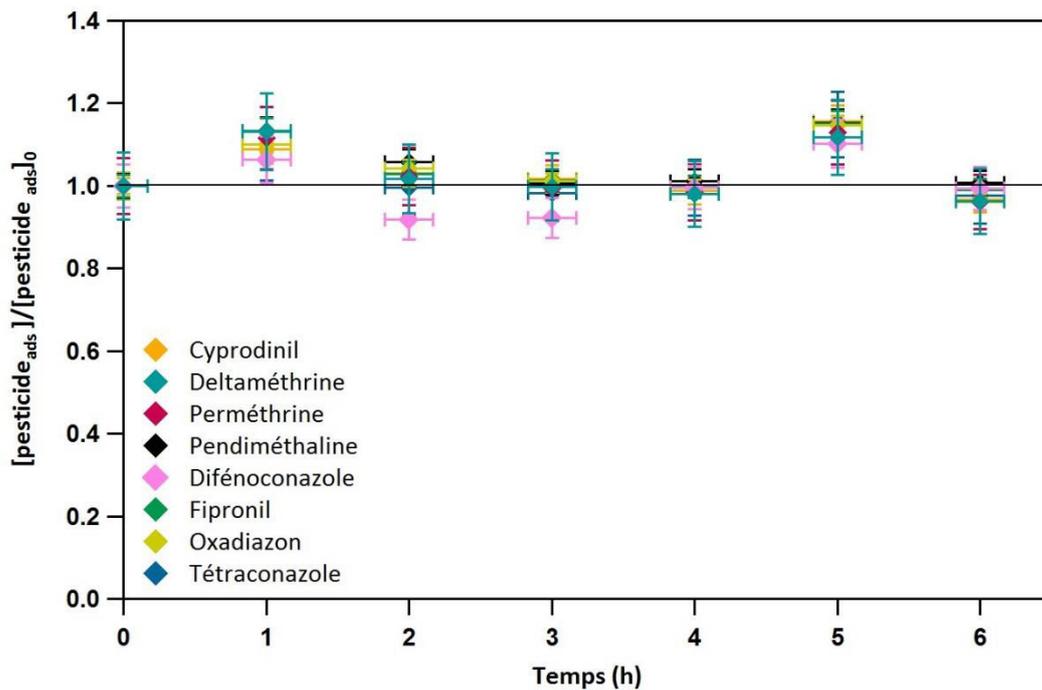


Figure III.39 : Evolution des concentrations des 8 pesticides (concentration normalisée par rapport à la concentration initiale adsorbée)

4.2 Constantes cinétiques

Les constantes cinétiques de pseudo premier-ordre de l'oxydation hétérogène des pesticides par les radicaux $\cdot\text{OH}$ ont été déterminées par l'analyse des profils temporels des concentrations de pesticides normalisées par rapport à la concentration initiale adsorbée. Ces profils sont obtenus par une exposition des 8 pesticides à six concentrations différentes en radicaux $\cdot\text{OH}$: $3,0 \cdot 10^7$; $6,1 \cdot 10^7$; $8,0 \cdot 10^7$; $9,3 \cdot 10^7$; $1,4 \cdot 10^8$ et $1,45 \cdot 10^8$ radicaux. cm^{-3} . Un exemple de profil temporel est présenté sur la Figure III.40. Il a été obtenu pour une concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $1,45 \cdot 10^8$ radicaux. cm^{-3} et $1,28 \cdot 10^{14}$ molécules. cm^{-3} d'ozone soit environ 5 ppm (l'ozone étant nécessaire à la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ (Partie II Matériel et Méthodes)).

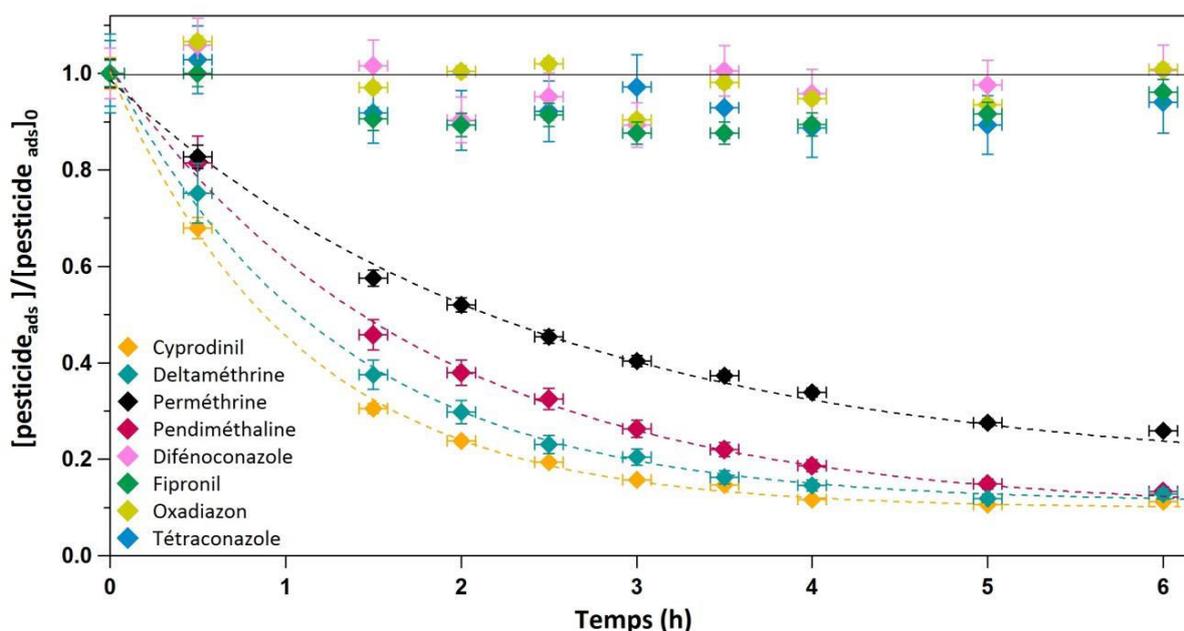


Figure III.40 : Evolution temporelle de la concentration de 8 pesticides normalisée par rapport à la concentration initiale en présence d'une concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $1,45 \cdot 10^8$ radicaux. cm^{-3} et une concentration d'ozone de $1,28 \cdot 10^{14}$ molécules. cm^{-3}

Dans ces conditions expérimentales d'exposition à l'ozone et aux radicaux $\cdot\text{OH}$ pendant 6 h, la Figure III.40 montre qu'il n'y a aucune perte significative pour 4 des pesticides : le difénoconazole, le fipronil, l'oxadiazon et le tétraconazole. Par contre, les 4 autres pesticides présentent une perte significative (Figure III.40).

L'ordre décroissant des cinétiques de dégradation est le suivant : cyprodinil > deltaméthrine > perméthrine > pendiméthaline. A partir des profils temporels obtenus pour différentes concentrations de radicaux $\cdot\text{OH}$, il est possible de déterminer les constantes de pseudo premier-ordre k_{obs} . Pour cela, on trace en fonction du temps le logarithme népérien de la concentration de chaque pesticide normalisée par rapport à la concentration initiale. Les coefficients directeurs des régressions linéaires correspondent aux constantes k_{obs} de chacun des pesticides. Un exemple est présenté sur la Figure III.41 pour une concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $3,0 \cdot 10^7$ radicaux. cm^{-3} et une concentration d'ozone de $1,64 \cdot 10^{14}$ molécules. cm^{-3} (soit 6,1 ppm).

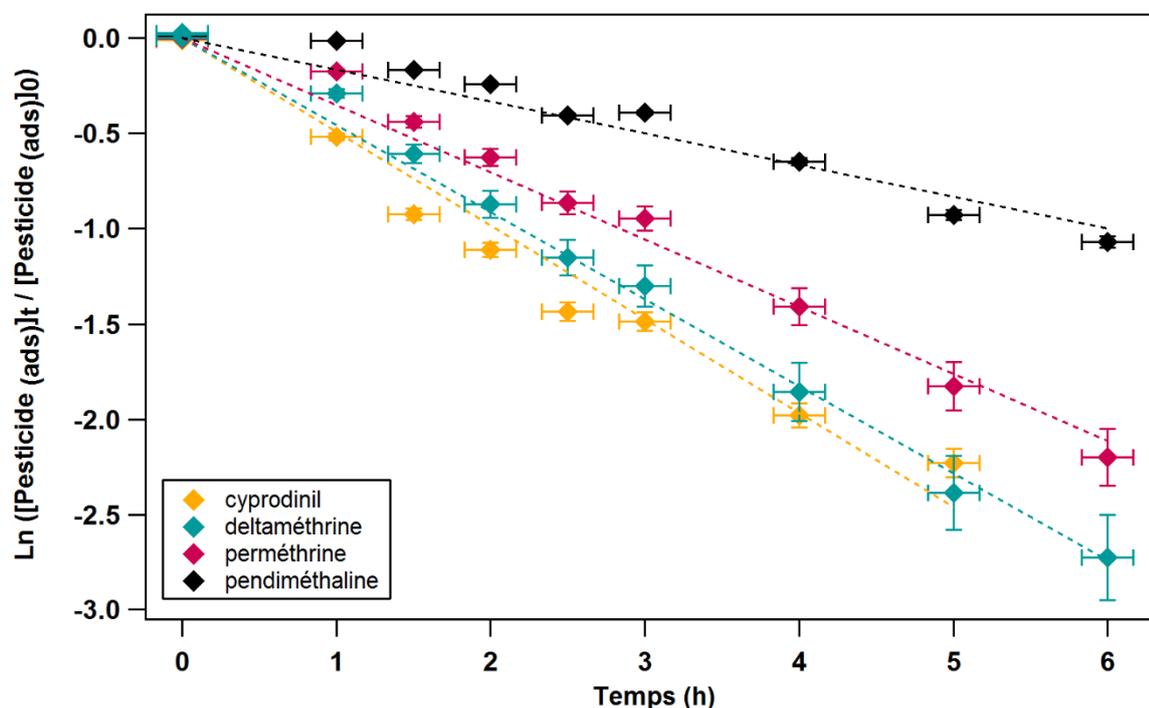


Figure III.41 : Logarithme népérien de la concentration normalisée du cyprodinil, de la deltaméthrine, de la perméthrine et de la pendiméthaline en fonction du temps pour une concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $3,0 \cdot 10^7$ radicaux. cm^{-3} et une concentration d'ozone de $1,64 \cdot 10^{14}$ molécules. cm^{-3}

Afin de déterminer spécifiquement les cinétiques de dégradation des 4 pesticides vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$, il est nécessaire de soustraire la réactivité induite par l'ozone. Pour cela, les cinétiques d'ozonolyse déterminées précédemment pour les 8 pesticides dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques (HR = 55 %, T = 25 °C, flux gazeux de

500 mL.min⁻¹, même quantité adsorbée de pesticides sur des particules de silice hydrophobe) sont utilisées. Dans la Partie 3.1, nous avons vu que 4 pesticides (cyprodinil, deltaméthrine, perméthrine et pendiméthaline) se dégradent en présence d’ozone. Ces quatre même pesticides sont ceux qui se dégradent ici en présence des radicaux ·OH et d’ozone. Les constantes cinétiques de second-ordre d’ozonolyse obtenues par la modélisation du mécanisme de Langmuir-Rideal (Tableau III.11) sont utilisées pour soustraire la réactivité des pesticides avec l’ozone. Les constantes de pseudo premier-ordre k_{obs}' de dégradation par l’ozone et les radicaux ·OH sont alors décrites par l’Equation III.1 :

$$k_{obs}' = k_{OH} [\cdot OH_{(g)}] + k_{O_3} [O_{3(g)}] + k_Y [Y_{(g)}] \quad (\text{Eq. III.1})$$

où k_{obs}' est la constante de pseudo premier-ordre tenant compte de la réactivité des radicaux ·OH, de l’ozone et d’éventuels intermédiaires de réactions, k_{OH} est la constante cinétique de second-ordre du pesticide vis-à-vis des radicaux ·OH, $[\cdot OH_{(g)}]$ est la concentration en radicaux ·OH, k_{O_3} est la constante cinétique d’ozonolyse de second-ordre du pesticide, $[O_{3(g)}]$ est la concentration d’ozone, k_Y est la constante de second-ordre du pesticide vis-à-vis d’éventuels intermédiaires de réactions et $[Y_{(g)}]$ est la concentration moyenne de ces intermédiaires réactionnels oxydants.

Afin de déterminer k_{OH} et $k_Y [Y_{(g)}]$, les constantes de pseudo premier-ordre k_{obs}' sont tracées en fonction des concentrations en radicaux ·OH. $k_Y [Y_{(g)}]$ correspond à l’ordonnée à l’origine de la droite obtenue (Palm et al., 1997). La réactivité induite par l’ozone et par les intermédiaires de réaction est retranchée aux constantes de pseudo premier-ordre k_{obs}' . On obtient alors la constante de pseudo premier-ordre k_{obs} correspondant seulement à la réactivité des pesticides vis-à-vis des radicaux ·OH. Enfin, les constantes cinétiques de second-ordre (k_{OH}) sont obtenues en traçant les constantes k_{obs} en fonction de la concentration en radicaux ·OH. Ces résultats sont présentés sur la Figure III.42.

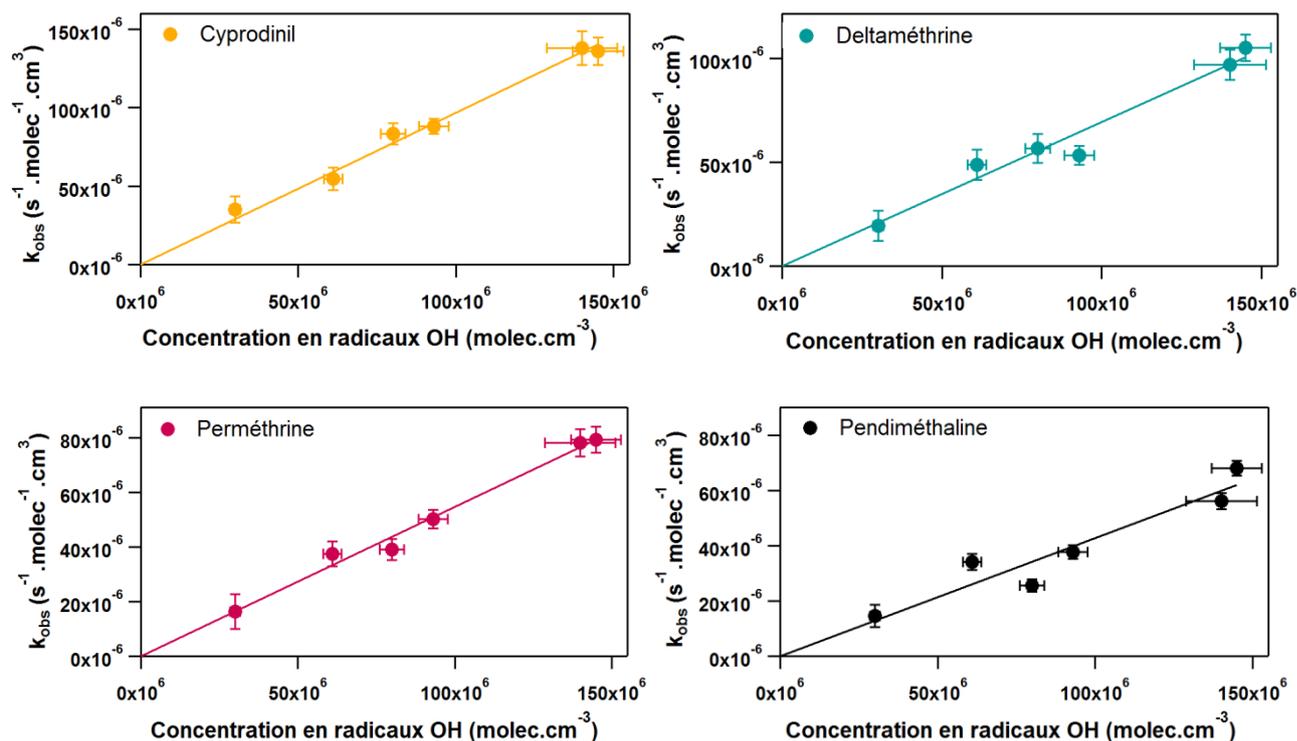


Figure III.42 : Constantes de pseudo-premier ordre en fonction des concentrations en radicaux $\cdot OH$

Classiquement, la réactivité hétérogène peut être décrite par les deux mécanismes bi-moléculaire de Langmuir-Rideal et Langmuir-Hinshelwood (comme cela a été fait pour les cinétiques d'ozonolyse). Dans le cas présent, seul le mécanisme de Langmuir-Rideal permet de simuler convenablement les données expérimentales d'oxydation des 4 pesticides (cyprodinil, delaméthrine, perméthrine et pendiméthaline) par les radicaux $\cdot OH$ (Figure III.42). Une explication possible peut être que les radicaux $\cdot OH$, possédant un temps de vie très court (compris entre 10 ms et 1s (Schlosser et al., 2009)), n'ont donc certainement pas le temps de s'adsorber à la surface des particules de silice avant de réagir avec les pesticides. Les pesticides semblent réagir par collision directe avec les radicaux $\cdot OH$ présents en phase gazeuse.

