Réactivité hétérogène des pesticides dans l'atmosphère

Coraline Mattei

Doctorante 3ème année

Etienne Quivet – Henri Wortham

Région Provence Alpes Côte d'Azur

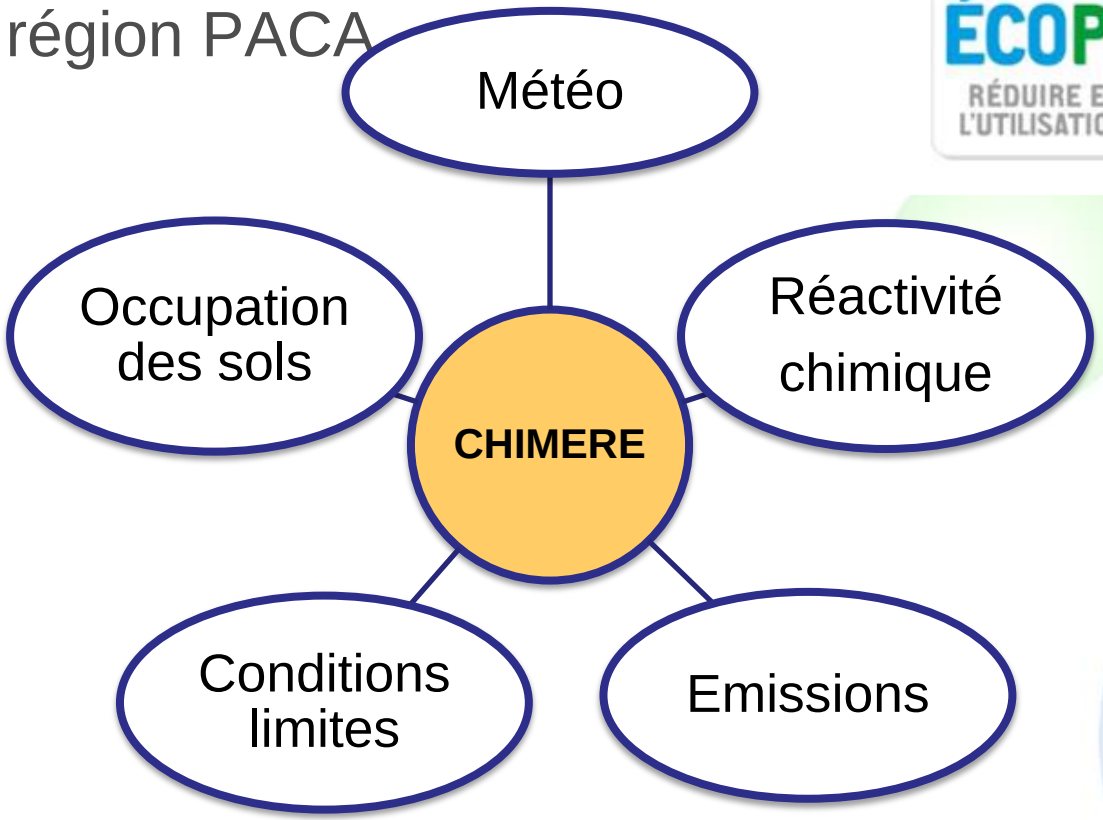
Aix*Marseille université Initiative d'excellence

cnrs

ADEME Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

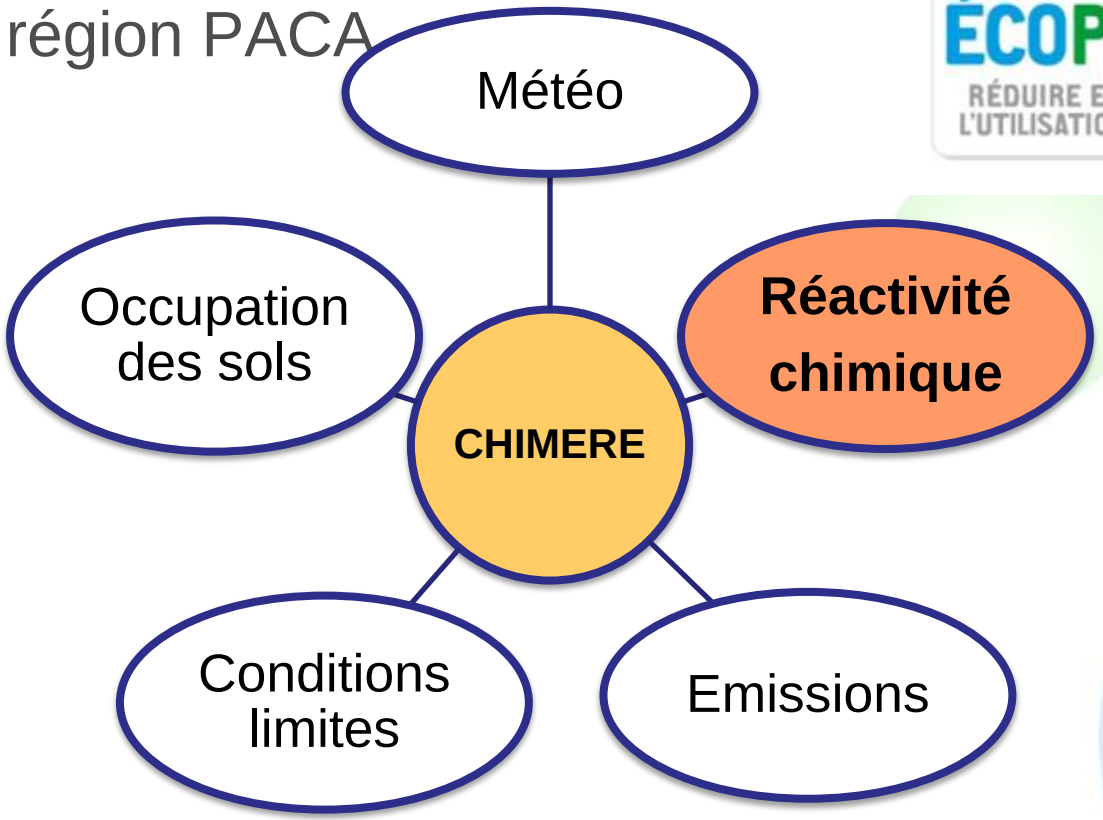
Implications atmosphériques

Projet COPP'R : **modéliser la contamination de l'atmosphère** par les produits phytopharmaceutiques en région PACA



Implications atmosphériques

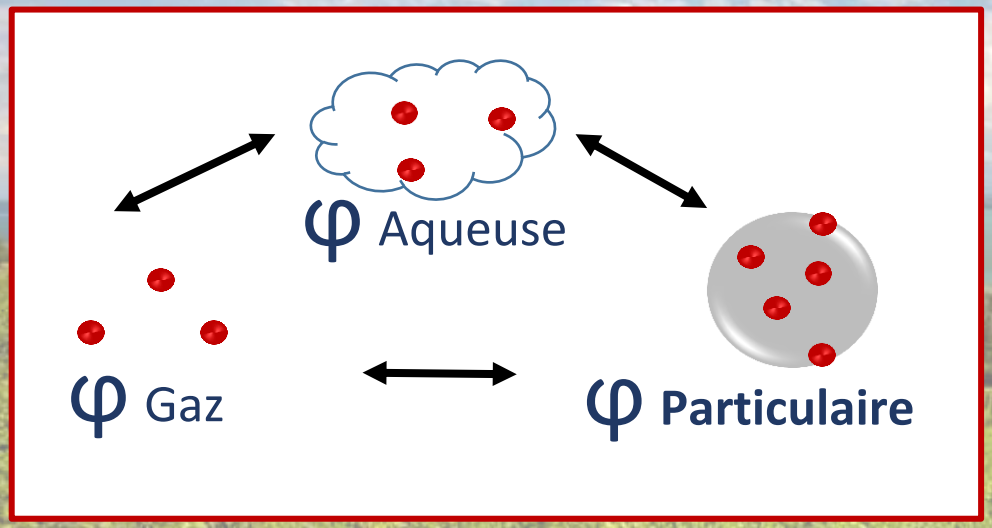
Projet COPP'R : **modéliser la contamination de l'atmosphère** par les produits phytopharmaceutiques en région PACA



Dégradation ?

