



UNIVERSITÉ DE PROVENCE

LABORATOIRE CHIMIE PROVENCE
CNRS / UMR 6264



ÉQUIPE INSTRUMENTATION ET RÉACTIVITÉ
ATMOSPHÉRIQUE



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

Maryline PFLIEGER

Thèse de doctorat de l'Université de Provence

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



Soutenue publiquement le 12 juin 2009

Jury

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

TABLES DES MATIERES

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

PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

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

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

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

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

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

TABLES DES ILLUSTRATIONS

LES FIGURES

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

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

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

LES TABLEAUX

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

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

INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

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

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