Les constantes cinétiques de second-ordre obtenues pour l'oxydation des pesticides par les radicaux $\cdot OH$ (après retranchement de la réactivité avec l'ozone) sont présentées dans le Tableau III.16.

On observe que les 4 pesticides réactifs vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$ ont des constantes cinétiques du même ordre de grandeur comprises entre $(4,3 \pm 2,2).10^{-13}$ et $(9,7 \pm 2,9).10^{-13} \text{ cm}^3.\text{molécules}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ce qui, par ordre de réactivité décroissante, donne le classement suivant : cyprodinil > deltaméthrine > perméthrine > pendiméthaline. Le cyprodinil est plus de deux fois plus réactif que la pendiméthaline. Les 4 autres pesticides pour lesquels aucune dégradation n'a été observée ont nécessairement des constantes de second-ordre inférieures à celle de la pendiméthaline.

Comme pour l'ozonolyse, le programme (AOPWIN) permet d'estimer les constantes cinétiques de second-ordre de l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ en phase homogène gazeuse pour les 8 pesticides étudiés. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau III.16. Une comparaison peut être établie entre la réactivité hétérogène en phase particulaire et la réactivité homogène en phase gazeuse vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$. Les constantes cinétiques estimées par AOPWIN pour la réactivité homogène varient de $1,1.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécules}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le tétraconazole à $2,0.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécules}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le cyprodinil. Les constantes cinétiques (k_{OH}) estimées pour la réactivité homogène sont donc très supérieures (plus de 2 ordres de grandeur) à celles obtenues expérimentalement pour la réactivité hétérogène. La réactivité hétérogène des pesticides vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$ est donc beaucoup plus lente que ce qui est prédit pour la réactivité homogène.

Tableau III.16 : Constantes cinétiques et temps de vie atmosphériques de pesticides pour la réactivité hétérogène vis-à-vis des radicaux ·OH

Pesticide		Phase particulaire		Phase gazeuse		Support	Humidité relative (%)	Gamme de concentration ·OH (molécules.cm ⁻³)	Références
Nom	Famille chimique	k _{OH} expérimentaux (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	Temps de vie expérimentaux (jours) ^a	k _{OH} estimés ^c (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	Temps de vie estimés (jours) ^d	Type			
Cyprodinil	Anilino-pyrimidine	(9,7 ± 2,9).10 ⁻¹³	23,9	2,0.10 ⁻¹⁰	0,1	Silice (hydrophobe)	55±5	3.10 ⁷ – 1,45.10 ⁸	Cette étude
Deltaméthrine	Pyrethrinoïde	(6,9 ± 2,8) .10 ⁻¹³	33,5	2,3.10 ⁻¹¹	1,0	Silice (hydrophobe)	55±5	3.10 ⁷ – 1,45.10 ⁸	Cette étude
Perméthrine	Pyrethrinoïde	(5,5 ± 2,2).10 ⁻¹³	42,1	2,3.10 ⁻¹¹	1,0	Silice (hydrophobe)	55±5	3.10 ⁷ – 1,45.10 ⁸	Cette étude
Pendiméthaline	Dinitroaniline	(4,3 ± 2,2).10 ⁻¹³	53,8	3,0.10 ⁻¹¹	0,8	Silice (hydrophobe)	55±5	3.10 ⁷ – 1,45.10 ⁸	Cette étude
Difénoconazole	Triazole	< (4,3 ± 2,2).10 ⁻¹³	> 53,8	2,2.10 ⁻¹¹	1,1	Silice (hydrophobe)	55±5	3.10 ⁷ – 1,45.10 ⁸	Cette étude
Fipronil	Pyrazole	< (4,3 ± 2,2).10 ⁻¹³	> 53,8	9,6.10 ⁻¹¹	0,2	Silice (hydrophobe)	55±5	3.10 ⁷ – 1,45.10 ⁸	Cette étude
Oxadiazon	Oxidiazole	< (4,3 ± 2,2).10 ⁻¹³	> 53,8	2,4.10 ⁻¹¹	1,0	Silice (hydrophobe)	55±5	3.10 ⁷ – 1,45.10 ⁸	Cette étude
Tétraconazole	Triazole	< (4,3 ± 2,2).10 ⁻¹³	> 53,8	1,1.10 ⁻¹¹	2,1	Silice (hydrophobe)	55±5	3.10 ⁷ – 1,45.10 ⁸	Cette étude
Terbuthylazine	Triazine	(1,5 ± 0,8).10 ⁻¹³	154,3	9,5.10 ⁻¹²	2,4	Silice (hydrophobe)	<1	(9,0 ± 4,0).10 ⁷	Pflieger et al., 2013
Dicofol	Organo-chloré	2.10 ⁻¹²	11,6	3,4.10 ⁻¹²	6,8	Silice (hydrophile)	-	1.10 ⁹	Liu et al., 2005
DDT^b	Organo-chloré	5.10 ⁻¹³	46,3	3,4.10 ⁻¹²	6,8	Silice (hydrophile)	-	1.10 ⁹	Liu et al., 2005
Terbuthylazine	Triazine	(1,1 ± 0,2).10 ⁻¹¹	2,1	9,5.10 ⁻¹²	2,4	Silice (hydrophile)	42-50	5.10 ⁵ - 10 ⁶	Palm et al., 1997

Bromoxynil	Hydroxy-benzonitrile	$< 5.10^{-13}$	$> 46,3$	$2,1.10^{-13}$	110,4	Silice (hydrophile)	25-40	$10^5 - 3.10^6$	Palm et al., 1998
Isoproturon	Phénylurée	$1,2.10^{-11}$	1,9	$5,6.10^{-11}$	0,4	Silice (hydrophile)	25-40	$10^5 - 3.10^6$	Palm et al., 1998
Simazine	Triazine	$1,1.10^{-11}$	2,1	$1,8.10^{-11}$	1,3	Silice (hydrophile)	25-40	$10^5 - 3.10^6$	Palm et al., 1998
Pyrifénox	Pyridine	$(1,8 \pm 0,4).10^{-11}$	1,3	$3,3.10^{-12}$	7,1	Silice (hydrophile)	50	$10^5 - 8.10^6$	Palm et al., 1999
Primisulfuron-méthyl	Sulfonylurée	$6,2.10^{-12}$	3,7	$2,0.10^{-10}$	0,1	Silice (hydrophile)	43-54	8.10^7	Palm et al., 2011b
Lindane	Organo-chlorés	6.10^{-13}	38,6	$5,7.10^{-13}$	40,4	Silice (hydrophile)	-	-	Zetzsch et al., 1991
(Z)-diméthomorph	Morpholine	$(2,0 \pm 1,2).10^{-14}$	1157,4	$1,1.10^{-10}$	0,2	Surfaces quartz inertes	0,7	-	Al Rashidi et al., 2014
(E)-diméthomorph	Morpholine	$(1,7 \pm 1,2).10^{-14}$	1361,7	$1,1.10^{-10}$	0,2	Surfaces quartz inertes	0,7	-	Al Rashidi et al., 2014
Folpet	Dicarboximide	$(1,6 \pm 0,9).10^{-13}$	144,7	$1,6.10^{-11}$	1,5	Surfaces quartz inertes	0,7	-	Al Rashidi et al., 2014
Difénoconazole	Triazole	$(7,1 \pm 0,8).10^{-14}$	326,0	$2,2.10^{-11}$	1,1	Surfaces quartz inertes	0,7	-	Al Rashidi et al., 2011
Chlorpyrifos	Organo-phosphate	$(5,8 \pm 4,0).10^{-12}$	4,0	$9,2.10^{-11}$	0,3	Surfaces quartz inertes	-	-	El Masri et al., 2014
Bupirimate	Pyrimidinol	$(1,1 \pm 0,9).10^{-12}$	21,0	$1,9.10^{-10}$	0,1	Surfaces quartz inertes	-	-	Bouya et al., 2015

^a Temps de vie atmosphérique calculé pour une concentration troposphérique moyenne $[\cdot\text{OH}_{(g)}] = 10^6$ molécules.cm⁻³ et pour 12 h par jour d'exposition (Palm, 2011a; Lawrence et Von Kuhlmann, 2001; Prinn et al., 2001)

^b dichlorodiphényltrichloroéthane

^c Constantes cinétiques obtenues avec le programme « Atmospheric Oxidation Program » (AOPWIN) utilisé par l'US EPA (Meylan et Howard, 1993).

^d Temps de vie atmosphérique estimés calculés à partir des constantes cinétiques obtenues avec le programme « Atmospheric Oxidation Program » (AOPWIN) utilisé par l'US EPA (Meylan et Howard, 1993) pour une concentration troposphérique moyenne $[\cdot\text{OH}_{(g)}] = 10^6$ molécules.cm⁻³ et pour 12 h par jour d'exposition.

4.2.1 Comparaison des constantes cinétiques avec la littérature

Les constantes cinétiques expérimentales de second-ordre k_{OH} obtenues par la présente étude sont comparées avec celles disponibles dans la littérature pour différents pesticides et différents supports d'adsorption dans le Tableau III.16.

Pflieger et al. (2013) ont étudié l'oxydation de la terbuthylazine adsorbée sur des particules de silice hydrophobe (le même support que dans notre étude) avec une humidité relative inférieure à 1 %. Dans ces conditions expérimentales, la constante de second-ordre était de $(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1}$. Bien que la famille chimique de ce pesticide soit différente de celles étudiées ici, la terbuthylazine possède une constante cinétique k_{OH} du même ordre de grandeur que celles obtenues dans notre étude. Palm et al. (1997) avaient également étudiés la réactivité de la terbuthylazine mais elle était adsorbée sur des particules de silice hydrophile et ils ont obtenu une constante de $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit deux ordres de grandeur plus grand que dans l'étude de Pflieger et al. (2013). Cette différence peut être due aux différences de conditions expérimentales entre ces deux auteurs et notamment aux différences de support d'adsorption qui était hydrophile dans l'étude de Palm et al. (1997) et hydrophobe dans celle de Pflieger et al. (2013). La présence de groupements hydrophobes à la surface de la silice hydrophobe peut interférer lors des processus d'oxydation et potentiellement agir comme protection partielle du pesticide absorbé. Ces groupements hydrophobes peuvent simuler des composés présents sur les aérosols atmosphériques tels que les composés inorganiques, les métaux, etc.

D'autres études utilisent des particules de silice hydrophiles mais travaillent sur des pesticides différents. Liu et al. (2005) obtiennent des constantes pour le dicofol et le DDT respectivement de $2 \cdot 10^{-12}$ et $5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Zetzsch et al. (1991) ont mesuré une constante de $6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le lindane tandis que Palm et al. (1998) obtiennent une constante $< 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le bromoxynil. Toutes ces constantes sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans notre étude. Par contre, toujours pour le même support d'adsorption (les particules de silice hydrophiles), Palm et al. (2011b, 1999, 1998) ont obtenu des constantes de $6,2 \cdot 10^{-12}$, $1,8 \cdot 10^{-11}$, $1,2 \cdot 10^{-11}$ et $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le primisulfuron-méthyl, le pyrifenox, l'isoproturon et la simazine, respectivement. Ces différences de résultats observées pour un même support d'adsorption peut être induites par la nature des molécules étudiées mais aussi des conditions

expérimentales notamment d'humidité relative seulement prise en compte dans les études de Palm et al. (2011, 1999, 1998 et 1997). Ce paramètre peu étudié et déjà abordé dans la partie ozonolyse peut jouer un rôle important dans les cinétiques.

Bouya et al. (2015), El Masri et al. (2014) et Al Rashidi et al. (2014, 2011) utilisent, dans leurs études d'oxydation hétérogène par les radicaux $\cdot\text{OH}$, un support d'adsorption complètement différent : des surfaces en quartz inertes et une humidité relative inférieure à 0,7 %. Les conditions expérimentales utilisées pour ces quatre études sont rigoureusement identiques. Al Rashidi et al. (2014) ont mesuré des constantes pour le (Z)-diméthomorph, le (E)-diméthomorph et le folpet respectivement de $2,0 \cdot 10^{-14}$, $1,7 \cdot 10^{-14}$ et $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De même, El Masri et al. (2014) et Bouya et al. (2015) obtiennent des constantes de $5,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le chlorpyrifos et $1,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le bupirimate. Les constantes déterminées dans notre étude sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans ces études bien que le support d'adsorption, les pesticides étudiés et les conditions expérimentales soient différents. Pour finir, Al Rashidi et al. (2011) déterminent une constante pour le difénoconazole de $7,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un support inerte en quartz qui est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans notre étude pour le même pesticide ($< 4,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Malgré la diversité des pesticides étudiés, des supports d'adsorption utilisés et des conditions expérimentales, on observe que les constantes de second-ordre k_{OH} déterminées dans notre étude sont proches de celles qui sont reportées dans la littérature. Il semble donc exister une convergence sur l'ordre de grandeur des cinétiques hétérogènes des pesticides.

Les constantes cinétiques de second-ordre k_{OH} estimées pour la réactivité en phase homogène gazeuse à l'aide du programme AOPWIN sont présentées dans le Tableau III.16. On observe qu'elles sont significativement différentes des constantes cinétiques déterminées pour la réactivité en phase hétérogène particulière. La Figure III.43 illustre cette variabilité en présentant la relation entre les constantes cinétiques homogène de second-ordre k_{OH} estimées par le programme AOPWIN en fonction des constantes expérimentales k_{OH} obtenues en phase hétérogène disponibles dans la littérature et dans ce travail. Sur la Figure III.43, la droite représente l'égalité entre les constantes k_{OH} en phase homogène et hétérogène. On observe que dans la très grande majorité des cas les points sont situés au-dessus de la droite signifiant ainsi que la réactivité hétérogène est plus lente que la réactivité homogène. Seules les études menées par Palm et al. (1999, 1997) et Zetzsch et al. (1991) ont obtenu des constantes en phase hétérogène voisines ou supérieures aux constantes en phase homogène.

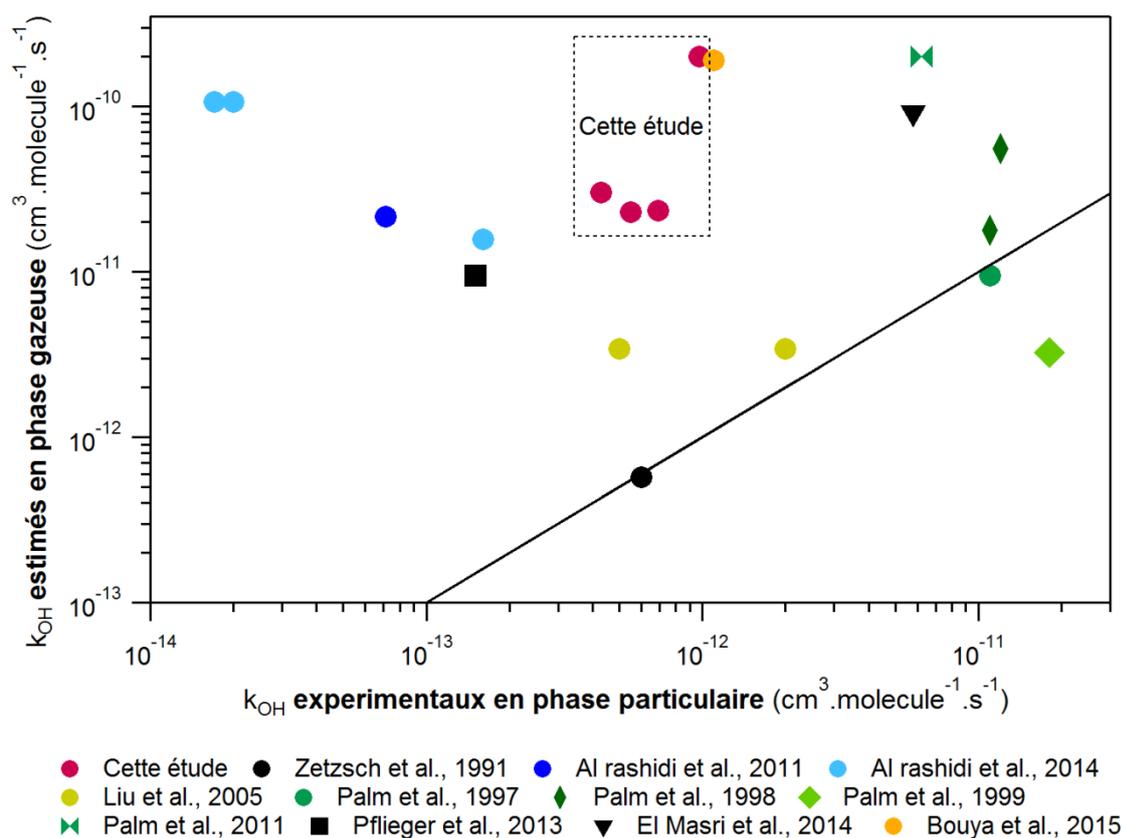


Figure III.43 : Constantes cinétiques de second-ordre k_{OH} estimées pour la réactivité en phase homogène gazeuse par le modèle AOPWIN en fonction des constantes cinétiques expérimentales obtenu pour la réactivité hétérogène

La discussion déjà réalisée dans le paragraphe « 3.1.1.1 Paramètres influençant les constantes cinétiques » de l'ozonolyse des pesticides et qui consiste à discuter de l'effet de l'humidité relative, de la nature du support d'adsorption, de la quantité adsorbée, du type de recouvrement et de la présence d'autres composés, peut aussi s'appliquer à la réactivité vis-à-vis des radicaux $\cdot OH$ et de la photolyse. La différence de réactivité observée pourrait donc s'expliquer par un phénomène d'inhibition joué par la surface du support d'adsorption. Le support d'adsorption peut en effet protéger certains sites réactifs du pesticide adsorbé, les rendant donc moins accessible pour la réaction avec l'oxydant gazeux. Concernant les études plus spécifiques à la réactivité vis-à-vis des radicaux $\cdot OH$, Palm et al. (2011b) ont observé que pour un recouvrement massique de 4,3 %, une fraction d'environ 50 % du primisulfuron-méthyl adsorbé sur des particules de silice reste sur l'aérosol et ne subit aucune dégradation aux radicaux $\cdot OH$. Par contre le recouvrement joue un rôle important puisque dans cette même étude, Palm et al. (2011b) observent que seulement 1 % du primisulfuron-méthyl

adsorbé reste sur l'aérosol sans dégradation pour un recouvrement massique de 0,54 %. Ainsi la réactivité diminue lorsque le taux de recouvrement de la particule augmente. Liu et al. (2005) étudient l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ du DDT, seul et en présence d'un autre pesticide, le dicofol. Seul, le DDT se dégrade avec une constante cinétique de $5.10^{-13} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, alors qu'en présence du dicofol sa dégradation cesse. Il y a donc une interaction entre les deux composés, le dicofol protégeant le DDT des radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, le DDT en mélange avec d'autres composés (terbuthylazine, di-(2-ethylhexyl)-phtalate, alpha et gamma hexachlorocyclohexane (1 %)) présente une constante cinétique de $5.10^{-12} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, dix fois plus réactif que lorsqu'il est seul. Les interactions entre composés doivent donc être prises en compte, notamment par le fait que dans l'atmosphère, le pesticide ne sera pas le seul composé organique à être adsorbé sur l'aérosol. D'autres paramètres discutés précédemment peuvent limiter la réactivité hétérogène par les radicaux $\cdot\text{OH}$ tels que la prise en compte de l'humidité ou encore la limitation de la diffusion de l'oxydant sur et dans l'aérosol.