Vitesse?

Pesticides dans l'environnement



Dégradation par

O_3 **·OH** NO_3· hv

Données Air PACA / LCE

Paramètres étudiés

Quels sont les paramètres qui influencent les **cinétiques de dégradation hétérogène** des pesticides dans l'atmosphère ?

Perméthrin
K_{part}=0.97

ndiméthaline
K_{part}=0.01

Tétraconaz
K_{part}=0.38

K_{part}=0.62

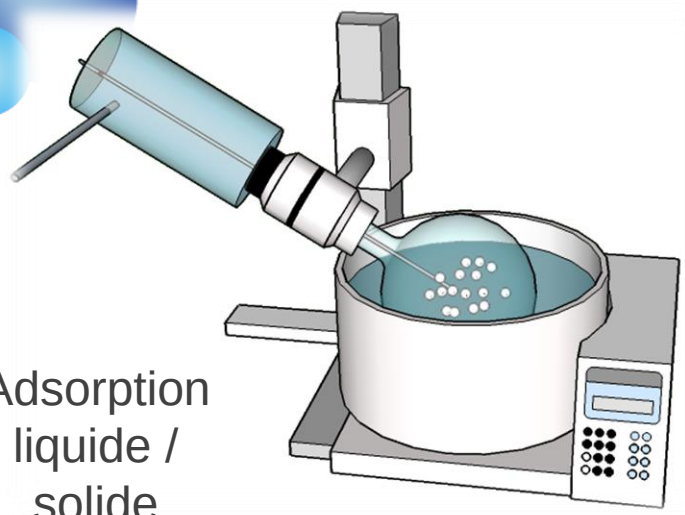
Difénoconazole
K_{part}=0.99

Fipronil
K_{part}=0.84

K_{part} estimé par AEROWINTM Software V1.0 using the Junge-Pankow adsorption mode