4.2.3 Temps de vie atmosphériques

Dans le Tableau III.16, les temps de vie atmosphériques des pesticides en phase particulaire sont calculés à partir des constantes cinétiques de second-ordre obtenues expérimentalement pour une concentration troposphérique en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $10^6 \text{ radicaux} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Palm, 2011a; Lawrence et Von Kuhlmann, 2001; Prinn et al., 2001) sur 12 h par jour d'exposition. Les temps de vie vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$ pour les 8 pesticides étudiés varient de 23,9 jours pour le cyprodinil à plus de 53,8 jours pour le difénoconazole, le fipronil, l'oxadiazon et le tétraconazole. Les temps de vie expérimentaux disponibles dans la littérature s'étendent quant à eux de 1,3 jours (Palm et al., 1999) pour le pyrifénox à presque 4 ans (soit 1361,7 jours) pour le (E)-diméthomorph (Al Rashidi et al., 2014). Les temps de vie expérimentaux déterminés dans la présente étude sont donc cohérents avec ce qui est trouvé dans les données disponibles de la littérature.

Le Tableau III.16 répertorie les temps de vie atmosphériques des pesticides gazeux. Ces temps de vie ont été estimés à partir des constantes cinétiques calculées par AOPWIN, pour une concentration troposphérique en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $10^6 \text{ radicaux} \cdot \text{cm}^{-3}$ et 12 h d'exposition par jour. La comparaison entre les deux jeux de données (temps de vie des pesticides dans les phases particulaire et gazeuse) montre que les temps de vie en phase gazeuse des pesticides

étudiés dans la présente étude sont de 20 à 200 fois plus courts qu'en phase particulaire (entre 0,1 et 2,1 jours). Il en est de même pour les temps de vie déterminés à partir des données de la littérature (Bouya et al., 2015; Al Rashidi et al., 2014; El Masri et al., 2014; Pflieger et al., 2013; Al Rashidi et al., 2011; Palm et al., 2011b; Liu et al., 2005; Palm et al., 1998) où les temps de vie des pesticides adsorbés en phase particulaire sont beaucoup plus long qu'en phase gazeuse. L'étude menée par Al Rashidi et al. (2014) illustre bien ce phénomène avec des temps de vie estimés en phase gazeuse de 1,5 et 0,2 jours respectivement pour le folpet et le (E)-diméthomorph, alors qu'ils sont de 144,7 et 1361,7 jours pour les mêmes pesticides en phase particulaire. La réactivité hétérogène des pesticides en phase particulaire vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$ est donc drastiquement plus faible que la réactivité homogène en phase gazeuse.

4.3 Produits de dégradation

Les produits de dégradation issus de la réactivité hétérogène des pesticide vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$ n'ont pas été étudiés au cours de cette thèse. En effet, la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ se fait par l'intermédiaire d'ozone. Il est donc difficile de distinguer clairement les produits de dégradation dus à la présence d'ozone de ceux qui sont issus de la réactivité avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, tous les produits observés par analyse GC-(QqQ)-MS/MS pour la réactivité vis-à-vis de l'ozone ont été observés pendant les expériences réalisées avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ n'interfèrent donc probablement pas sur la formation des produits de dégradation en phase particulaire obtenus avec l'ozone.

5) Implications atmosphériques

A partir des résultats obtenus et de l'Equation I.12, un temps de vie global τ_{global} peut être calculé en tenant compte de la photolyse, des concentrations d'ozone et de radicaux $\cdot OH$ suivant l'Equation III.2 :

$$\frac{1}{\tau_{global}} = \frac{1}{\tau_{hv}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} \quad (\text{Eq. III.2})$$

où τ_{hv} , τ_{OH} et τ_{O_3} sont respectivement les temps de vie relatifs à la photolyse, aux radicaux $\cdot OH$ et à l'ozone.

La photolyse est prise en compte dans ce calcul bien que les résultats obtenus permettent seulement une première approximation des constantes de photolyse. Les temps de vie globaux vis-à-vis de la photolyse, l'ozone et des radicaux $\cdot OH$ sont calculés et présentés dans le Tableau III.17.

Tableau III.17 : Temps de vie globaux vis-à-vis de la photolyse, des radicaux $\cdot OH$ et de l'ozone calculés pour les 8 pesticides étudiés en phase particulaire

Pesticide	Temps de vie globaux (jours) ^a	Voie de dégradation principale
Fipronil	> 0,6	Photolyse
Oxadiazon	> 2,7	Photolyse
Difénoconazole	> 5,6	Photolyse
Deltaméthrine	4,4	Photolyse
Cyprodinil	4,0	Photolyse
Pendiméthaline	5,2	Photolyse
Tétraconazole	> 15,9	-
Perméthrine	11,3	Ozonolyse

^a Temps de vie calculé pour une concentration en radicaux $\cdot OH$ de 10^6 molécules.cm⁻³ et en ozone de 40 ppb et pour une exposition respective de 12 h et 24 h par jour, ainsi qu'une exposition à la lumière de 12 h d'ensoleillement.

Les temps de vie globaux varient de plus de 0,6 jour pour le fipronil à plus de 15,9 jours pour le tétraconazole. On peut noter ici que la voie de dégradation principale contribuant à la dégradation des pesticides en phase particulaire est la photolyse directe. D'après la Convention de Stockholm (2001), un composé organique ayant un temps de vie dans l'atmosphère égal ou supérieur à 5,4 jours doit être considéré comme un Polluant Organique Persistant (POP). Au vu des temps de vie globaux présentés ci-dessus, 3 pesticides étudiés peuvent être considérés comme des POPs et peuvent donc être transportés sur de longues distances : le difénoconazole, le tétraconazole et la perméthrine. Cette conclusion doit toutefois être utilisée avec prudence puisque ces temps de vie ne tiennent pas compte de la distribution des pesticides entre les phases gazeuse et particulaire.

Il a été montré à travers cette étude qu'il y a une différence de réactivité entre la phase gazeuse et la phase particulaire. En effet, les cinétiques en phase particulaire sont beaucoup plus lentes que celles en phase gazeuse, ce qui confirme la nécessité des études en phase particulaire.

Le radical $\cdot\text{OH}$ est l'oxydant le plus actif pour la dégradation atmosphérique des pesticides. Afin de se rapprocher au mieux des phénomènes atmosphériques, il serait intéressant de prendre en compte dans le calcul des temps de vie, la distribution des pesticides entre les phases gazeuse et particulaire. Pour cela, il est nécessaire de connaître les constantes cinétiques en phase particulaire mais aussi en phase gazeuse. Cependant, seules les constantes cinétiques en phase gazeuse pour les radicaux $\cdot\text{OH}$ pour les 8 pesticides étudiés sont disponibles à l'aide du programme AOPWIN. Ainsi, les constantes cinétiques en phase gazeuse concernant la photolyse et l'ozone n'étant pas disponibles, le calcul des temps de vie en tenant compte de la distribution entre les phases gazeuse et particulaire est réalisé seulement pour les radicaux $\cdot\text{OH}$.

Pour cela, Scheringer et al. (2004) proposent l'Equation III.3 qui est appliquée aux radicaux $\cdot\text{OH}$ pour déterminer les constantes cinétiques effectives dans l'atmosphère :

$$k_{\text{eff}/\text{OH}} = (1 - \Phi_{\text{pesticide}}) k_{\text{OH}/\text{gazeux}} + \Phi_{\text{pesticide}} k_{\text{OH}/\text{particulaire}} \quad (\text{Eq. III.3})$$

où $k_{\text{eff}/\text{OH}}$ est la constante cinétique effective vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$, $\Phi_{\text{pesticide}}$ est la fraction de pesticide adsorbé, $k_{\text{OH}/\text{gazeux}}$ est la constante cinétique de second-ordre estimée dans la phase gazeuse et $k_{\text{OH}/\text{particulaire}}$ est la constante cinétique de second-ordre mesurée dans la phase particulaire.

La fraction de pesticide présent dans la phase particulaire ($\Phi_{\text{pesticide}}$) peut être déterminée à l'aide du programme AEROWIN qui calcule la fraction de pesticide adsorbé à l'aide du modèle d'adsorption de Junge-Pankow (Boethling et al., 2004) selon l'Equation III.4 :

$$\Phi_{\text{pesticide}} = c \Theta / (P_{\text{sl}} + c \Theta) \quad (\text{Eq. III.4})$$

où c est une constante (17,2 Pa.cm), Θ est la surface de particules par unité de volume d'air ($0,0000063 \text{ cm}^2 \text{ d'aerosol.m}^{-3} \text{ d'air}$) et P_{sl} est la pression de vapeur saturante du pesticide considéré (liquide-gaz) à 25°C (Pa) (programme AEROWIN v.1.0).

Le calcul de la fraction des huit pesticides adsorbés sur les particules, les constantes cinétiques effectives dans l'atmosphère et les temps de vie relatifs aux radicaux $\cdot\text{OH}$ sont présentés dans le Tableau III.18.

Tableau III.18 : Fraction de pesticide adsorbée sur les particules, constantes cinétiques effectives dans l'atmosphère et temps de vie des 8 pesticides étudiés vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$

Pesticide	Fraction en phase particulaire ^a $\Phi_{\text{pesticide}}$	$k_{\text{eff}/\text{OH}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Temps de vie (jours) ^b
Fipronil	0,84	$\ll 1,6 \cdot 10^{-11}$	$\gg 1,5$
Oxadiazon	0,62	$\ll 9,4 \cdot 10^{-12}$	$\gg 2,5$
Difénoconazole	0,99	$\ll 6,5 \cdot 10^{-13}$	$\gg 35,8$
Deltaméthrine	0,91	$2,7 \cdot 10^{-12}$	8,6
Cyprodinil	0,07	$1,9 \cdot 10^{-10}$	0,1
Pendiméthaline	0,01	$3,0 \cdot 10^{-11}$	0,8
Tétraconazole	0,38	$\ll 7,0 \cdot 10^{-12}$	$\gg 3,3$
Perméthrine	0,97	$1,2 \cdot 10^{-12}$	18,9

^a Partitionnements obtenus avec le programme AEROWIN

^b Temps de vie atmosphérique calculé pour une concentration troposphérique moyenne $[\cdot\text{OH}_{(\text{g})}] = 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$ et pour 12h par jour d'exposition (Palm 2011a; Lawrence et Von Kuhlmann, 2001; Prinn et al., 2001)

On peut noter dans le Tableau III.18, que la distribution gaz/particule des 8 pesticides diffère fortement d'un composé à l'autre puisqu'elle varie de 0,01 pour la pendiméthaline à 0,99 pour le difénoconazole. Cette fraction est donc importante à prendre en compte dans le calcul des temps de vie. Les constantes cinétiques vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$, $k_{\text{eff}/\text{OH}}$, varient de $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le cyprodinil à moins de $6,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le difénoconazole. A partir de ces constantes cinétiques effectives, des temps de vie atmosphériques vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$ ont été calculés pour une concentration en radicaux $\cdot\text{OH}$ de $10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ et pour une exposition quotidienne de 12 h aux radicaux $\cdot\text{OH}$. Les temps de vie obtenus varient alors de 0,1 jour pour le cyprodinil à plus de 35,8 jours pour le difénoconazole. En prenant en compte la fraction de pesticide adsorbé, les temps de vie obtenus sont donc différents de ceux obtenus précédemment en phase particulaire, excepté pour le difénoconazole qui est à 99 % en phase particulaire et dont les temps de vie sont donc identiques. D'après ces temps de vie atmosphérique, le difénoconazole, la deltaméthrine et la perméthrine peuvent être considérés comme POP ainsi que le fipronil, l'oxadiazon et le tétraconazole qui ont des temps de vie basés sur la pendiméthaline mais qui ne présentent aucune dégradation aux radicaux $\cdot\text{OH}$.

Plusieurs produits de dégradation en phase particulaire et en phase gazeuse ont été détectés pour les 8 pesticides étudiés. Très peu d'étude se sont intéressées à cette problématique et très peu d'étude sont disponibles sur l'écotoxicologie des quelques produits de dégradation qui ont pu être identifiés. Toutefois, certains des composés observés dans cette étude tels que le phosgène, le bromophosgène et le 3-phenoxybenzaldéhyde, ont un impact toxicologique extrêmement fort ce qui soulève la question de l'impact des produits de dégradation dans des atmosphères confinées telles que les serres agricoles par exemple.

L'homologation des pesticides et leur mise sur le marché sont soumises seulement à la détermination des temps de vie par réactivité homogène avec des radicaux $\cdot\text{OH}$. Pour cela, seules les données estimées par le programme AOPWIN sont utilisées. Il est donc nécessaire de multiplier les études en phase particulaire, concernant la photolyse directe et indirecte ainsi que les études d'identification des produits de dégradation afin d'appréhender au mieux le devenir des pesticides dans l'atmosphère et par conséquent dans l'environnement.

Références

- Al Rashidi, M., El Mouden, O., Chakir, A., Roth, E., Salghi, R., 2011. The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 45, 5997–6003.
- Al Rashidi, M., Chakir, A., Roth, E., 2013. Heterogeneous ozonolysis of folpet and dimethomorph : A kinetic and mechanistic study. *J. Phys. Chem. A* 117, 2908–2915.
- Al Rashidi, M., Chakir, A., Roth, E., 2014. Heterogeneous oxidation of folpet and dimethomorph by OH radicals: A kinetic and mechanistic study. *Atmos. Environ.* 82, 164–171.
- Alebić-Juretić, A., Cvitas, T., Klasinc, L., 1990. Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 62–66.
- Alebić-Juretić, A., Cvitas, T., Klasinc, L., 2000. Kinetics of heterogeneous ozone reactions. *Chemosphere* 41, 667–670.
- Bobe, A., Meallier, P., Cooper, J.-F., Coste, C.M., 1998. Kinetics and mechanisms of abiotic degradation of fipronil (hydrolysis and photolysis). *J. Agric. Food Chem.* 46, 2834–2839.
- Boethling, R.S., Howard, P.H., Meylan, W.M., 2004. Finding and estimating chemical property data for environmental assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2290–2308.
- Borak, J., Diller, W.F., 2001. Phosgene exposure: mechanisms of injury and treatment strategies. *J. Occup. Environ. Med.* 43, 110–119.
- Bouya, H., Errami, M., Chakir, A., Roth, E., 2015. Kinetics of the heterogeneous photo oxidation of the pesticide bupirimate by OH-radicals and ozone under atmospheric conditions. *Chemosphere* 134, 301–306.
- Chang, R.Y.W., Sullivan, R.C., Abbatt, J.P.D., 2005. Initial uptake of ozone on Saharan dust at atmospheric relative humidities. *Geophys. Res. Lett.* 32, 1–5.
- Connelly, P. 2001. Environmental Fate of Fipronil. Environment Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation, California Environmental Protection Agency, 1–28 (<http://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/fipronil.ca.epa.2001.pdf>).
- Convention de Stockholm, 2001. Stockholm convention on persistent organic pollutants. Full text for download in English. http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf, consulté en Juin 2013.
- Criegee, R., 1975. Mechanism of Ozonolysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 14, 745–752.
- Dureja, P., Casida, J.E., Ruzo, L.O., 1984. Dinitroanilines as photostabilizers for pyrethroids. *J. Agric. Food Chem.* 32 , 246–250.