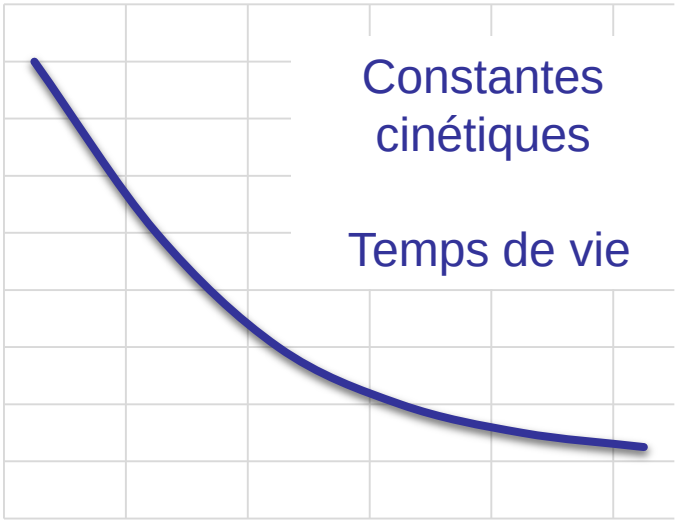
Méthode expérimentale

Simulation de conditions atmosphériques

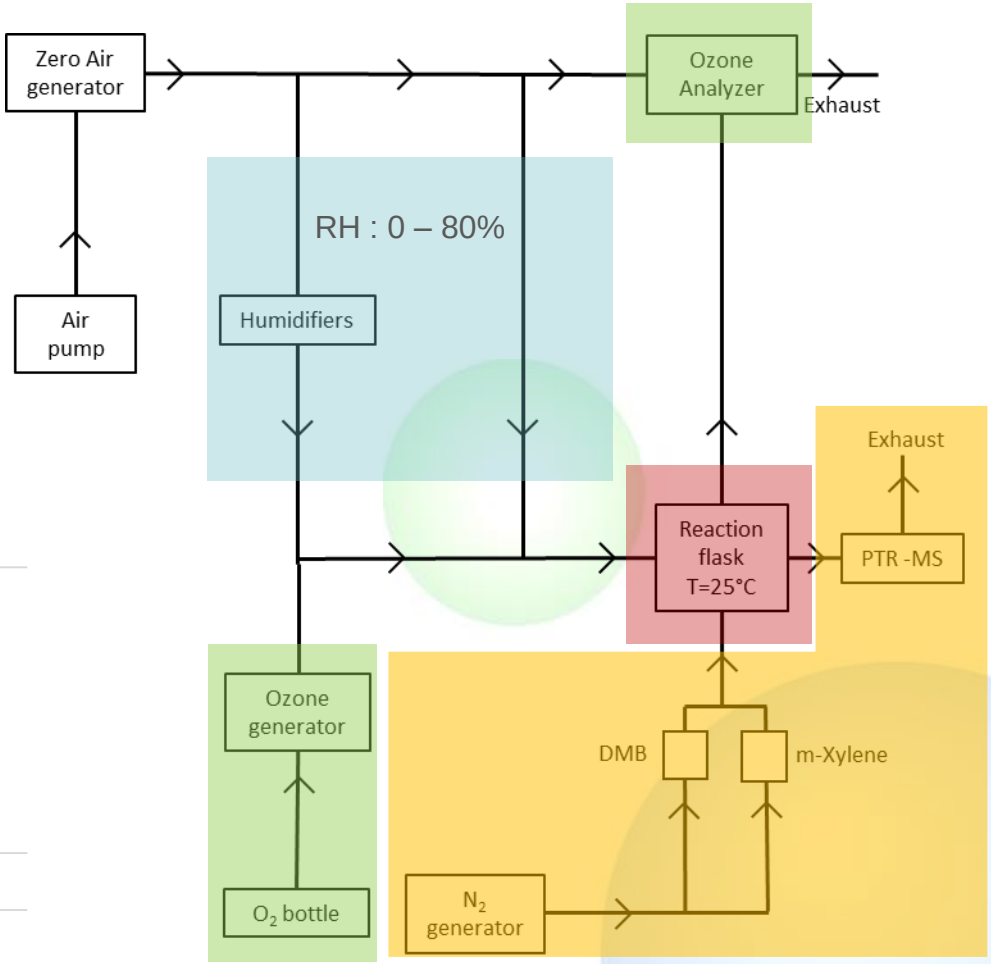


Adsorption liquide / solide

Recouvrement : 3 %



Analyse : GC-MS/MS

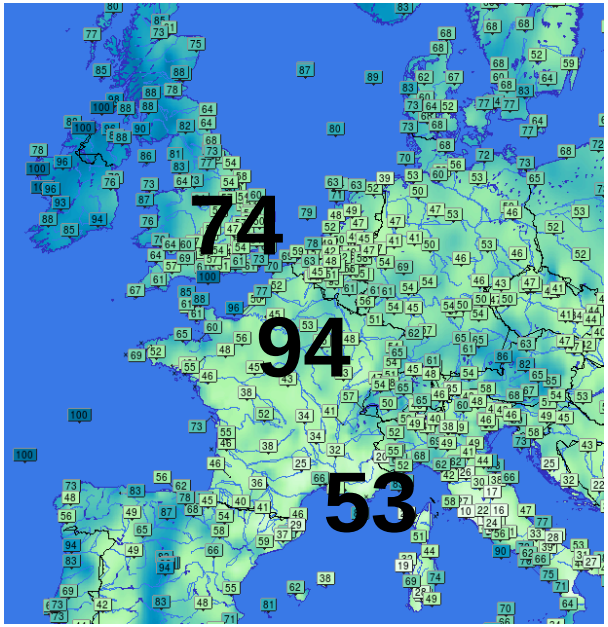


O_3 : 400 ppb

$^{\cdot}OH$: 10^7 molecule.cm^{-3}

Paramètres étudiés

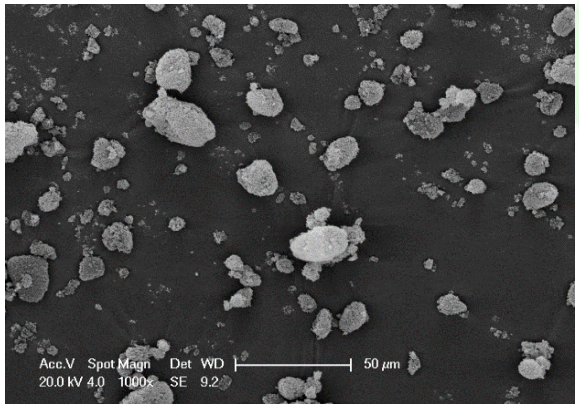
Humidité



0-80% RH

Type de particule

Silice hydrophile R812



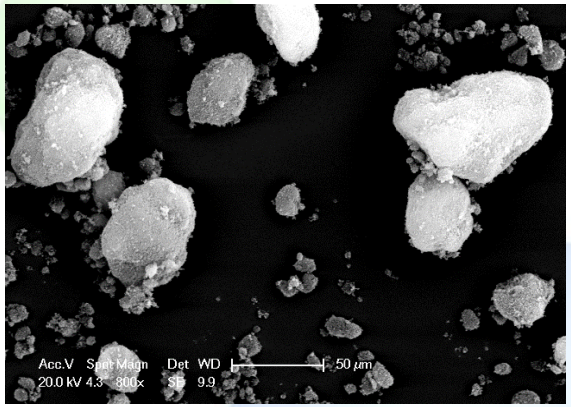
X 1000
Aire de surface spécifique :
255 $m^2.g^{-1}$

5 nm à 50 nm
Agglomérats 5 µm to 25 µm

Surface : principalement silanols

Silice hydrophobe

Aerosil 255



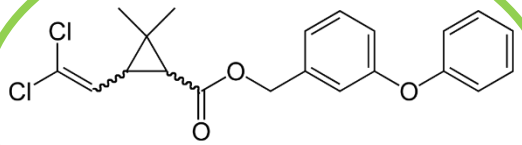
X 800
Aire de surface spécifique :
260 $m^2.g^{-1}$