- El Masri, A., Al Rashidi, M., Laversin, H., Chakir, A., Roth, E., 2014. A mechanistic and kinetic study of the heterogeneous degradation of chlorpyrifos and chlorpyrifos oxon under the influence of atmospheric oxidants: ozone and OH-radicals. *RSC Adv.* 4, 24786–24795.
- Fernández-Álvarez, M., Sánchez-Prado, L., Lores, M., Llompart, M., García-Jares, C., Cela, R., 2007. Alternative sample preparation method for photochemical studies based on solid phase microextraction: Synthetic pyrethroid photochemistry. *J. Chromatogr. A* 1152, 156–167.
- Gunasekara, A.S., Truong, T., Goh, K.S., Spurlock, F., Tjeerdema, R.S., 2007. Environmental fate and toxicology of fipronil. *J. Pestic. Sci.* 32, 189–199.
- Hainzl, D., Cole, L.M., Casida, J.E., 1998. Mechanisms for selective toxicity of fipronil insecticide and its sulfone metabolite and desulfinyl photoproduct. *Chem. Res. Toxicol.* 11, 1529–1535.
- Hanisch, F., Crowley, J.N., 2003. Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 119–130.
- Holmstead, R.L., Casida, J.E., Ruzo, L.O., Fullmer, D.G., 1978. Pyrethroid photodecomposition: permethrin. *J. Agric. Food Chem.* 26, 590–595.
- Katagi, T., 2012. Environmental behavior of synthetic pyrethroids. *Top. Curr. Chem.* 314, 167–202.
- Kwamena, N.-O.A., Staikova, M.G., Donaldson, D.J., George, I.J., Abbatt, J.P.D., 2007. Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions of surface-bound PAHs. *J. Phys. Chem. A* 111, 11050–11058.
- Kwamena, N.-O.A., Thornton, J.A., Abbatt, J.P.D., 2004. Kinetics of surface-bound benzo[a]pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *J. Phys. Chem. A* 108, 11626–11634.
- Lawrence, M.G., Jöckel, P., Von Kuhlmann, R., 2001. What does the global mean OH concentration tell us? *Atmos. Chem. Phys.* 1, 37–49.
- Lin, K., Haver, D., Oki, L., Gan, J., 2009. Persistence and sorption of fipronil degradates in urban stream sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1462–1468.
- Liu, P., Liu, Y., Liu, Q., Liu, J., 2010. Photodegradation mechanism of deltamethrin and fenvalerate. *J. Environ. Sci.* 22, 1123–1128.
- Liu, Q., Krüger, H., Zetzsch, C., 2005. Degradation study of the aerosol-borne insecticides Dicofol and DDT in an aerosol smog chamber facility by OH radicals in relation to the POPs convention. *Geophys. Res. Abstr.* 7, 05760.
- McCarthy, A.R., Thomson, B.M., Shaw, I.C., Abell, A.D., 2006. Estrogenicity of pyrethroid insecticide metabolites. *J. Environ. Monit.* 8, 197–202.

- Meng, J., Yang, B., Zhang, Y., Shu, X., Shu, J., 2009. Ozonation of trifluralin particles: An experimental investigation with a vacuum ultraviolet photoionization aerosol time-of-flight mass spectrometer. *J. Hazard. Mater.* 172, 390–394.
- Meng, J., Yang, B., Zhang, Y., Dong, X., Shu, J., 2010. Heterogeneous ozonation of suspended malathion and chlorpyrifos particles. *Chemosphere* 79, 394–400.
- Meylan, W.M., Howard, P.H., 1993. Computer estimation of the Atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere* 26, 2293–2299.
- Miet, K., Le Menach, K., Flaud, P.M., Budzinski, H., Villenave, E., 2009. Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles. *Atmos. Environ.* 43, 3699–3707.
- Ngim, K.K., Mabury, S.A., Crosby, D.G., 2000. Elucidation of fipronil photodegradation pathways. *J. Agric. Food Chem.* 48, 4661–4665.
- Palm, W.U., Elend, M., Krueger, H.U., Zetzsch, C., 1997. OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3389–3396.
- Palm, W.U., Millet, M., Zetzsch, C., 1998. OH radical reactivity of pesticides adsorbed on aerosol materials: first results of experiments with filter samples. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 41, 36–43.
- Palm, W.U., Elend, M., Krüger, H.U., Zetzsch, C., 1999. Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: Reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere* 38, 1241–1252.
- Palm, W., 2011a. Persistent Pollution – Past, Present and Future: Chapter 9 Chemistry of POPs in the Atmosphere.
- Palm, W., Krüger, H.U., Elend, M., Zetzsch, C., 2011b. Degradation of the pesticide primisulfuron-methyl in the aerosol-borne state by OH radicals. In: *Proceedings of the 3rd International CEMEPE and SECOTOX Conference.* 253–258.
- Pauluhn, J., Carson, A., Costa, D.L., Gordon, T., Kodavanti, U., Last, J.A., Matthay, M.A., Pinkerton, K.E., Sciuto, A.M., 2007. Workshop summary: phosgene-induced pulmonary toxicity revisited: appraisal of early and late markers of pulmonary injury from animal models with emphasis on human significance. *Inhal. Toxicol.* 19, 789–810.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2005. Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles. *Atmos. Environ.* 39, 6557–6567.
- Perraudin, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2007. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. *J. Atmos. Chem.* 56, 57–82.

- Pflieger, M., Goriaux, M., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Monod, A., Wortham, H., 2009a. Validation of an experimental setup to study atmospheric heterogeneous ozonolysis of semi-volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 2215–2225.
- Pflieger, M., Monod, A., Wortham, H., 2009b. Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 43, 5597–5603.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., Nieto, L., Wortham, H., 2011. The heterogeneous ozonation of pesticides adsorbed on mineral particles: Validation of the experimental setup with trifluralin. *Atmos. Environ.* 45, 7127–7134.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., 2012. Ozonation of isoproturon adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 61, 40–47.
- Pflieger, M., Monod, A., Wortham, H., 2013. Heterogeneous oxidation of terbuthylazine by “dark” OH radicals under simulated atmospheric conditions in a flow tube. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6239–6246.
- Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., Niessner, R., 2001. Interaction of Ozone and Water Vapor with Spark Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Benzo[a]pyrene: O₃ and H₂O Adsorption, Benzo[a]pyrene Degradation, and Atmospheric Implications. *J. Phys. Chem. A* 105, 4029–4041.
- Prinn, R.G., Huang, J., Weiss, R.F., Cunnold, D.M., Fraser, P.J., Simmonds, P.G., McCulloch, A., Harth, C., Salameh, P., O’Doherty, S., Wang, R.H., Porter, L., Miller, B.R., 2001. Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades. *Science.*, 292, 1882–1888.
- Raveton, M., Aajoud, A., Willison, J.C., Aouadi, H., Tissut, M., Ravanel, P., 2006. Phototransformation of the insecticide fipronil: Identification of novel photoproducts and evidence for an alternative pathway of photodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4151–4157.
- Rosen, E.P., Garland, E.R., Baer, T., 2008. Ozonolysis of oleic acid adsorbed to polar and nonpolar aerosol particles. *J. Phys. Chem. A* 112, 10315–10324.
- Ruzo, L.O., Casida, J.E., 1980. Pyrethroid photochemistry: mechanistic aspects in reactions of the (dihalogenovinyl)cyclopropanecarboxylate substituent. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1, 728–732.
- Ruzo, L.O., Smith, I.H., Casida, J.E., 1982. Pyrethroid photochemistry: photooxidation reactions of the chrysanthemates phenothrin and tetramethrin. *J. Agric. Food Chem.* 30, 110–115.
- Scheringer M., Salzmann M., Stroebe M., Wegmann F., Fenner K., Hungerbühler K., 2004. Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies. *Environ. Pollut.* 128, 177–188.

- Schlosser, E., Brauers, T., Dorn, H.-P., Fuchs, H., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Wahner, A., Kanaya, Y., Kajii, Y., Miyamoto, K., Nishida, S., Watanabe, K., Yoshino, A., Kubistin, D., Martinez, M., Rudolf, M., Harder, H., Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Schurath, U., 2009. Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7923–7948.
- Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2007. Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *J. Phys. Chem. C* 111, 11682–11691.
- Segal-Rosenheimer, M., Linker, R., Dubowski, Y., 2011. Heterogeneous oxidation of the insecticide cypermethrin as thin film and airborne particles by hydroxyl radicals and ozone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 506–517.
- Tan, H., Cao, Y., Tang, T., Qian, K., Chen, W.L., Li, J., 2008. Biodegradation and chiral stability of fipronil in aerobic and flooded paddy soils. *Sci. Total Environ.* 407, 428–437.
- Tyler, C., Beresford, N., Van Der Woning, M., Sumpter, J., Thorpe, K., 2000. Metabolism and environmental degradation of pyrethroid insecticides produce compounds with endocrine activities. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 801–809.
- Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H., 2003. Reactions on Mineral Dust. *Chem. Rev.* 103, 4883–4939.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.* 38, 3431–3442.
- Walse, S.S., Karaca, H., 2011. Remediation of fungicide residues on fresh produce by use of gaseous ozone. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6961–6969.
- Weston, D.P., Lydy, M.J., 2014. Toxicity of the insecticide fipronil and its degradates to benthic macroinvertebrates of urban streams. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1290–1297.
- Wu, C.H., Salmeen, I., Niki, H., 1984. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 18, 603–607.
- Yang, B., Zhang, Y., Meng, J., Gan, J., Shu, J., 2010. Heterogeneous reactivity of suspended pirimiphos-methyl particles with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3311–3316.
- Yang, B., Wang, Y., Zhang, W., Liu, C., Shu, X., Shu, J., 2012. Heterogeneous ozonolysis of pirimicarb and isopropalin: mechanism of ozone-induced N-dealkylation and carbonylation reactions. *Environ. Chem.* 521–528.
- Ying, G.-G., Williams, B., 1999. The degradation of oxadiazon and oxyfluorfen by photolysis. *J. Environ. Sci. Health B34*, 549–567
- Zetzsch, C., 1991. Photochemischer Abbau in Aerosolphasen. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 3, 59–64.

Conclusion

Ce travail a été réalisé dans le but d'apporter des informations supplémentaires sur le devenir des pesticides. La réactivité hétérogène de 8 pesticides (cyprodinil, deltaméthrine, difénoconazole, fipronil, oxadiazon, pendiméthaline, perméthrine et tétraconazole) adsorbés à la surface de particules modèles a été étudiée. Des particules de silice hydrophobes ont été choisies comme modèle de particules atmosphériques. Les expériences de réactivité ont été réalisées dans un ballon en pyrex fixé à un évaporateur rotatif modifié. Les différentes expériences ont été effectuées à $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ et $(55 \pm 5) \%$ d'humidité pour s'approcher au mieux des conditions atmosphériques. L'étude s'est focalisée sur la réactivité des pesticides en phase particulaire vis-à-vis de la photolyse directe et de deux oxydants atmosphériques, l'ozone et les radicaux $\cdot\text{OH}$.

La photolyse directe a été étudiée à l'aide d'une lampe xénon de 300 W. Du fait d'une différence entre le spectre d'émission de la lampe et le spectre solaire, un facteur correctif a été appliqué pour chaque pesticide afin d'estimer en première approximation un temps de vie atmosphérique, due à la photolyse directe. Considérant un ensoleillement moyen au mois de juillet à Marseille, les temps de vie varient de 0,6 jour pour le fipronil à 68,1 jours pour la perméthrine.

L'étude d'ozonolyse a été réalisée dans une gamme de concentrations de 215 à 977 ppb. Ces concentrations restent élevées mais tendent à se rapprocher des conditions atmosphériques. Les mécanismes de Langmuir-Rideal et de Langmuir-Hinshelwood ont été utilisés pour modéliser les cinétiques d'ozonolyse et ainsi déterminer des temps de vie vis-à-vis de l'ozone. Pour une concentration moyenne journalière d'ozone de 40 ppb, les temps de vie varient de 8 jours pour le cyprodinil à plus de 35 jours pour le difénoconazole, le fipronil, l'oxadiazon, le tétraconazole.

Pour l'étude de l'oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$, la gamme de concentrations a été fixée entre $3,0 \cdot 10^7$ et $1,45 \cdot 10^8$ molécules. cm^{-3} . Pour cet oxydant, seul le modèle de Langmuir-Rideal a pu être appliqué. Les temps de vie ont été déterminés pour une concentration moyenne en radicaux $\cdot\text{OH}$ de 10^6 molécule. cm^{-3} . Ces temps de vie varient de 23,9 jours pour le cyprodinil à plus de 53,8 jours pour le difénoconazole, le fipronil, l'oxadiazon, le tétraconazole. Les logiciels AEROWIN et AOPWIN, disponibles auprès de l'US EPA, permettent d'accéder à la distribution des pesticides entre les phases gazeuse et particulaire

(modèle de Junge-Pankow), et aux constantes cinétiques vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$ en phase gazeuse, respectivement. En considérant ces valeurs modélisées et les données obtenues lors de ce travail, les temps de vie varient alors de 0,1 jour pour le cyprodinil à plus de 51,2 jours pour le difénoconazole.

Sur cette même base, une comparaison de la réactivité hétérogène en phase particulaire avec celle en phase homogène gazeuse a été réalisée pour la réactivité vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$, seules disponibles dans les deux phases. Les temps de vie estimés en phase homogène pour les 8 pesticides étudiés sont compris entre 0,1 jour pour le cyprodinil et 2,1 jours pour le tétraconazole. La réactivité entre les deux phases est donc drastiquement différente et est beaucoup plus lente en phase hétérogène qu'en phase homogène. Cette différence de réactivité montre qu'il est nécessaire de tenir compte des constantes cinétiques en phase particulaire, d'autant plus que les composés sont semi-volatils. Ne tenir compte que de la réactivité en phase gazeuse tendrait à sous-estimer leur persistance et leur capacité à être transportés sur de longues distances dans l'atmosphère.

Au vu de l'ensemble des résultats obtenus vis-à-vis de la réactivité des radicaux $\cdot\text{OH}$, certains composés pourraient être considérés comme des Polluants Organiques Persistants (POP) selon la convention de Stockholm (2001) qui considère comme POP un composé avec un temps de vie dans l'atmosphère égal ou supérieur à 5,4 jours.

Sur la base de l'identification de produits de dégradation pour l'ozonolyse et la photolyse directe, dans les phases gazeuse et particulaire, des schémas réactionnels ont pu être proposés. D'un point de vue sanitaire, parmi les produits identifiés et confirmés par des standards analytiques, certains ont déjà montré un caractère toxique voire plus toxique que le pesticide initial. D'un point de vue mécanistique, il a été observé que l'humidité peut jouer un rôle sur la formation de ces produits de dégradation. Ce résultat tend donc à prouver que l'impact de l'humidité ne doit pas être négligé lors d'études de réactivité.

Ces travaux confirment donc la nécessité de multiplier les études concernant la réactivité hétérogène des pesticides et plus largement des composés semi-volatils dans l'atmosphère. L'ensemble de ces résultats permet d'apporter des données supplémentaires concernant le comportement et le devenir des pesticides dans l'atmosphère et soulève donc la question de la persistance des pesticides dans l'atmosphère, important vecteur de dissémination, et par conséquent dans l'environnement.

Ces travaux ont également soulevé des interrogations quant aux expériences mises en place, des idées d'expériences complémentaires et souligné plusieurs difficultés.

Dans nos conditions expérimentales, il est difficile de transposer à l'atmosphère les données de photolyse obtenues avec une lampe xénon. En effet, à la fois les intensités entre la lampe utilisée et le soleil, et la gamme de longueurs d'ondes sont différentes. Il serait donc intéressant de poursuivre des études sur ce sujet en calculant un rendement quantique pour chaque pesticide. De plus, il serait sans doute plus pertinent de réaliser les expériences de réactivité hétérogène vis-à-vis de la photolyse avec un simulateur solaire ou le soleil direct (chambre de simulation atmosphérique) afin de simuler au mieux l'interaction avec la lumière.

Pour avoir une vision globale de la réactivité atmosphérique en phase particulaire, il serait également rigoureux de tenir compte des cinétiques des pesticides vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{NO}_3$ auxquelles plusieurs auteurs s'intéressent actuellement.

Sur la phase particulaire enfin, cette étude interroge sur l'influence de différents paramètres sur les cinétiques à savoir :

- la nature du support d'adsorption. Uniquement basée sur des particules de silice hydrophobe, cette étude pourrait être réalisée avec d'autres supports comme de la silice hydrophile, de l'alumine, voir un support végétal comme des feuilles sur lesquelles viennent se déposer en grande quantité les pesticides épandus.
- la concentration en pesticide adsorbée, et donc la nature du recouvrement à la surface du support (monocouche ou multicouche).
- la nature du pesticide. Les formulations commerciales se composent en plus de la substance active, d'adjuvants et de solvants. Des études pourraient être menées sur les formulations (en plus du pesticide seul) pour déterminer s'il peut y avoir un effet sur les cinétiques (effets photo-sensibilisateur, inhibiteur, catalyseur, etc.). De plus, en conditions atmosphériques, les pesticides ne sont pas les seuls composés adsorbés à la surface des particules, d'autres pesticides peuvent s'ajouter ainsi que d'autres composés organiques. L'influence du mélange pourrait être imaginée.
- l'humidité. Quelques rares études ont établi des différences de cinétique en fonction du taux d'humidité. Ce paramètre pourrait être investigué d'autant plus que certains résultats de cette étude montrent déjà l'influence de l'humidité sur les schémas réactionnels.

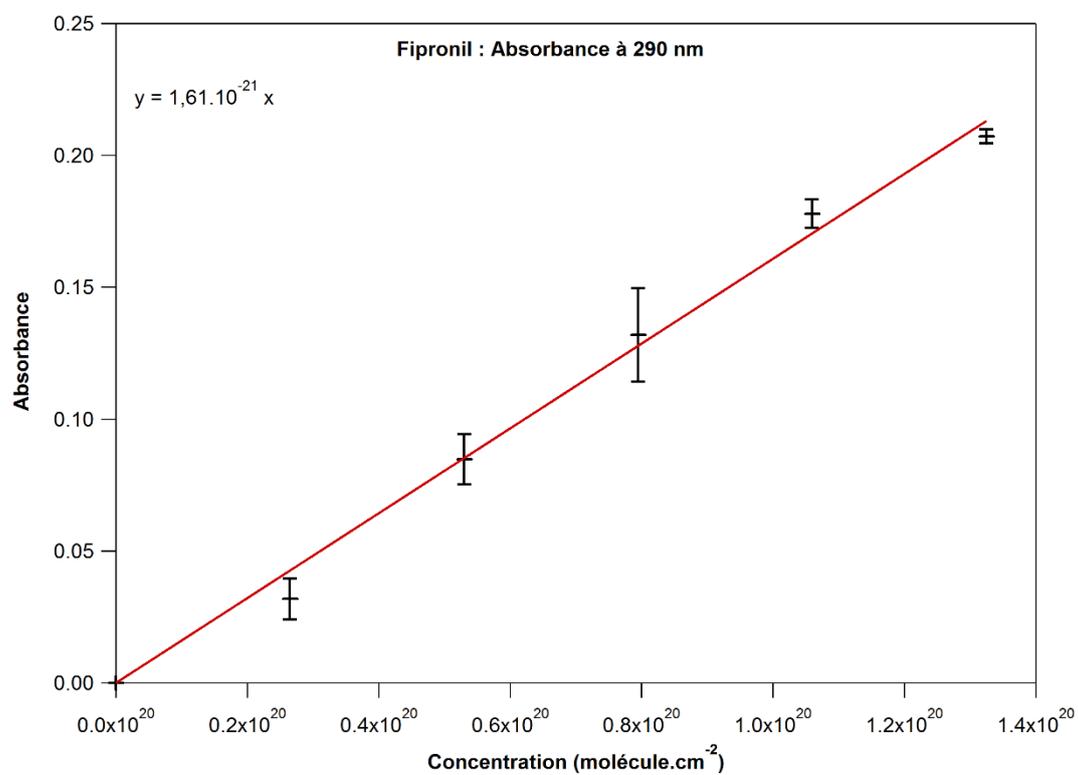
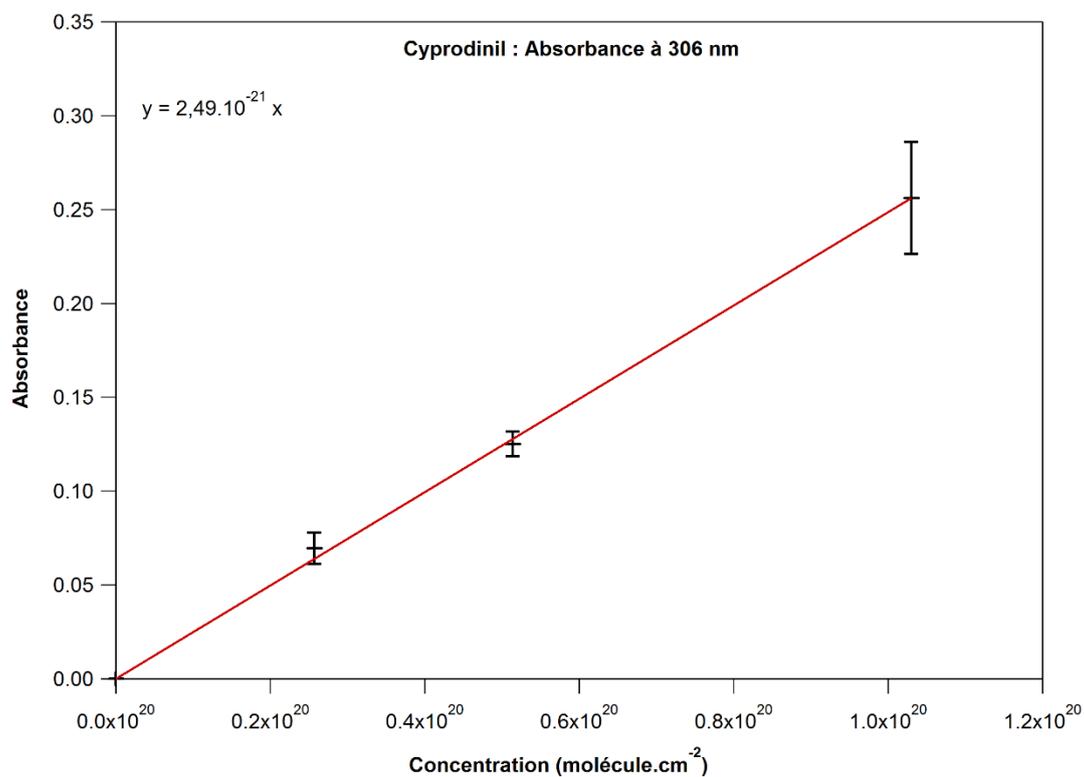
Concernant la répartition entre les phases, on peut s'interroger sur l'influence des cinétiques dans la phase aqueuse (en parallèle des études en phase gazeuse et particulaire). En effet, dans cette étude le coefficient de distribution des pesticides entre les phases gazeuse et particulaire d'après le modèle de Junge-Pankow ne tient pas compte de la phase aqueuse atmosphérique (nuages, brouillards, etc.), peu étudiée pour l'instant.

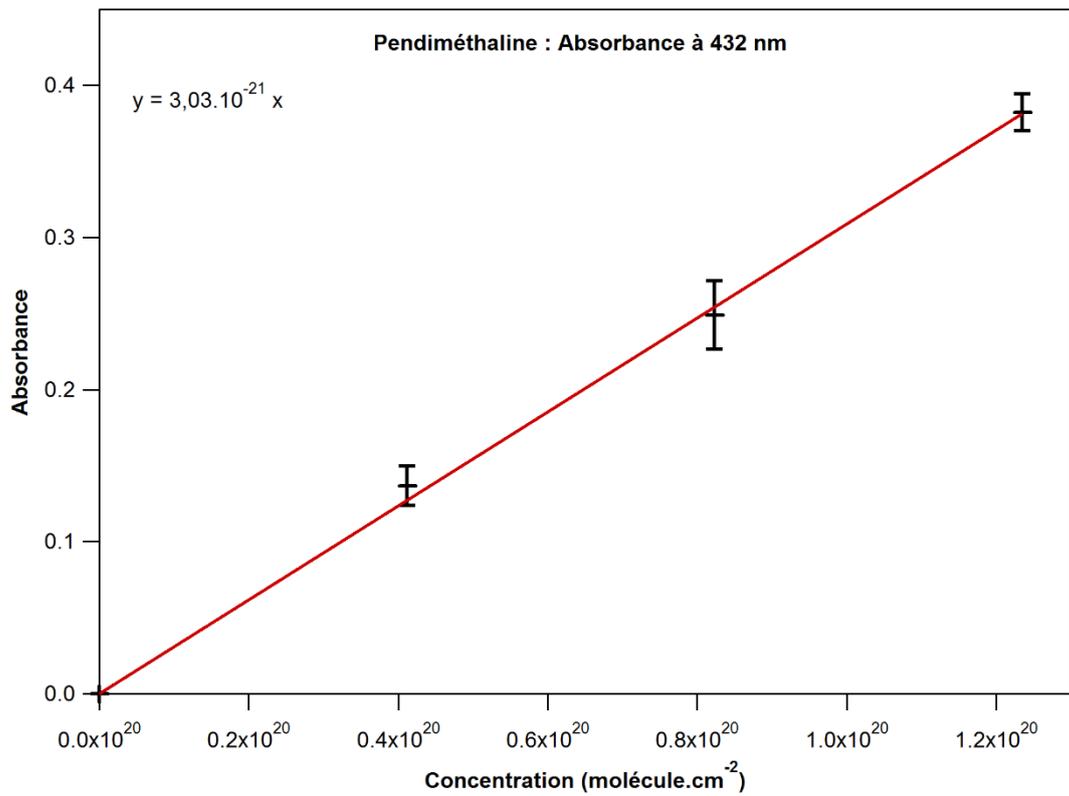
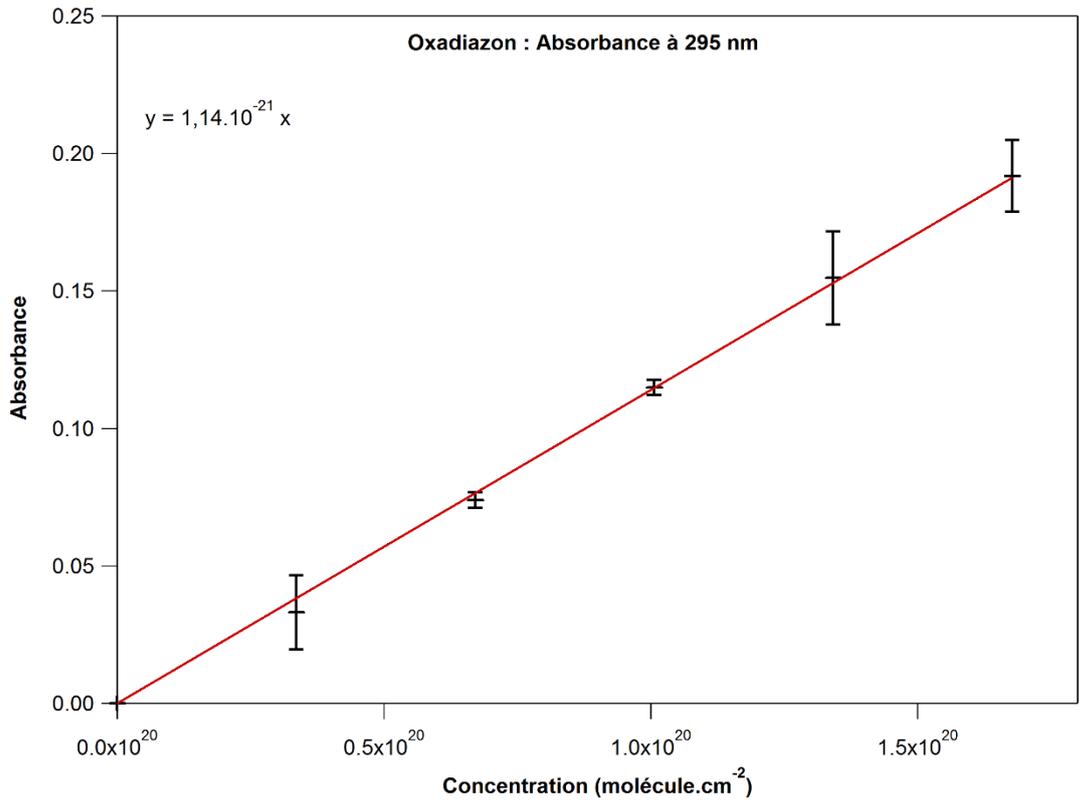
A terme, en parallèle de ces études en laboratoire, au vu de l'incapacité de pouvoir étudier l'ensemble des pesticides commercialisés du fait de leur grand nombre et de l'évolution permanente du marché des pesticides, il serait intéressant de développer des modèles pour approcher des temps de vie atmosphérique en tenant compte de la répartition entre les phases.

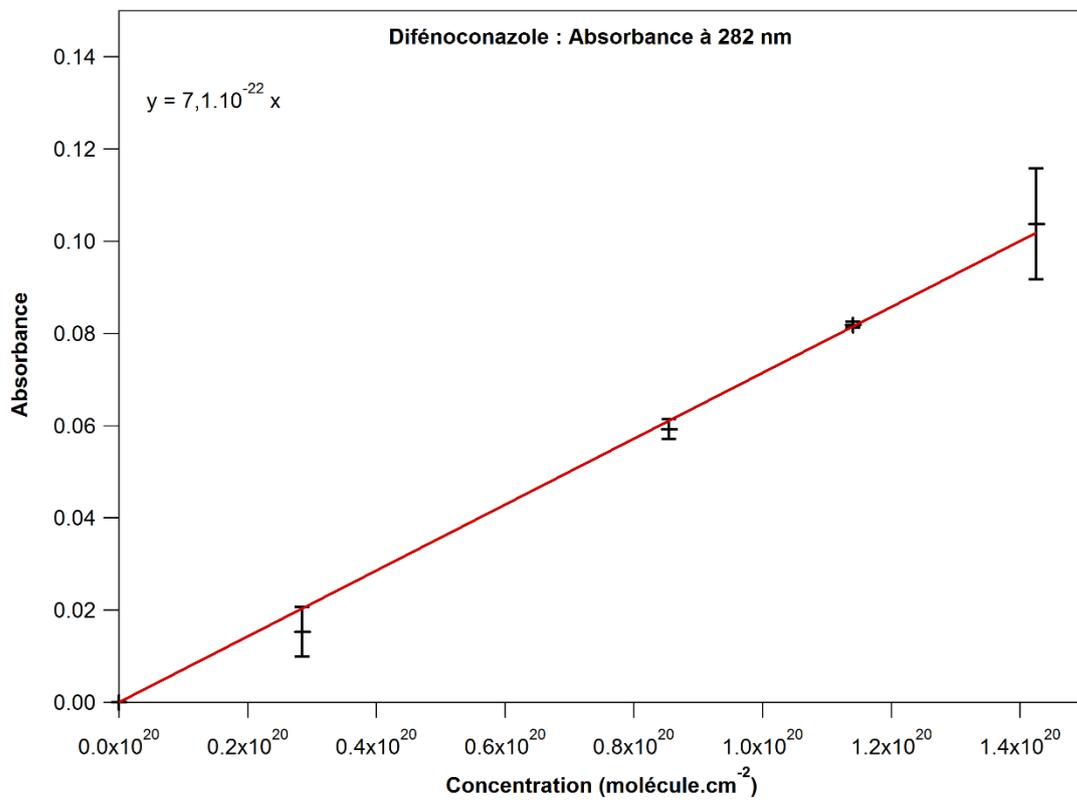
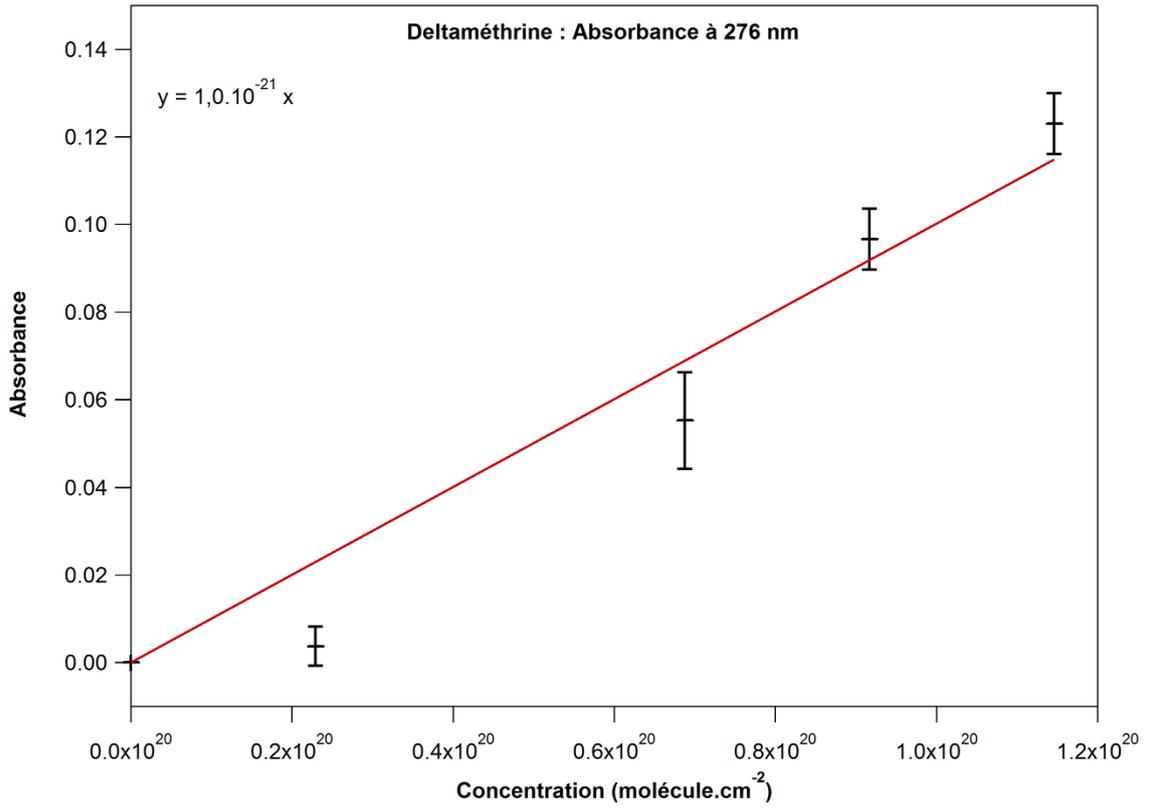
En ce qui concerne les mécanismes réactionnels, encore mal connus, quel que soit les phases, il serait intéressant d'identifier les principaux produits de dégradation dans chaque phase. Un suivi sur le terrain de ces produits de dégradation permettrait de valider les expérimentations de laboratoire et de s'intéresser plus finement à l'exposition de la population et de l'environnement, aux pesticides mais aussi à leurs produits de dégradation, parfois plus toxiques.