5 nm à 50 nm
Agglomérats 5 µm to 25 µm

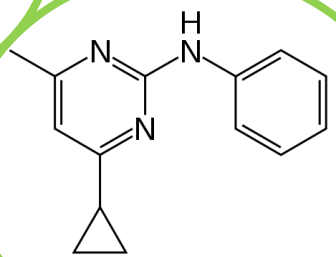
Surface : principalement siloxanes

Résultats

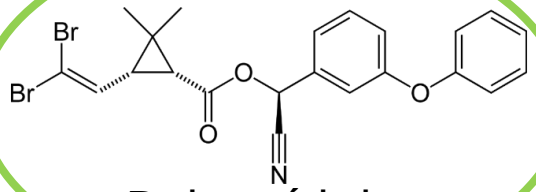
8 pesticides étudiés



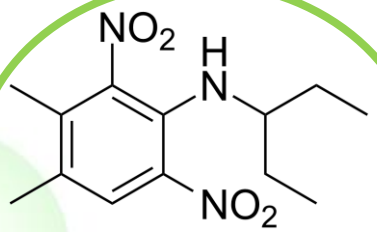
Perméthrine



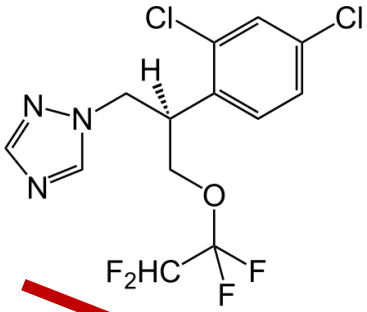
Cyprodinil



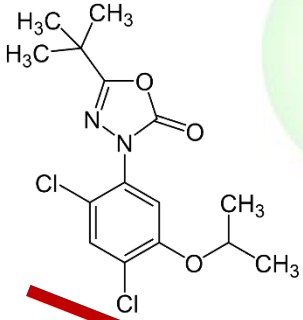
Deltaméthrine



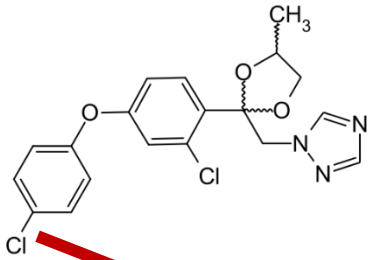
Pendiméthaline



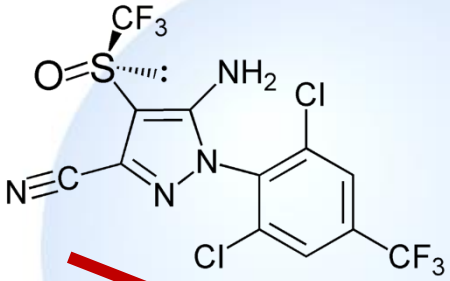
Tétraconazole



Oxadiazon



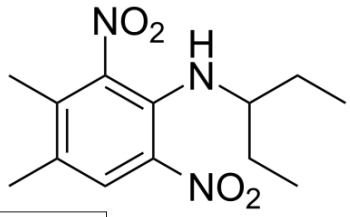
Difénoconazole



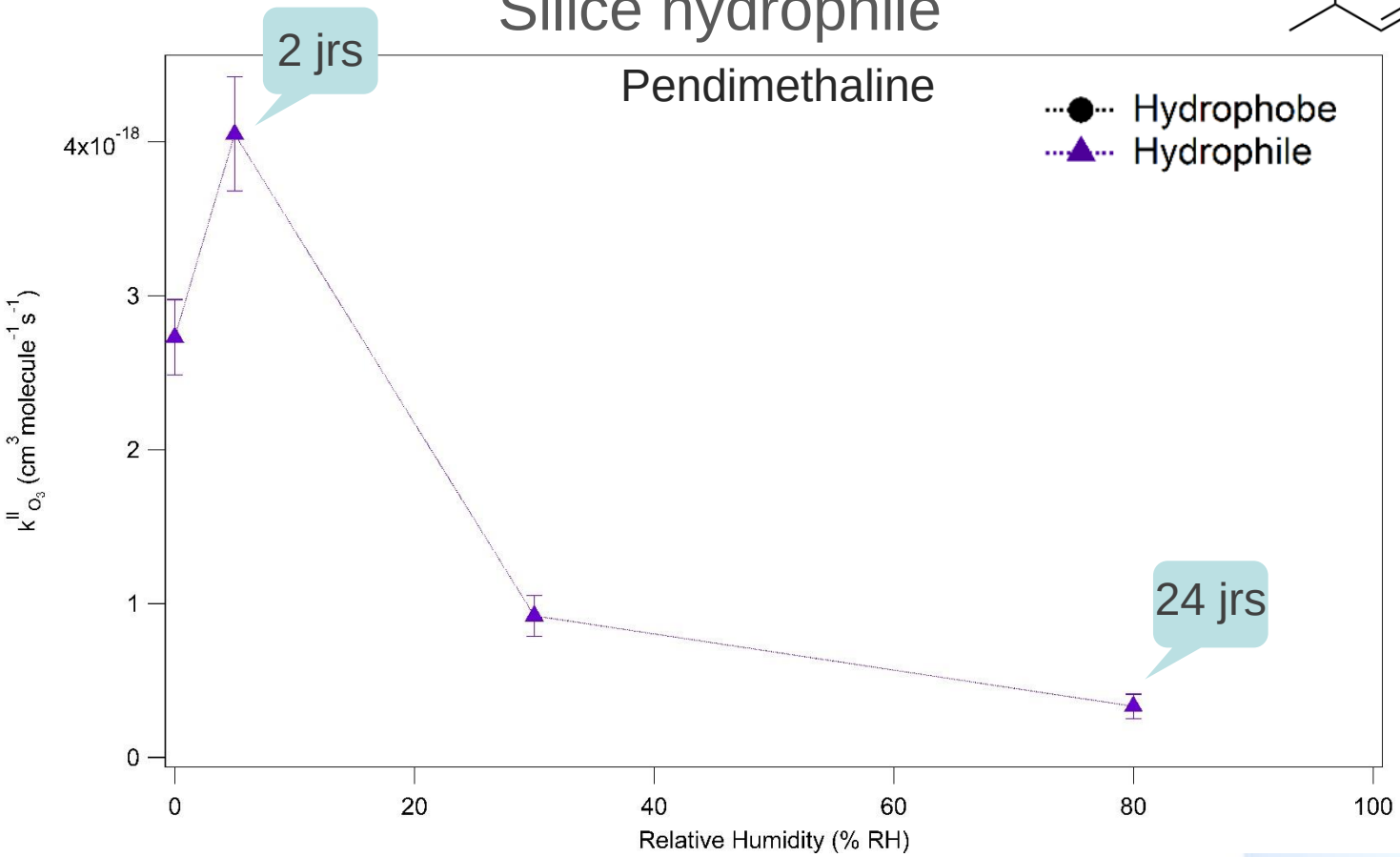
Fipronil

Dégradation par l'ozone
Exemple de la pendimethaline

Dégradation par l'ozone



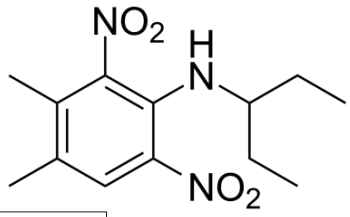
Influence de l'humidité
Silice hydrophile



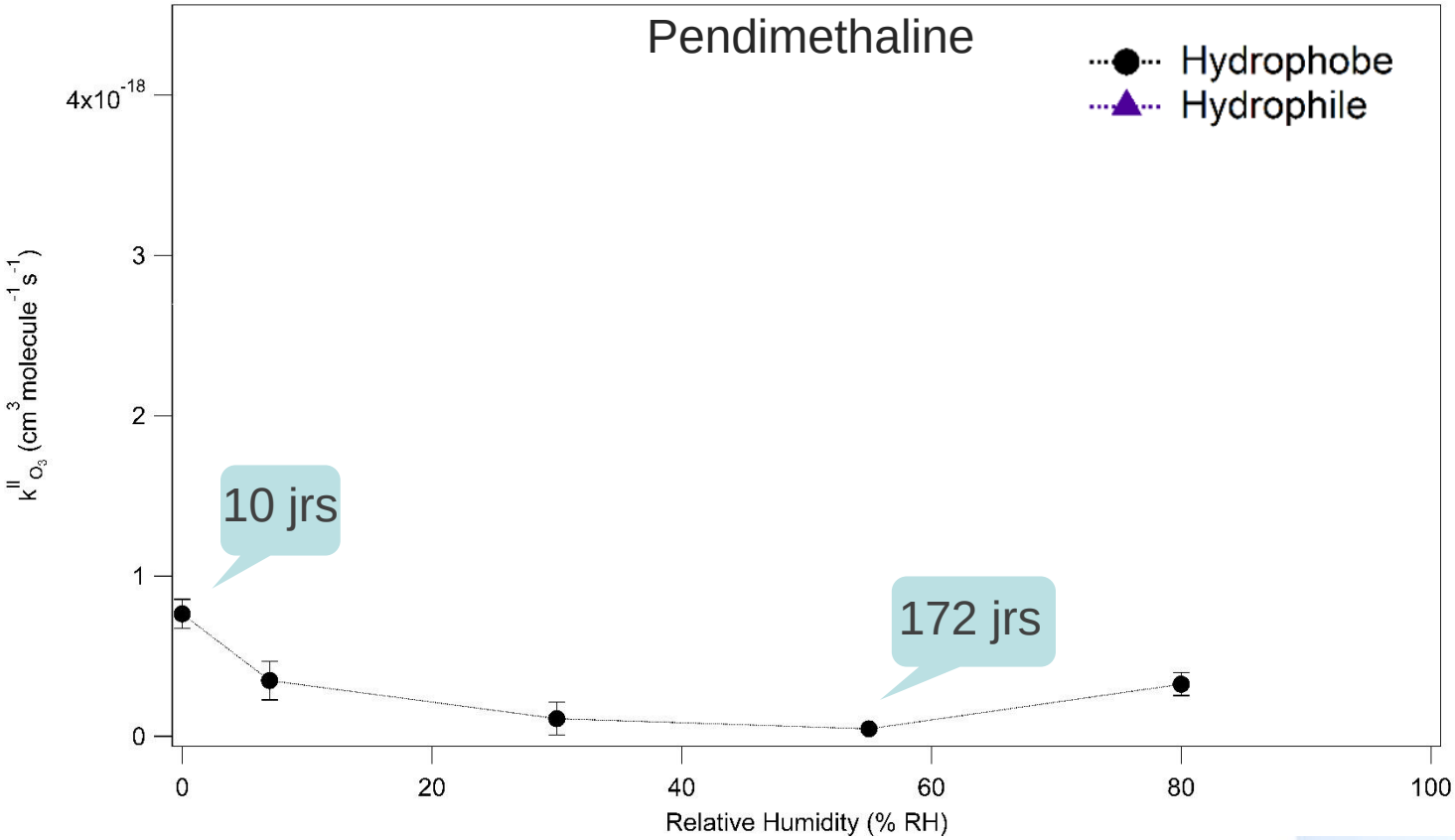
Silice hydrophile: réactivité ↘
quand humidité ↗