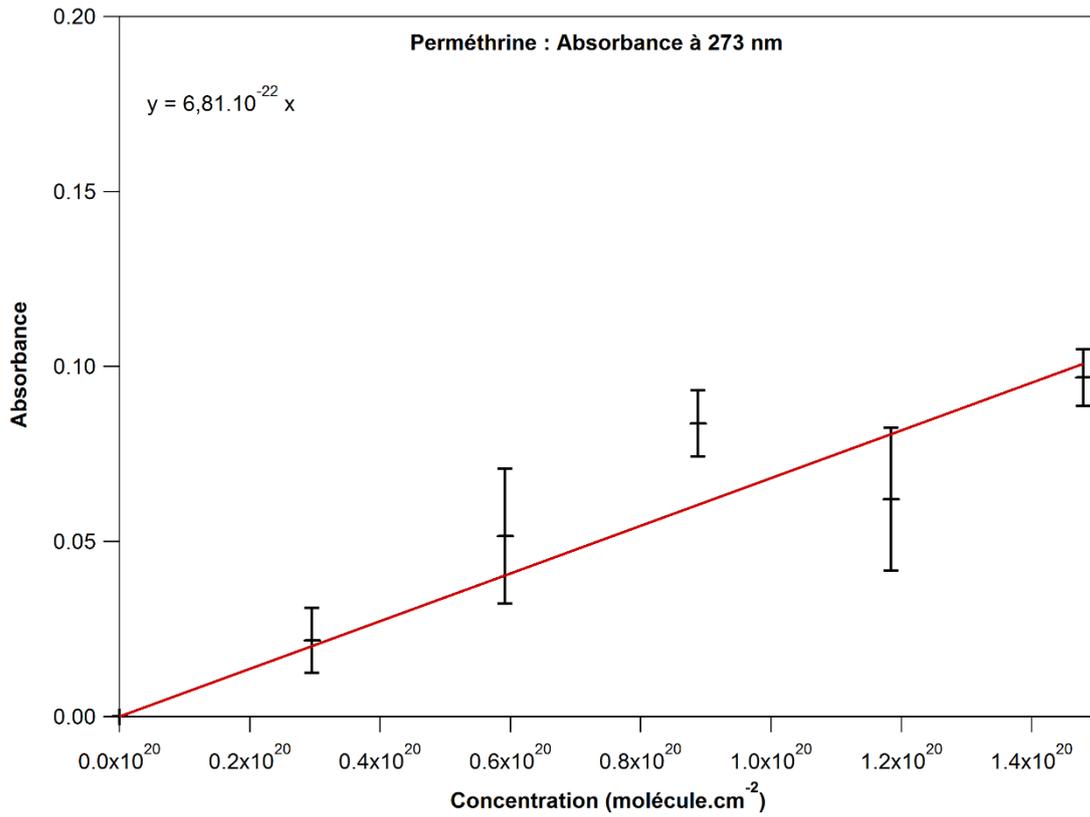
Annexes

Annexe I : Spectres d'absorbance UV-visible sur les particules de silice des 8 pesticides









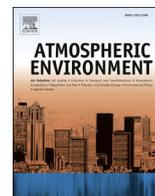
Pour le tétraconazole, les absorbances en fonction des concentrations ne sont pas linéaires du fait de la très faible absorbance de ce composé.

Annexe II :

Heterogeneous reactions of ozone with commonly used pesticides adsorbed on silica particles

Joanna Socorro, Sasho Gligorovski, Henri Wortham, Etienne Quivet

Atmospheric Environment 100 (2015) 66-73



Heterogeneous reactions of ozone with commonly used pesticides adsorbed on silica particles



Joanna Socorro, Sasho Gligorovski, Henri Wortham, Etienne Quivet*

Aix Marseille Université, CNRS, LCE, FRE 3416, 13331, Marseille, France

HIGHLIGHTS

- The ozonolysis constants and the lifetimes of 8 commonly used pesticides are assessed.
- The experimental data are described by both L–R and L–H kinetic mechanism.
- Adsorbed pesticides react slowly towards ozone in the atmosphere.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 July 2014

Received in revised form

23 October 2014

Accepted 24 October 2014

Available online 24 October 2014

Keywords:

Aerosols

Ozonolysis

Pesticides

Kinetics

ABSTRACT

There is an increasing concern about the pesticides spread in the atmosphere. They can be found in the gas-phase but because of their physico-chemical properties they mostly remain adsorbed on the surface of the atmospheric particles. The kinetic data of the adsorbed pesticides towards atmospheric oxidants such as ozone and hydroxyl radicals are very scarce.

Here we present the kinetic data set for the heterogeneous reactions of gas-phase ozone and eight commonly used pesticides adsorbed on silica particles. The obtained rate constants are described by both kinetic patterns, i.e., Langmuir–Rideal (L–R) and Langmuir–Hinshelwood (L–H) mechanisms. Concerning the L–R mechanism the rate constants range between $3.4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $8.8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. With respect to the L–H mechanism, the values of air–silica partitioning coefficient ($K_{(O_3)}$) vary between $21 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1}$ and $358 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1}$. The maximum rate constants range between $0.4 \cdot 10^{-4}$ and $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The estimated lifetimes of the selected pesticides according to both L–R and L–H mechanism span from 8 to >33 days, demonstrating that these species are very persistent with respect to ozone reactivity in the atmosphere.

The results obtained in this study can contribute to better describe the atmospheric fate of pesticides in the particulate phase.

© 2014 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Pesticides are used worldwide to control pests in agricultural production and in many non-agricultural settings (e.g., home, public spaces, gardens and parks, industrial areas). The important increase in their utilization and their potentially adverse human health effects (Inserm, 2013) make their environmental fate a hot topic and a recurring study. The use of pesticides is even becoming increasingly controversial and represents a subject to strict regulation (Regulation (EC), 2009; Directive 98/8/EC). A wide variety of pesticides, more specifically insecticides, herbicides, and fungicides, have been detected in the atmosphere throughout the world (see for instance Sarigiannis et al., 2013; Shunthirasingham et al., 2010). The quantity of emitted pesticides in the atmosphere

depends on many factors such as the mode of application (e.g., spray-drift (Guicherit et al., 1999; Van den Berg et al., 1999)), the geographical location (Sanusi et al., 2000) as well as the meteorological conditions (e.g., volatilization (Guicherit et al., 1999; Van den Berg et al., 1999), wind erosion (Glottfelty et al., 1989), rain (Sauret et al., 2009)). Once the pesticides reach the atmosphere, they may undergo different transport and transformation processes resulting in the generation of secondary products that could be more hazardous than the primary pesticides (Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007; Vera et al., 2011). It is therefore necessary to study the atmospheric fate of pesticides for comprehensive understanding of their environmental and health impacts.

The partitioning of pesticides between the gas and particulate phases (Sanusi et al., 1999) influences the atmospheric fate of these compounds such as their direct and indirect photo-chemical degradation. Because of their usually low volatility, pesticides

* Corresponding author.

E-mail address: etienne.quivet@univ-amu.fr (E. Quivet).

currently used are semi-volatile compounds and are often associated with atmospheric particles (Sanusi et al., 2000; Sauret et al., 2008; Yao et al., 2008). Therefore, beside the photo induced degradation of pesticides, their atmospheric fate and lifetime is mostly determined by the heterogeneous reactions with atmospheric oxidants such as ozone (O_3) and hydroxyl radicals (OH) (Atkinson et al., 1999). Yet, there are many uncertainties concerning the behavior of the pesticides in the atmosphere. Especially, there is a gap of knowledge regarding the degradation of pesticides induced by heterogeneous reactions. Indeed, there is a lack of kinetic data with respect to the particulate phase of pesticides. As a result, only the gas-phase reactivity of pesticides has been considered for the estimation of their atmospheric lifetimes. In order to understand their fate and predict their atmospheric behavior, the degradation of pesticides induced by heterogeneous processing must be further investigated.

The aim of the present work is to study the ozonolysis kinetics and the lifetimes of eight commonly used pesticides adsorbed on silica model particles. These eight compounds are representative of major applications, i.e., insecticides, herbicides, and fungicides, and were chosen for their worldwide utilization but also for their physico-chemical properties (i.e., vapor pressure, Henry's constant) and the availability of their toxicological data (i.e., acceptable daily intake, which is based on ingestion, exposure but to the best of author's knowledge there is no information in the literature regarding inhalation exposure). The obtained results may help policy makers to give the recommendations in order to reduce population exposure to the pesticide plume and will contribute to better describe and understand the atmospheric behavior of these compounds.

2. Experimental method

2.1. Chemicals

Cyprodinil (purity 99.8%), deltamethrin (99.7%), difenoconazole (97.0%), fipronil (97.5%), oxadiazon (99.9%), pendimethalin (98.8%), permethrin (98.3%), and tetraconazole (99.0%) were purchased from Sigma–Aldrich (PESTANAL[®], analytical standard) and were used as received. The chemical structures of the pesticides under study are depicted in Figure S1 and their physico-chemical properties are given in Table S1.

2.2. Silica particles coating

The atmospheric mineral aerosols can be mimicked with commercial silica particles such as AEROSIL R812 (Barbas et al., 1996; Net et al., 2009, 2010a, 2010b, 2010c, 2010d; Nieto-Gligorovski et al., 2010; Pflieger et al., 2009, 2011, 2012). In this study, the hydrophobic silica particles (AEROSIL R812, Degussa, purity SiO_2 content $\geq 99.8\%$, average primary particle size of 7 nm and specific surface area (BET) of $260 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) were coated with the pesticides under study according to a liquid/solid adsorption. 5 mL of a pesticide solution at 20 mg L^{-1} in dichloromethane (for HPLC, $\geq 99.8\%$, Sigma–Aldrich) was mixed with 500 mg of silica particles in a Pyrex bulb of 500 cm^3 wrapped with aluminum foil to prevent any photo-degradation. This bulb was ultrasonicated for 15 min. Then, dichloromethane was evaporated by a rotary evaporator (Rotavapor R-114, Büchi) at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ and $850 \pm 85 \text{ mbar}$. The percentage of the coated aerosol surface was between 0.2 and 0.4% which is much less than a monolayer assuming a uniform particle surface coverage for the pesticide molecules and a spherical geometry for particles. The load of pesticides on silica particles was about 0.02% by weight (See calculation in Supplemental Information).

2.3. Ozonolysis experiments

About 500 mg of dried coated silica particles were placed in a Pyrex bulb of 500 cm^3 and wrapped with aluminum foil. The bulb was fixed at a modified rotary evaporator (Laborota 4000 efficient, Heidolph) and was placed in a thermostated water bath. A constant temperature was kept at $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ (Fig. 1). This experimental set-up was initially developed by Net et al. (2009) and an important number of ozone heterogeneous reactions have been studied (e.g., Net et al., 2010a, 2010b, 2010c, 2010d, 2011). Later on, Pflieger et al. have adapted to study the heterogeneous reactions of pesticides and successfully validated by intercomparison with the flowtube reactor with trifluralin, a dinitroaniline herbicide (Pflieger et al., 2011).

The rotation of the bulb ensured a homogeneous exposure of the particles during the experiment. Ozone was generated by passing a flow of purified air (zero air generator ZA-1500, F-DGS) through an ozone generator (UVP, LLC Upland, UK) with a constant flow of 250 mL min^{-1} . The basic principle of ozone generation is to expose air to ultraviolet (UV) radiation at 185 nm emitted by a mercury vapor pen lamp. Various ozone concentrations were obtained by exposing the air stream to various lengths of the mercury pen lamp. Silica particles coated with pesticides were exposed to different mixing ratios of ozone ranging from 215 ppb to 977 ppb, in order to be as close as possible to realistic atmospheric conditions. Each experiment was performed at constant ozone mixing ratios. Ozone mixing ratios were monitored on-line and continuously by a photometric ozone analyser (O_3 41M, Environnement S.A) as shown in Fig. 1. An additional flow of 800 mL min^{-1} was necessary because the required flow for the ozone analyser is 1300 mL min^{-1} and the maximum allowed gas flow in the reaction chamber is 500 mL min^{-1} . Ozone concentration inside the reaction chamber was calculated from the measured one by taking account the dilution. To avoid a loss of ozone due to its solubility in water, a separate humidified air flow at rate of 250 mL min^{-1} was necessary to keep the humidity constant at $(55 \pm 5) \%$ for all the experiments. The relative humidity (RH) was measured throughout all experiments with a humidity probe (Hydrolog NT, Rotronic, USA).

The silica particles coated with pesticides were exposed during a period of 26 h.

2.4. Extraction and pesticide quantification

After ozone exposure, pesticides adsorbed on silica particles were extracted by accelerated solvent extraction (ASE 300, Dionex). Each 40 mg aliquot of particles was introduced in a 33 mL stainless-steel cell with an internal standard solution (Triphenyl phosphate, 99.9%, Sigma–Aldrich). The optimized extraction conditions were as follows: extraction solvent, dichloromethane; oven temperature, $100 \text{ }^\circ\text{C}$; pressure, 100 bars; heat up time, 5 min; static time 6 min. The flush volume amounted to 70% of the extraction cell volume. The extracted analytes dissolved in dichloromethane were purged from the sample cell using pressurized nitrogen (100 bars) for 300 s. Four cycles per cell were done.

Afterwards, the extracts were concentrated under a nitrogen flow using a concentration workstation (TurboVap II, Biotage) with pressure 11 bars and a water bath at $40 \text{ }^\circ\text{C}$, until a $500 \text{ } \mu\text{L}$ extract was obtained.

The obtained solutions were analysed by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry (GC/MS–MS), with a Trace GC Ultra (Thermo Scientific) coupled to a TSQ Quantum[™] Triple Quadrupole (Thermo Scientific) using electron impact ionisation (70 eV) according to the following parameters: column THERMO TG-5MS (internal diameter 0.25 mm, length 30 m, film thickness $0.25 \text{ } \mu\text{m}$), carrier gas: helium with 1 mL min^{-1} flow rate, split/

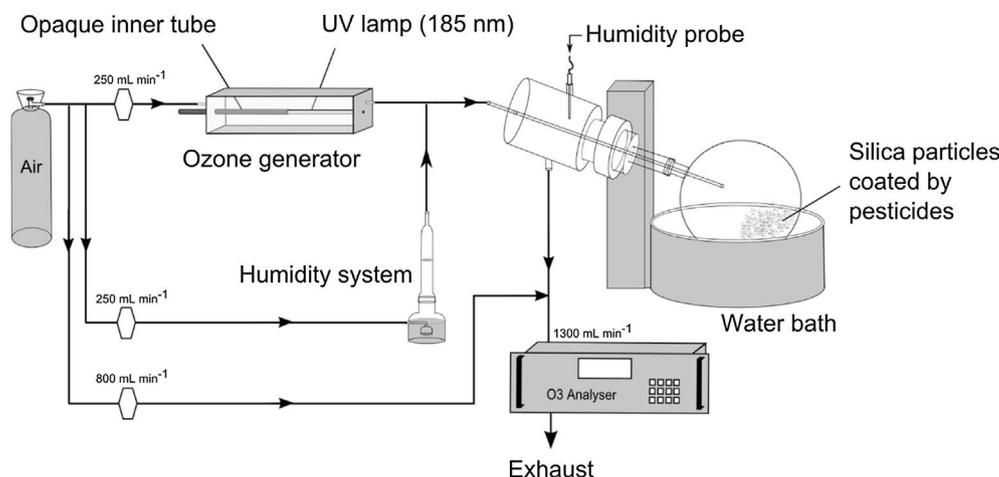


Fig. 1. Experimental setup to study heterogeneous ozonolysis of pesticides.

splitless injector: splitless time of 2 min with surge pressure of 300 kPa during 2 min, injection volume: 1 μL , inlet temperature: 250 $^{\circ}\text{C}$, interface temperature: 330 $^{\circ}\text{C}$, with the following temperature program: hold 3 min at 75 $^{\circ}\text{C}$; increase temperature to 180 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 25 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; increase temperature to 300 $^{\circ}\text{C}$ at 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$; hold 3 min at 300 $^{\circ}\text{C}$. The characteristic selected ions for pesticides quantification are presented in Table S1.

3. Results and discussion

3.1. Test experiments in absence of light and ozone

An experiment at 500 mL min^{-1} air flow in the absence of ozone and light (the reaction chamber was wrapped with the aluminum foil) was carried out during 26 h to ensure that there is no loss by desorption of pesticide from silica particles or by hydrolysis. The particle-phase pesticide concentrations decayed in the dark at (55 \pm 5) % RH at a maximum rate of $(2.4 \pm 1.9) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ for pendimethalin. As a result, considering standard deviation, there was no evidence for hydrolysis or desorption of the studied

pesticides with time. However, measured pesticide concentrations for ozonolysis experiments were corrected using the rate of decay for each compound.