Calculs des $_{t1/2}$:
O_3 : 40 ppb, $1x10^{12}$ molecules cm^{-3}

Dégradation par l'ozone



Influence de l'humidité
Silice hydrophobe

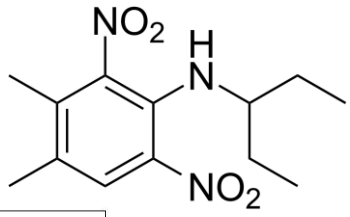


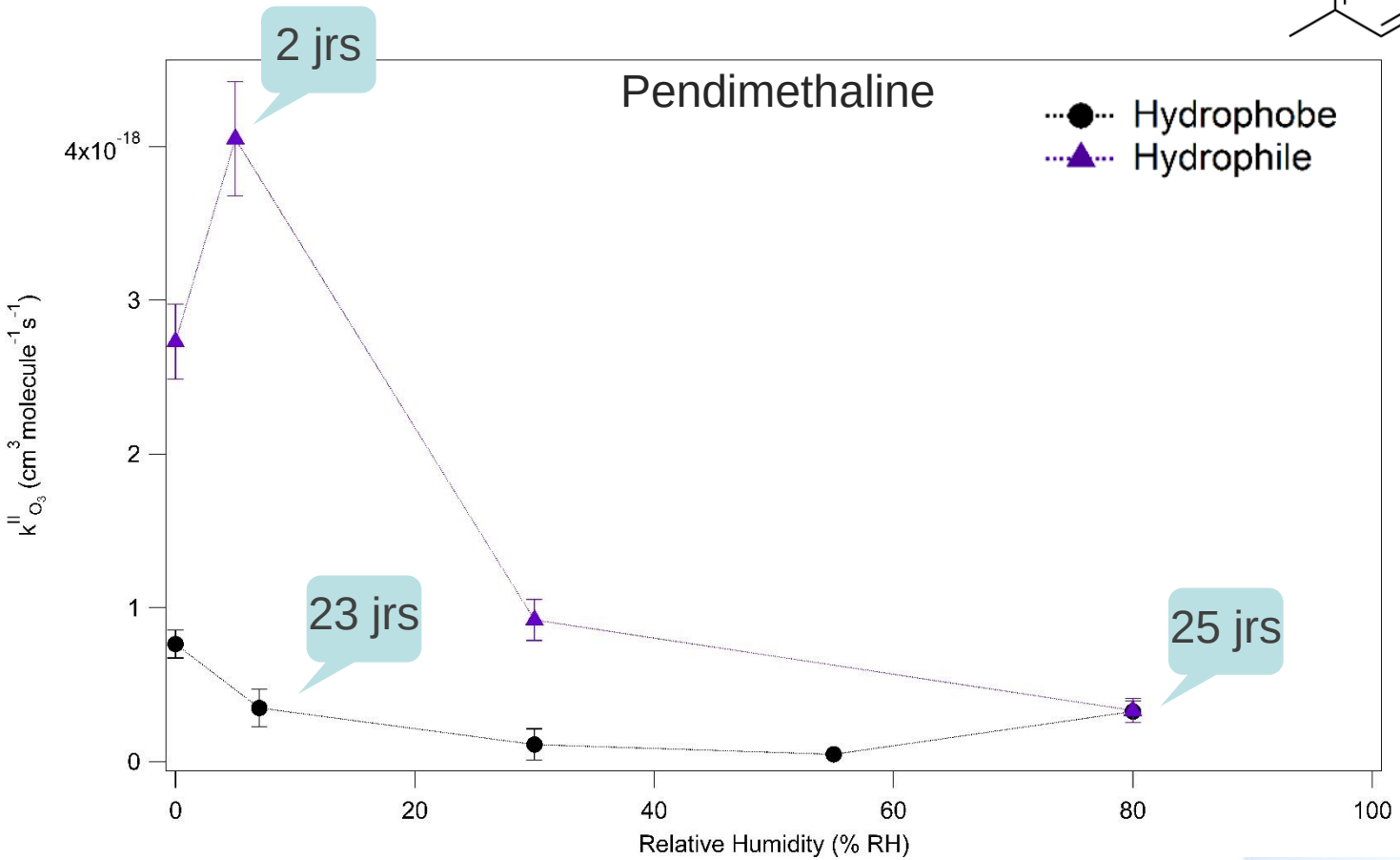
Silice hydrophobe: réactivité ↘
quand humidité ↗

Calculs des $_{t1/2}$:
O_3 : 40 ppb, $1x10^{12}$ molecules cm^{-3}

Dégradation par l'ozone

Influence du type de particules





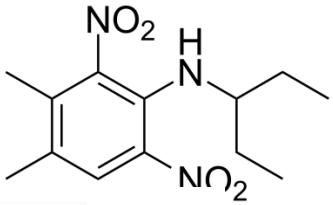
Réactivité plus rapide sur silice hydrophile à moins de 80 % RH