3.2. Ozonolysis

The pseudo-first-order reaction rate constants for the heterogeneous ozonolysis of the particle-phase pesticides were determined by analyzing their corresponding temporal profiles in time frame from 0 to 26 h, for six ozone mixing ratios (i.e., 215, 390, 622, 770, 930 and 977 ppb). Under these conditions, no significant degradation was observed for four pesticides, i.e., difenoconazole, fipronil, oxadiazon and tetraconazole. On the other hand, the other four pesticides showed significant losses due to ozone exposure, from the fastest to the slowest as follows: cyprodinil > deltamethrin > permethrin > pendimethalin. Within 26 h of exposure to ozone mixing ratios ranging from 215 ppb to 977 ppb, pendimethalin degradation ranged from 15 % to 60 % of the initial concentration, permethrin from 35 % to 75 %, deltamethrin from 40 % to 85 % and cyprodinil from 50 % to 85 %.

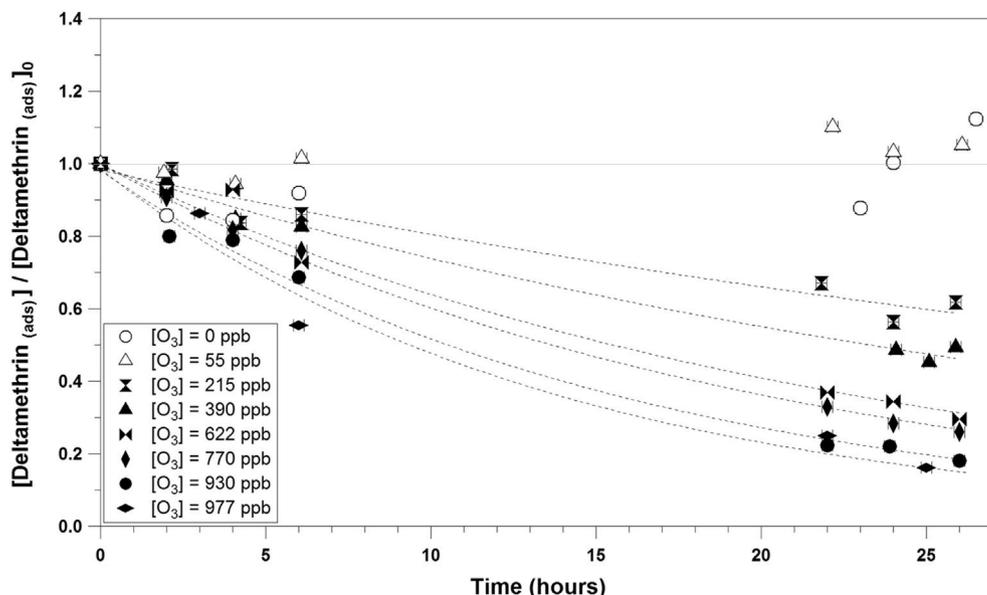


Fig. 2. Decays of normalized concentrations of deltamethrin adsorbed on silica particles in absence of ozone and in presence of ozone mixing ratios ranging from 0 to 977 ppb.

Fig. 2 shows the decays of normalized concentrations to their initial concentration of deltamethrin adsorbed on silica particles with the six used ozone mixing ratios. In Fig. 2 (open circles), it can be noticed that there is no degradation in the absence of ozone. In the same way, at very low ozone mixing ratio (55 ppb), no decay was observed (open triangles in Fig. 2).

Considering that ozone was continuously drifting in the reactor and that it was used in excess, a pseudo-first order kinetics was assumed:

$$\ln\left(\frac{[\text{Pesticide}_{(\text{ads})}]_t}{[\text{Pesticide}_{(\text{ads})}]_0}\right) = -k_{(\text{obs})} \times t \quad (1)$$

where $k_{(\text{obs})}$ (s^{-1}) is the pseudo-first order rate constant of the reaction between ozone and the pesticides, t (s) is the time of ozone exposure and $[\text{Pesticide}_{(\text{ads})}]_t/[\text{Pesticide}_{(\text{ads})}]_0$ is the pesticide concentration normalized to the initial pesticide concentration.

In order to determine the second-order rate constants and to estimate the atmospheric pesticide lifetimes, the experimental pseudo-first order reaction rate constants ($k_{(\text{obs})}$) were plotted as a function of the ozone concentrations. The Langmuir–Rideal (L–R, known also as Eley–Rideal) and Langmuir–Hinshelwood (L–H) models can be applied to simulate the kinetic mechanisms of the heterogeneous reactions.

3.2.1. Langmuir–Rideal model

The principle of this kinetic pattern considers the reaction as a direct collision between the gas-phase ozone and the adsorbed pesticide without the accommodation step of ozone on the particles (Equation (2)).



The reaction rate constant is described as follows:

$$k_{(\text{obs})} = k(\text{O}_3) \times [\text{O}_3(\text{g})] \quad (3)$$

where $k(\text{O}_3)$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is the second order rate constant of the reaction and $[\text{O}_3(\text{g})]$ (molecule cm^{-3}) is the constant ozone concentration.

The atmospheric lifetime of pesticides with respect to the atmospheric gas-phase ozone τ (s) can be estimated following the Equation (4):

$$\tau = \frac{1}{k_{(\text{O}_3)} \times [\text{O}_3(\text{g})]} \quad (4)$$

where $[\text{O}_3(\text{g})]$ corresponds to atmospherically relevant ozone mixing ratio of 40 ppb.

3.2.2. Langmuir–Hinshelwood model

According to the Langmuir–Hinshelwood mechanism, the gas-phase ozone is adsorbed on the particle surface prior to the reaction with the adsorbed pesticides:



As a result, the rate of the reaction follows a non-linear dependence with the gas-phase ozone concentration. The pseudo-first order rate coefficient ($k_{(\text{obs})}$) can be expressed using Equation (6):

$$k_{(\text{obs})} = \frac{k_{(\text{max})} \times K_{(\text{O}_3)} \times [\text{O}_3(\text{g})]}{1 + K_{(\text{O}_3)} \times [\text{O}_3(\text{g})]} \quad (6)$$

where $k_{(\text{max})}$ (s^{-1}) is the maximum rate constant obtained at high ozone concentration and $K_{(\text{O}_3)}$ (molecule cm^{-3}) is the ozone gas–surface equilibrium constant. These two parameters can be obtained by fitting the experimental results $k_{(\text{obs})}$ as a function of $[\text{O}_3(\text{g})]$ using a non-linear least-square fit of Equation (6) based on an appropriate algorithm. Hence, the second order rate constant of the reaction follows a non-linear dependence with respect to the gas-phase ozone concentration. The atmospheric lifetime of the pesticide against ozone τ (s) can be determined following the Equation (7):

$$\tau = \frac{1}{k_{(\text{obs})}} \quad (7)$$

3.2.3. Ozone reaction rate constants

The obtained pseudo-first order rate constants of deltamethrin, permethrin, pendimethalin and cyprodinil were plotted as a function of gas-phase ozone concentrations. Both kinetic patterns were used for this purpose. The obtained graphs are presented in Fig. 3.

Historically, the heterogeneous reactivity of pesticides towards gas-phase ozone was described by both Langmuir–Rideal mechanism (Palm et al., 1997, 1999; Pflieger et al., 2009, 2011, 2012; Yang et al., 2012) and Langmuir–Hinshelwood mechanism (Pflieger et al., 2009, 2011, 2012). In this study, with respect to the ozonolysis of deltamethrin, permethrin, and pendimethalin both kinetic patterns can be applied to fit the experimental data (Fig. 3). On the other hand, the observed rate constants of cyprodinil follow a nonlinear dependence with the ozone concentrations which can be ascribed to Langmuir–Hinshelwood mechanism (shown in Fig. 3).

The different reaction rate constants of heterogeneous ozonolysis, described by L–R and L–H mechanisms are summarized and compared in Table 1. The obtained rate constants for L–R mechanism span in the same order of magnitude for the 4 pesticides under study which react with ozone, i.e., between $3.4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $8.8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Concerning the L–H mechanism, the $K_{(\text{O}_3)}$ values range between $21 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1}$ and $358 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1}$, indicating the difficulty of modeling by L–H mechanism. The $k_{(\text{max})}$ values, the maximum rate constant that may be attained, span in range between $0.4 \cdot 10^{-4}$ and $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The errors for these parameters were obtained from the statistical errors of the linear fit and nonlinear least-squares fit for L–R and L–H model, respectively. The uncertainties are standard deviations estimated by the Igor Pro software (version 6.3.5.5). Noticeably, the uncertainties are much higher for the L–H model compared to the L–R model, in particular for pendimethalin. This can be ascribed to the experimental points that most likely follow the linear fit. However, it is difficult to choose between these two models because the Langmuir–Rideal model is actually a special case of the Langmuir–Hinshelwood model. Hence, both models seem to adequately describe the kinetic pattern of the pesticides under study in agreement with our previous studies (Pflieger et al., 2009, 2011, 2012).

Moreover, as can be seen in Table 1 the predicted atmospheric lifetimes for the atmospheric ozone level of 40 ppb (Vingarzan, 2004), are very similar which confirms that the obtained kinetic data set under the experimental conditions in this study can be described by both kinetic patterns (L–H and/or L–R model). In

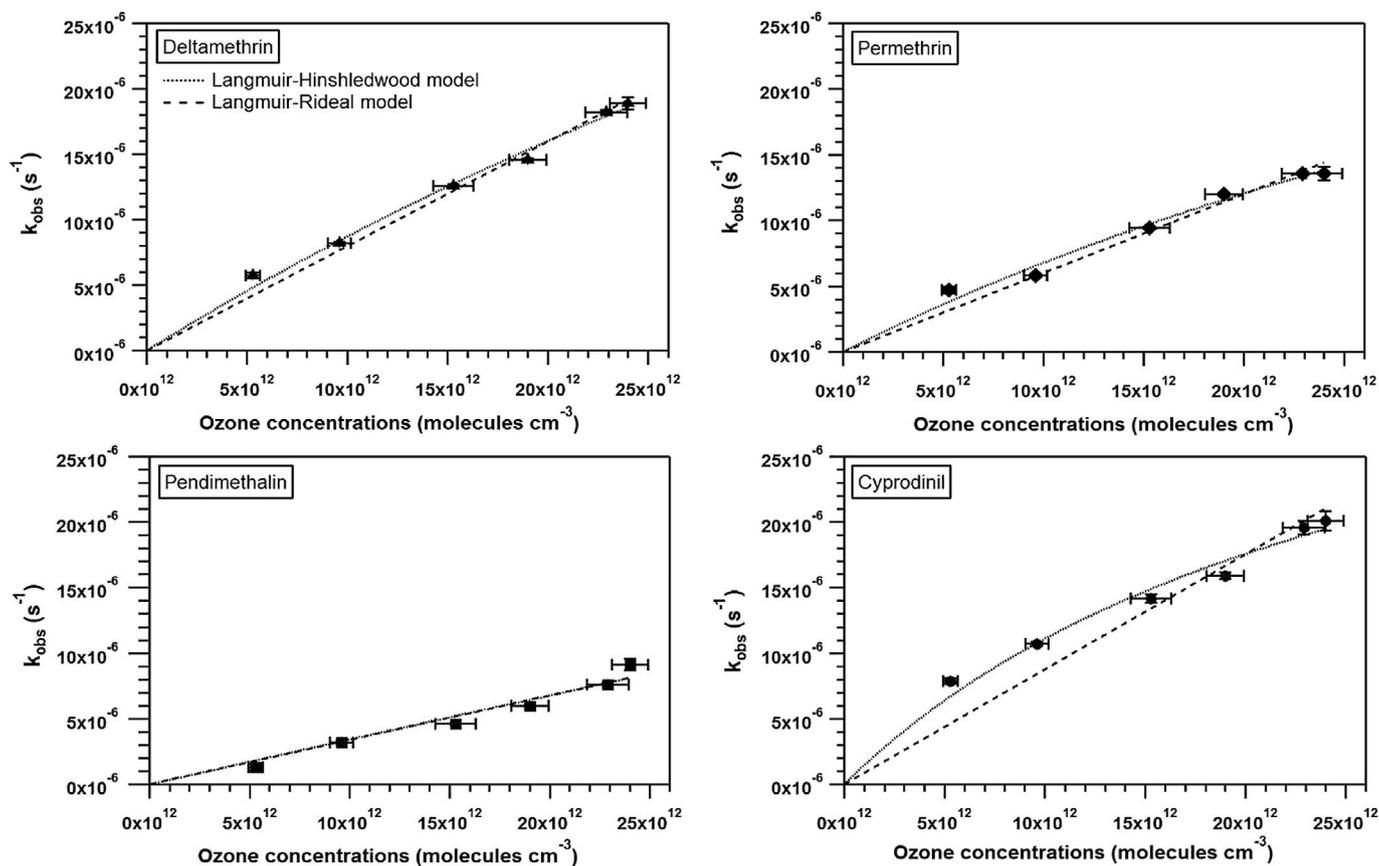


Fig. 3. The observed pseudo-first order rate constant k_{obs} in function of gas-phase ozone concentration according to Langmuir–Hinshelwood and Langmuir–Rideal kinetic mechanisms.

general, the kinetic data of the gas-phase reactions and of the surface reactions of pesticides, are very scarce. An “Atmospheric Oxidation Program” developed by Meylan and Howard (1993) estimated the gas-phase ozonolysis rate constants of two pesticides included in this study, i.e., deltamethrin and permethrin as $2.2 \cdot 10^{-19}$ and $2.3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. This theoretical work exhibits the same order of magnitude as the experimental ozonolysis kinetic rate constant in the particulate phase, i.e., $(8.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-19}$ and $(6.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively (Table 1). In addition, we compared the kinetic data set from this study with the kinetic rate constants available in the literature for similar pesticides adsorbed on atmospheric particles.

For example, Palm et al. (1997, 1999) in smog chamber experiments, investigated the heterogeneous ozonolysis of terbuthylazine and pyrifenoxy adsorbed on silica hydrophilic particles. The experimental conditions in these two studies were very similar to our conditions, which allows the comparison of the measured kinetic data. Indeed, the ozone mixing ratios ranged between 52 and 496 ppb (Palm et al., 1997) and between 10 and 595 ppb (Palm et al., 1999) with relative humidity of 50%. Palm et al. (1997, 1999) observed a second-order rate constants lower than $5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for terbuthylazine and $(2 \pm 1) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for pyrifenoxy. The obtained rate constants in both studies (Palm et al., 1997, 1999) were plotted against the applied ozone concentrations and fitted by L–R model. By comparison, even if the pesticides are different, in the present study, using the Langmuir–Rideal model, we obtain rate constants between $3.4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and

$8.8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the eight pesticides, which is in agreement with the results obtained by Palm et al. (1997, 1999).

Pflieger et al. (2009, 2011 and 2012) and Yang et al. (2012) performed the heterogeneous ozonolysis with various pesticides using the same support (hydrophobic silica particles) as the one applied in this study but under different experimental conditions. Although, the kinetic experiments were performed at very low relative humidity ($\leq 1\%$) and quite high ozone mixing ratios (ranging between 500 ppb and 41 ppm; Pflieger et al., 2009, 2011, 2012; Yang et al., 2012), the observed second-order rate constants with respect to the L–R mechanism span in a range between 0.5 and $20.9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ which is in good agreement with the observed kinetic data set in this study. Even if the supports are different, similar results are observed for the same pesticide, difenoconazole, between Al Rashidi et al. (2011), who observed a rate constant of $0.26 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and the present study ($< 3.4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Moreover, the same chemical class of dinitroaniline was studied by Pflieger et al. (2009, 2011) and Yang et al. (2012) and their data are very similar to the observed rate constant in this study concerning pendimethalin ($(3.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$) which belongs to the dinitroaniline class. Pflieger et al. (2009, 2011) obtained $2.9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $1.05 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ regarding the trifluralin, respectively, and Yang et al. (2012) measured a rate constant of $2.7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ with respect to isopropanol. The same applies for the chemical class of pyrimidine knowing that the support and the pesticides are different: it is reported $19.7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for pirimiphos-methyl in Yang

Table 1Kinetic data for the ozonolysis of the adsorbed pesticides on silica particles at ($T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ and $\text{RH} = (55 \pm 5) \%$) and corresponding atmospheric lifetimes in bold compared to the literature data.

Pesticides		Supports	Experimental conditions				Results					Reference
Name	Chemical class	Type	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Ozone mixing ratio (ppb)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Relative humidity (%)	Langmuir–Rideal model					Langmuir–Hinshelwood model
							$k_{(\text{O}_3)}$ ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) $\times 10^{-19}$	τ_{O_3} (days) ^a	$k_{(\text{max})}$ (s^{-1}) $\times 10^{-4}$	$K_{(\text{O}_3)}$ ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}$) $\times 10^{-16}$	τ_{O_3} (days) ^a	
Cyprodinil	Pyrimidine	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	55–970	25 ± 1	55 ± 5	8.8 ± 0.2	13	0.4 ± 0.1	358 ± 113	8	This study
Pendimethalin	Dinitroaniline	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	55–970	25 ± 1	55 ± 5	3.4 ± 0.1	35	1.70 ± 0.01	21 ± 4.10³	33	This study
Fipronil	Pyrazole	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	55–970	25 ± 1	55 ± 5	<3.4	>35	n.d.	n.d.	>33^b	This study
Oxadiazon	Oxadiazolone	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	55–970	25 ± 1	55 ± 5	<3.4	>35	n.d.	n.d.	>33^b	This study
Deltamethrin	Pyrethroid	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	55–970	25 ± 1	55 ± 5	8.0 ± 0.2	15	1.0 ± 0.4	97.6 ± 48.5	12	This study
Permethrin	Pyrethroid	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	55–970	25 ± 1	55 ± 5	6.0 ± 0.2	20	0.5 ± 0.2	143 ± 75	17	This study
Difenoconazole	Triazole	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	55–970	25 ± 1	55 ± 5	<3.4	>35	n.d.	n.d.	>33^b	This study
Tetraconazole	Triazole	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	55–970	25 ± 1	55 ± 5	<3.4	>35	n.d.	n.d.	>33^b	This study
Terbutylazine	Triazine	Silica (hydrophilic)	200 ± 25	52–496	27 ± 3	42–50	≤5	≥24	–	–	–	Palm et al., 1997
Pyrifenox	Pyridine	Silica (hydrophilic)	200 ± 25	10–595	26 ± 2	51 ± 3	2 ± 1	59	–	–	–	Palm et al., 1999
Alachlor	Anilide	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	5000–41,000	25	1	<0.5	>235	–	–	–	Pflieger et al., 2009
Terbutylazine	Triazine	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	5000–41,000	25	1	<0.5	>235	–	–	–	Pflieger et al., 2009
Trifluralin	Dinitroaniline	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	5000–41,000	25	1	2.9 ± 0.1	40	11 ± 9	3.4 ± 3.6	32	Pflieger et al., 2009
Trifluralin	Dinitroaniline	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	1000–16,000	26 ± 1	<1	1.05 ± 0.06	120	4.6 ± 7.4	2.4 ± 4.2	100	Pflieger et al., 2011
Isoproturon	Phenylurea	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	1000–15,000	26 ± 1	<1	20.9 ± 0.6	6	19.8 ± 3.4	14.2 ± 3.4	4	Pflieger et al., 2012
Pirimicarb	Carbamate	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	500–25,300	20	–	14.5 ± 1.7	8	–	–	–	Yang et al., 2012
Isopropalin	Dinitroaniline	Silica (hydrophobic)	260 ± 30	500–25,300	20	–	2.70 ± 0.27	44	–	–	–	Yang et al., 2012
Folpet	Dicarboximide	Inert quartz surfaces	–	34,000–92,000	20 ± 2	–	0.26 ± 0.02	452	1.9 ± 0.9	1.8 ± 0.9	344	Al Rashidi et al., 2013
(Z)-dimethomorph	Morpholine	Inert quartz surfaces	–	12,000–40,000	20 ± 2	–	1.7 ± 0.5	69	2.8 ± 1.4	11 ± 6	38	Al Rashidi et al., 2013
(E)-dimethomorph	Morpholine	Inert quartz surfaces	–	12,000–40,000	20 ± 2	–	2.1 ± 0.8	56	2.7 ± 1.0	19 ± 9	23	Al Rashidi et al., 2013
Difenoconazole	Triazole	Inert quartz surfaces	–	10,000–45,000	29 ± 2	–	0.26 ± 0.04	452	0.49 ± 0.05	9.1 ± 1.0	264	Al Rashidi et al., 2011
Cypermethrin	Pyrethroid	ZnSe ATR crystal	–	30–60,000	–	–7 and 80–90	–	–	7 ± 1	4.7 ± 1.7	36	Segal-Rosenheimer and Dubowski, 2007
Cypermethrin	Pyrethroid	ZnSe ATR crystal	–	30–100,000	25 ± 1	<6	–	–	10 ± 4	5.1 ± 2.0	23	Segal-Rosenheimer et al., 2011
Pirimiphos-methyl	Pyrimidine	Azelaic acid	–	10,000–60,000	20 ± 2	–	19.7 ± 2.5	6	–	–	–	Yang et al., 2010
Vinclozolin	Dicarboximide	Azelaic acid	–	4200–54,500	20 ± 1	–	24 ± 4	5	–	–	–	Gan et al., 2010

n.d.: not determined.

^a Atmospheric lifetimes calculated for $[\text{O}_3 (\text{g})] = 40 \text{ ppb}$ (Vingarzan, 2004).^b Atmospheric lifetimes estimated with respect to the reactivity of pendimethalin.

et al. (2010) and $(8.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for cyprodinil in this study.

A common thing regarding different families of the selected pesticides in this study and those in the literature is that they react very slowly with respect to gas-phase ozone. Hence, they remain long time on the particle surface in the atmosphere (cf. Atmospheric implications) which implies negative consequences from air quality point of view.

Regarding the L–H mechanism the obtained data set from this study differs greatly from other studies. For example, Pflieger et al. (2009, 2011, 2012) obtained a $k_{(\text{max})}$ between 4.6 and $19.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and between 2.4 and $14.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1}$. Obviously there is a discrepancy with the experimental kinetic data set in this study considering that our $k_{(\text{max})}$ was ranging between 0.4 and $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $K_{(\text{O}_3)}$ spanned between 21 and $358 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1}$. The same applies to the kinetic data fitted with the L–H mechanism by Al Rashidi et al. (2011, 2013). The $K_{(\text{O}_3)}$ constant corresponds to the partitioning of the ozone molecules between the gas phase and the surface; hence, it depends on the nature of the adsorption sites on the particles. $K_{(\text{O}_3)}$ should remain constant, but, in this work, we observed a large variability of its value, probably due to the presence of the pesticide initially coated prior to the adsorption of ozone. The adsorption of the pesticide can influence $K_{(\text{O}_3)}$ and the nature of the adsorption sites. In addition, the relative humidity is an important parameter that has not been much studied (De Laurentiis et al., 2013) but that may influence the partitioning of ozone between the gas phase and the particle surface.

Such a discrepancy in the kinetic data put in question the ability of the L–H mechanism to fit the experimental kinetic data especially in the case of different ozone concentrations. The limitation of L–H mechanism to properly describe the kinetic data of heterogeneous ozone reactions was emphasized by Signorell and Bertram (2009) and mentioned in Net et al. (2010a).

The estimated lifetimes by both L–R and L–H mechanisms for the selected pesticides in this study and in the literature are very similar. Indeed, for the same chemical class of dinitroaniline, the estimated atmospheric lifetime of 33 days for pendimethalin in this study is very close to the estimations by Pflieger et al. (2009, 2011) regarding trifluralin (32 and 100 days). The pesticides that exhibit extremely slow reactivity towards ozone have a lifetime of 33 days according to the measured rate constants and atmospheric ozone levels of 40 ppb. We assumed, that the pesticides that do not degrade in presence of ozone have a lifetime > than 33 days. For difenoconazole, our results are consistent with those found by Al Rashidi et al. (2011), >33 days and 264 days respectively. Concerning pyrethroids, 36 and 23 days are observed by Segal-Rosenheimer and Dubowski (2007) and Segal-Rosenheimer et al. (2011), respectively, for cypermethrin compared to 12 and 17 days in this study for deltamethrin and permethrin, respectively, although the supports are different.

4. Atmospheric implications

The heterogeneous ozone rate constants obtained for the eight pesticides were used to calculate the atmospheric lifetimes of these pesticides towards ozonolysis. An ozone concentration of 40 ppb, which is representative of the atmospheric ozone level in mid latitudes of the Northern hemisphere (Vingarzan, 2004), is used to determine the atmospheric lifetime towards ozonolysis in the Equation (4) which corresponds to the Langmuir–Rideal model. The Equation (7) was used to estimate the atmospheric lifetimes according to the Langmuir–Hinshelwood model.

Concerning both the L–R and L–H mechanisms, the lifetimes of cyprodinil, deltamethrin and permethrin are higher than one week

and higher than one month for pendimethalin, fipronil, tetraconazole, oxadiazon and difenoconazole. These data confirm that the heterogeneous ozonolysis is a very slow process for the studied pesticides. These lifetimes are in good agreement with the estimated lifetimes of various pesticides for different surfaces and experimental conditions (Table 1). Hence, these pesticides can be considered as persistent organic compounds in the atmosphere with respect to the gas-phase ozone.

Given the complexity of the surfaces of atmospheric particles, L–R and L–H models are certainly too simplistic to describe the heterogeneous reactivity of atmospheric relevance. However, they may be useful to some extent to compare the gas/solid heterogeneous processes in the atmosphere.

5. Conclusion

The rate constants for heterogeneous ozonolysis of eight pesticides adsorbed on silica particles have been determined for ozone concentrations ranging from 215 to 977 ppb at 55% RH. Under the experimental conditions applied in this study, fipronil, oxadiazon, tetraconazole and difenoconazole showed no degradation in the presence of ozone while deltamethrin, permethrin, cyprodinil and pendimethalin were degraded up to 85% after 26 h of ozone exposure.

Both Langmuir–Rideal and Langmuir–Hinshelwood models exhibit comparable reactivity, leading to similar lifetime values of the studied pesticides. The estimated atmospheric lifetimes of the eight pesticides are in good agreement with the literature, i.e., atmospheric lifetimes of cyprodinil, deltamethrin and permethrin are higher than one week and higher than one month for pendimethalin, fipronil, tetraconazole, oxadiazon and difenoconazole. These results suggest that the heterogeneous ozonolysis is a very slow process with respect to the studied pesticides. In order to elucidate the reaction mechanism, the identification of degradation products upon ozonolysis is of utmost importance. This study is ongoing in our laboratory.

In order to understand their fate, their impacts and predict their atmospheric behavior, future studies should be focused on the pesticide's degradation induced by OH radicals and by photolysis processes.

Acknowledgement

This work has been carried out thanks to the support of the A*MIDEX project (n° ANR-11-IDEX-0001-02) funded by the «Investissements d'Avenir» French Government program, managed by the French National Research Agency (ANR).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.044>.

References

- Al Rashidi, M., El Mouden, O., Chakir, A., Roth, E., Salghi, R., 2011. The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 45, 5997–6003.
- Al Rashidi, M.J., Chakir, A., Roth, E., 2013. Heterogeneous ozonolysis of folpet and dimethomorph: a kinetic and mechanistic study. *J. Phys. Chem. A* 117, 2908–2915.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.U., Seiber, J.N., De Voogt, P., 1999. Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water Air Soil Pollut.* 115, 219–243.
- Barbas, J.T., Sigman, M.E., Dabestani, R., 1996. Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1776–1780.
- De Laurentiis, E., Socorro, J., Vione, D., Quivet, E., Brigante, M., Mailhot, G., Wortham, H., Gligorovski, S., 2013. Phototransformation of 4-phenoxyphenol

- sensitized by 4-carboxybenzophenone: evidence of new photochemical pathways in the bulk aqueous phase and on the surface of aerosol deliquescent particles. *Atmos. Environ.* 81, 569–578.
- Gan, J., Yang, B., Zhang, Y., Shu, X., Liu, C., Shu, J., 2010. Products and kinetics of heterogeneous reaction of suspended vinclozolin particles with ozone. *J. Phys. Chem.* 114, 12231–12236.
- Glotfelty, D.E., Leech, M.M., Jersey, J., Taylor, A.W., 1989. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. *J. Agric. Food Chem.* 37, 546–551.
- Guicherit, R., Bakker, D.J., de Voogt, Pim, Van den Berg, F., Van Dijk, H.F.G., Van Pul, W.A.J., 1999. Environmental risk assessment for pesticides in the atmosphere; the results of an international workshop. *Water Air Soil Pollut.* 115, 5–19.
- Inserm, 2013. Pesticides et santé – Effets sur la santé. Les éditions Inserm, p. 161.
- Meylan, W.M., Howard, P.H., 1993. Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere* 26, 2293–2299.
- Net, S., Nieto-Gligorovski, L., Gligorovski, S., Temime-Roussel, B., Barbati, S., Lazarou, Y.G., Wortham, H., 2009. Heterogeneous light-induced ozone processing on the organic coatings in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 43, 1683–1692.
- Net, S., Nieto-Gligorovski, L., Gligorovski, S., Wortham, H., 2010a. Heterogeneous ozonation kinetics of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde in the presence of photosensitizer. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1545–1554.
- Net, S., Gligorovski, S., Wortham, H., 2010b. Light-induced heterogeneous ozonation kinetics of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde: kinetics and condensed phase products. *Atmos. Environ.* 44, 3286–3294.
- Net, S., Gligorovski, S., Pietri, S., Wortham, H., 2010c. Photoenhanced degradation of veratraldehyde upon the heterogeneous ozone reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 7603–7611.
- Net, S., Gomez-Alvarez, E., Balzer, N., Wortham, H., Zetzsch, C., Gligorovski, S., 2010d. Photolysis and heterogeneous reaction of coniferyl aldehyde adsorbed on silica particles with ozone. *Chem. Phys. Chem.* 11, 4019–4027.
- Net, S., Gomez-Alvarez, E., Gligorovski, S., Wortham, H., 2011. Heterogeneous reactions of ozone with methoxyphenols, in presence and absence of light. *Atmos. Environ.* 45, 3007–3014.
- Nieto-Gligorovski, L.L., Net, S., Gligorovski, S., Wortham, H., Grothe, H., Zetzsch, C., 2010. Spectroscopic study of organic coatings on fine particles, exposed to ozone and simulated sunlight. *Atmos. Environ.* 44, 5451–5459.
- Palm, W.U., Elend, M., Krueger, H.U., Zetzsch, C., 1997. OH radical reactivity of airborne terbuthylazine adsorbed on inert aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3389–3396.
- Palm, W.U., Elend, M., Krueger, H.U., Zetzsch, C., 1999. Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere* 38, 1241–1252.
- Pflieger, M., Monod, A., Wortham, H., 2009. Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 43, 5597–5603.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., Nieto, L., Wortham, H., 2011. The heterogeneous ozonation of pesticides adsorbed on mineral particles: validation of the experimental setup with trifluralin. *Atmos. Environ.* 45, 7127–7134.
- Pflieger, M., Grgić, I., Kitanovski, Z., 2012. Ozonation of isoproturon adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.* 61, 40–47.
- Regulation (EC), 2009. Regulation (EC) no 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC. *Off. J. Eur. Union OJ L* 309/1, 1–50, 24.11.2009.
- Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H., 1999. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmos. Environ.* 33, 4941–4951.
- Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H., 2000. Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport. *Sci. Total Environ.* 263, 263–277.
- Sarigiannis, D.A., Kontoroupi, P., Solomou, E.S., Nikolaki, S., Karabelas, A.J., 2013. Inventory of pesticide emissions into the air in Europe. *Atmos. Environ.* 75, 6–14.
- Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J.P., Mirabel, P., 2008. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmos. Environ.* 42, 544–553.
- Sauret, N., Wortham, H., Strekowski, R., Herckès, P., Nieto, L.L., 2009. Comparison of annual dry and wet deposition fluxes of selected pesticides in Strasbourg, France. *Environ. Pollut.* 157 (1), 303–312.
- Segal-Rosenheimer, M., Dubowski, Y., 2007. Heterogeneous ozonolysis of cypermethrin using real-time monitoring FTIR techniques. *J. Phys. Chem. C* 111, 11682–11691.
- Segal-Rosenheimer, M., Linker, R., Dubowski, Y., 2011. Heterogeneous oxidation of the insecticide cypermethrin as thin film and airborne particles by hydroxyl radicals and ozone. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 506–517.
- Shunthirasingham, C., Oyiliagu, C.E., Cao, X., Gouin, T., Wania, F., Lee, S.-C., Pozo, K., Harner, T., Muir, D.C.G., 2010. Spatial and temporal pattern of pesticides in the global atmosphere. *J. Environ. Monit.* 12, 1650–1657.
- Signorell, R., Bertram, A., 2009. Physical chemistry of aerosols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 7759.
- Van den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G., Majewski, M.S., Yates, S.R., Reeves, G.L., Smelt, J.H., Van der Linden, A.M.A., 1999. Emission of pesticides into the air. *Water Air Soil Pollut.* 115, 195–218.
- Vera, T., Muñoz, A., Ródenas, M., Vázquez, M., Borrás, E., Marqués, M., Mellouki, A., Treacy, J., Sidebottom, H., 2011. Atmospheric fate of hymexazol (5-methylisoxazol-3-ol): simulation chamber studies. *Atmos. Environ.* 45, 3704–3710.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmos. Environ.* 38, 3431–3442.
- Yang, B., Zhang, Y., Meng, J., Gan, J., Shu, J., 2010. Heterogeneous reactivity of suspended pirimiphos-methyl particles with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3311–3316.
- Yang, B., Wang, Y., Zhang, W., Liu, C., Shu, X., Shu, J., 2012. Heterogeneous ozonolysis of pirimicarb and isopropalin: mechanism of ozone-induced N-dealkylation and carbonylation reactions. *Environ. Chem.* 9, 521–528.
- Yao, Y., Harner, T., Blanchard, P., Tuduri, L., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Sverko, E., 2008. Pesticides in the atmosphere across Canadian agricultural regions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5931–5937.