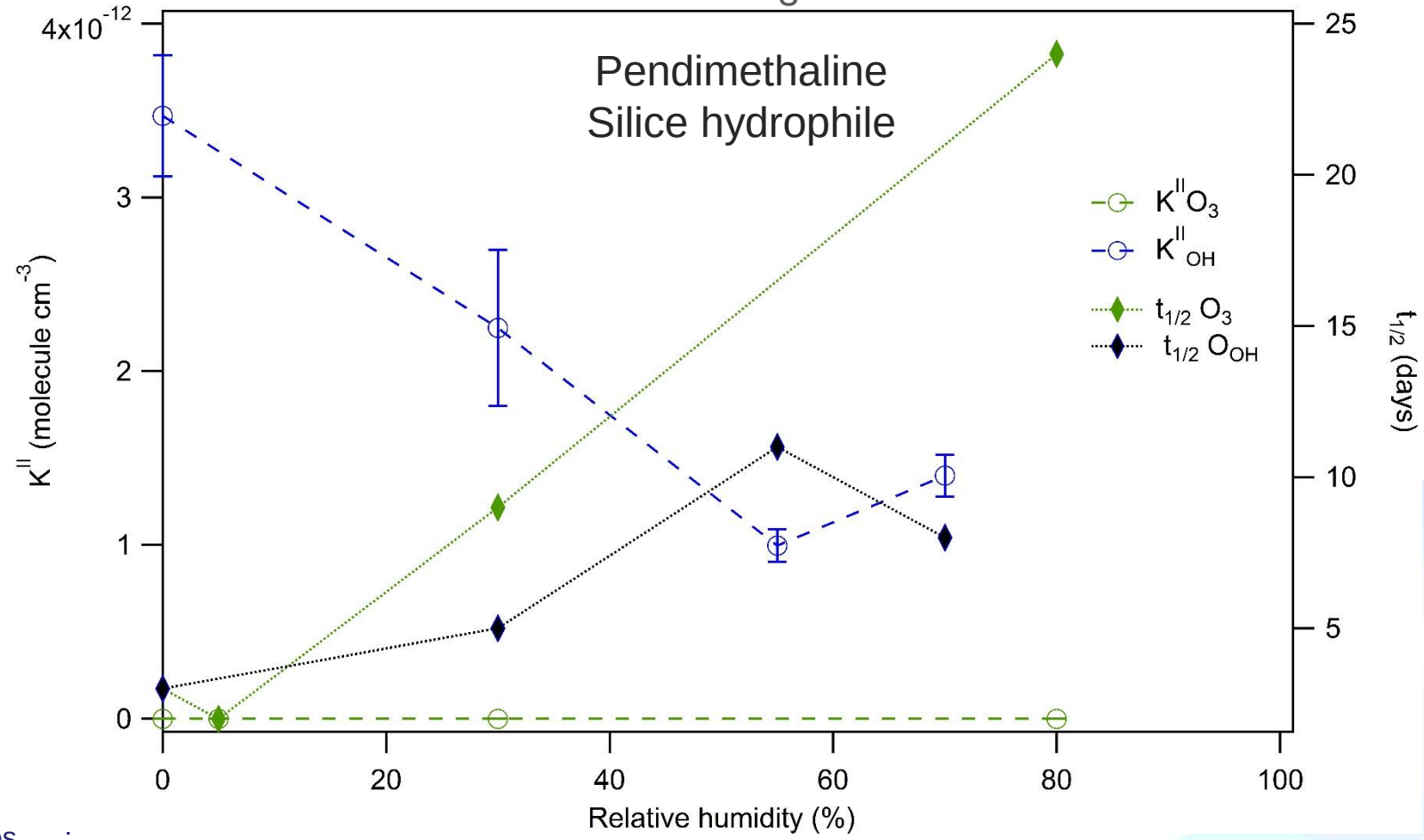
Calculs des $_{t1/2}$:
O_3 : 40 ppb, $1x10^{12}$ molecules cm^{-3}

Dégradation par les radicaux ·OH
Exemple de la pendimethaline

Dégradation par les radicaux · OH / O_3

Comparaison de la degradation par · OH / O_3

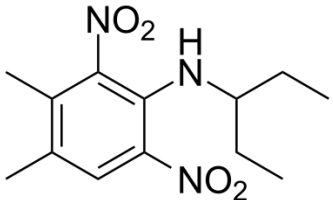


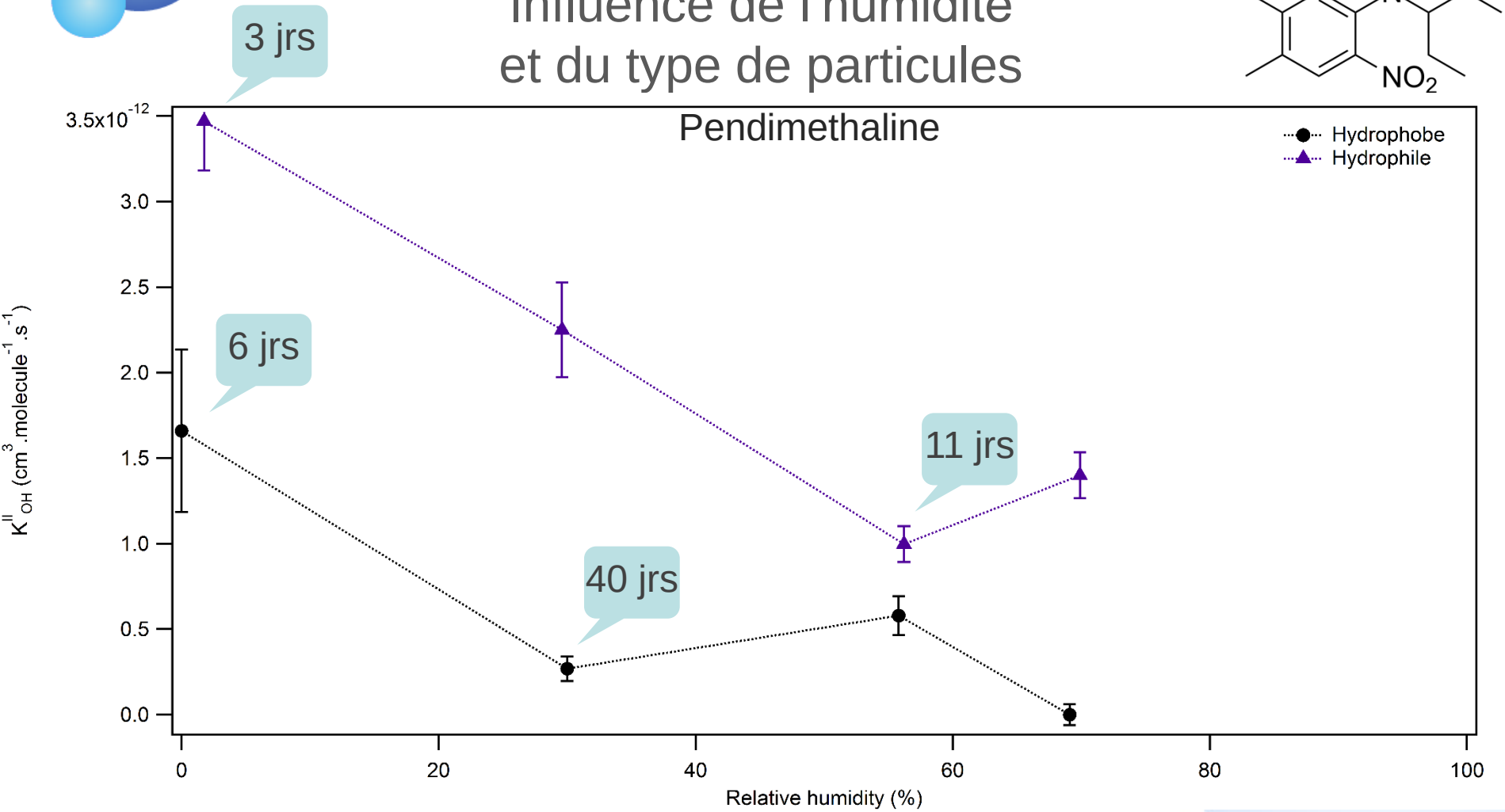


Calculs des $_{t1/2}$:
O_3 : 40 ppb, 1x10^{12} molecules cm^{-3}
·OH : 26 ppt, 6.6 x10^{7} molecules cm^{-3}

Dégradation par les radicaux · OH

Influence de l'humidité et du type de particules



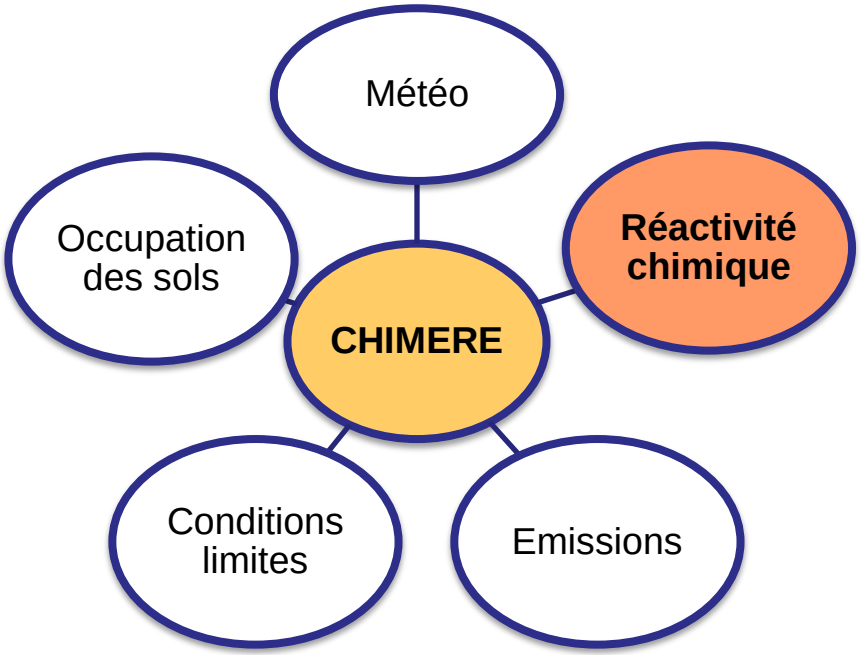


Calculs des $_{t1/2}$:
·OH : 26 ppt, 6.6 x10^7 molecules cm^{-3}

L'humidité et le type de particule influencent la réactivité

Implications atmosphériques

Pesticide	Oxydant	$t_{1/2part}$ (jours)
Cyprodinil	Ozone	0.4 - 91
	·OH	/
Pendiméthaline	Ozone	0.2 - 17
	·OH	**3 - 40**
Deltaméthrine	Ozone	4 - 35
	·OH	**5 - 18**
Perméthrine	Ozone	5 - 20
	·OH	**4 - 57**



Polluant organique persistant:
$t_{1/2total} \geq 2$ jours

Convention de Stockholm , 2001

Conclusion

Les cinétiques de dégradation par O_3 et les radicaux $\cdot OH$ sont influencées par:

- ✓ **L'humidité relative**
- ✓ **Le type de particules**
- ✓ **La nature des pesticides**

Poursuite du travail:

Dégradation hétérogène par $NO_3^{\cdot}$

Remerciements / Financements

- *Projet COPP'R* « modélisation de la contamination atmosphérique par les produits phytopharmaceutiques à l'échelle régionale

PRIMEQUAL
Programme de recherche interorganisme pour une meilleure qualité de l'air

ÉCOPHYTO
RÉDUIRE ET AMÉLIORER L'UTILISATION DES PHYTOS

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE ET DE L'ALIMENTATION

ADEME
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

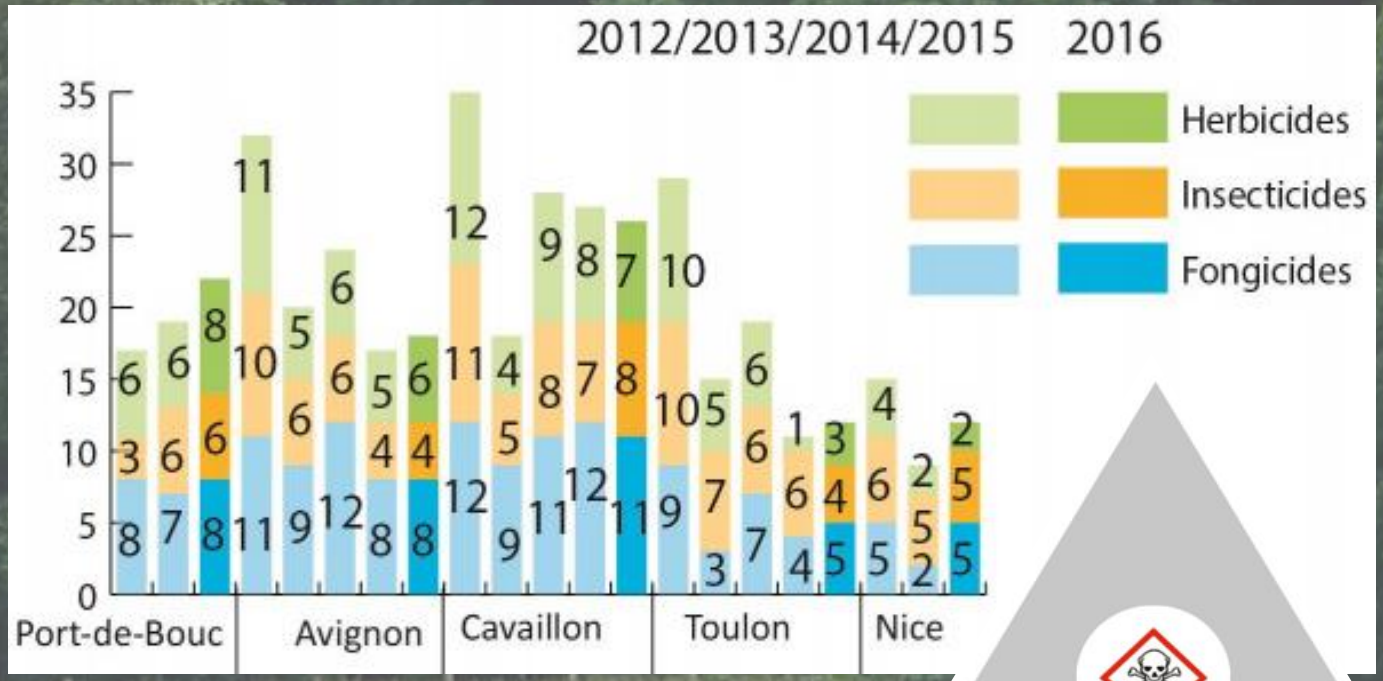
- Financements

ADEME
Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Région Provence Alpes Côte d'Azur

Merci pour votre attention

Pesticides dans l'environnement

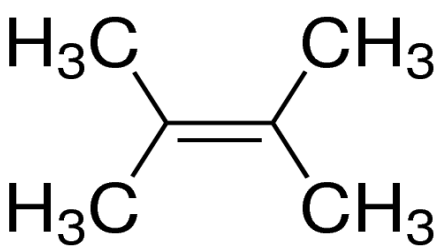


Evolution du nombre de molécules détectées entre 20

Données Air PACA / LCE

· OH radical production

Production:

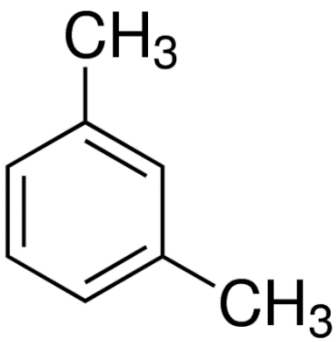


2,3-dimethyl-2-butene

$+ O_3 \rightarrow$ ·OH + products

·OH : 10^7 molecule.cm^{-3}

Analysis:

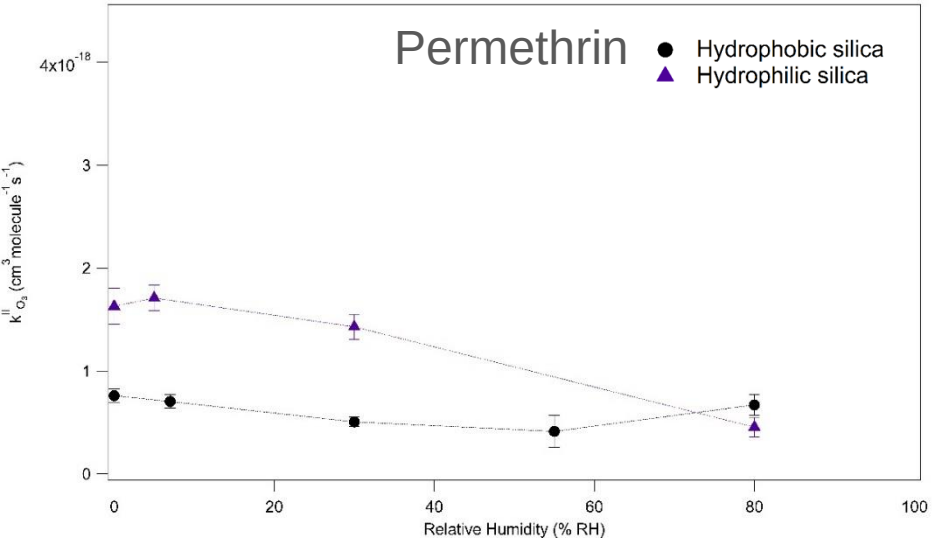


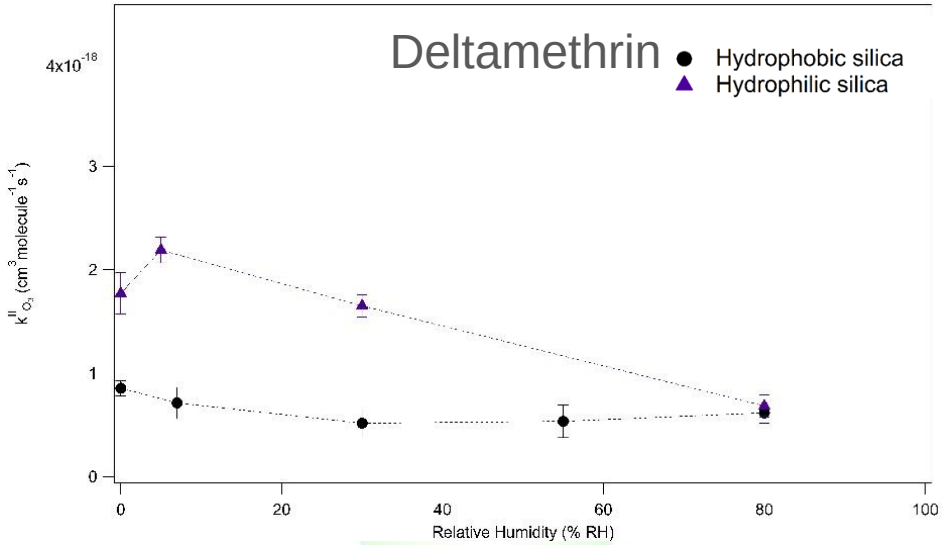
m-xylene

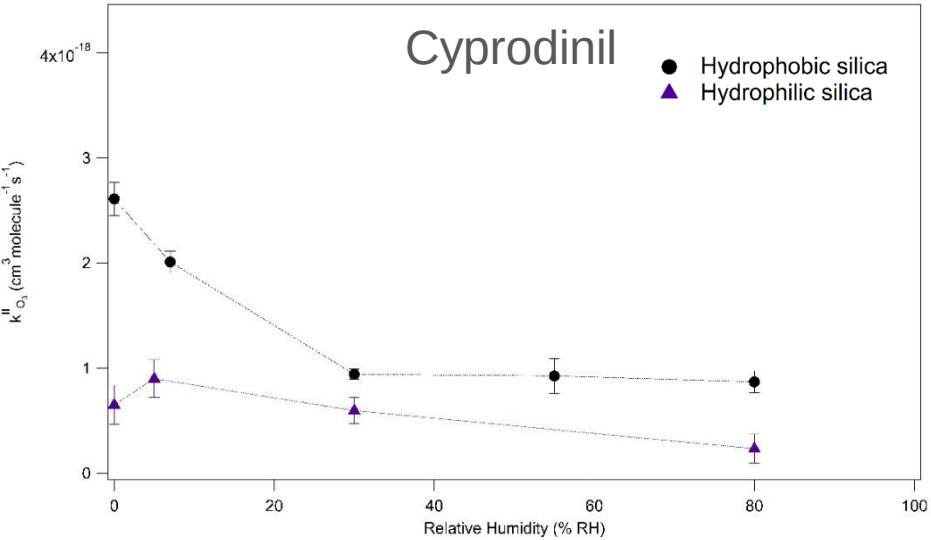
+ ·OH → products

PTR-MS

Degradation by ozone





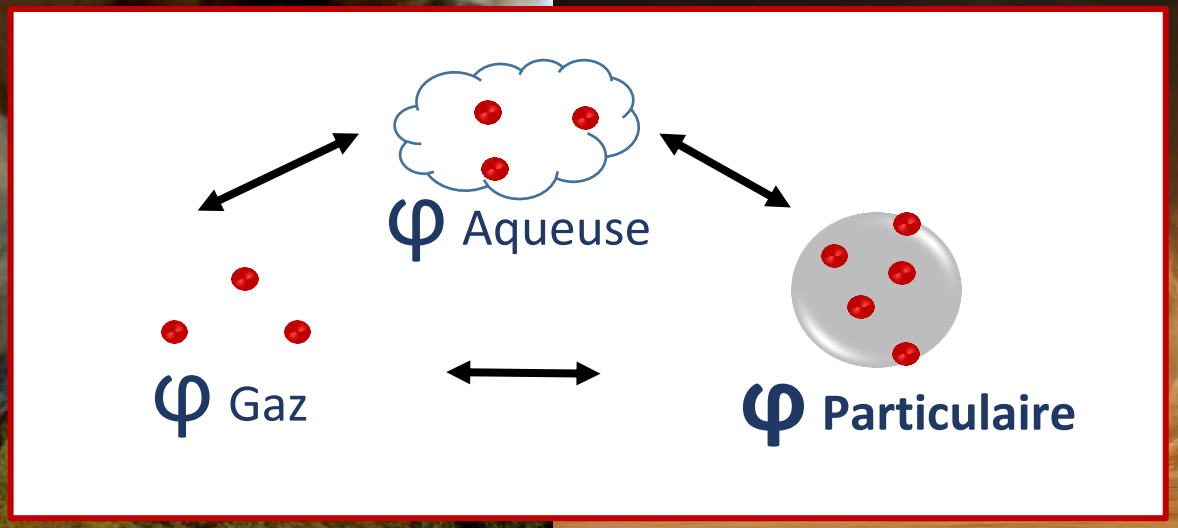


Reactivity :

Low humidity > high humidity

hydrophilic silica > hydrophobic silica
Except cyprodinil

Dégradation hétérogène



Dégradation par

O_3 **·OH** NO_3· hv

O_3 formé principalement par la photolyse de O_2, NOx, VOCs

≈10^{12} molecule.cm^{-3}
≈ 40 ppb

·OH formé principalement par la photolyse de O_3

≈ 10^7 molecule.cm^{-3} le jour
Très réactif