



CENTRE DE GEOCHIMIE DE LA SURFACE (UMR 7517)  
LABORATOIRE DE PHYSICO-CHEMIE DE L'ATMOSPHERE



*Programme de Recherche Interorganisme*

*Pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'Echelle Locale*

# PRIMEQUAL 2

**Projet de définition (1 an)**

**Etude en laboratoire de la dégradation photochimique  
de polluants organiques persistants  
et mesures de leurs constantes de Henry.**

**Rapport final**

**Responsable scientifique :**

**Le Calvé Stéphane**

Chargé de Recherche CNRS

Centre de Géochimie de la Surface

Equipe de Physico-chimie de l'Atmosphère

1, rue Blessig

F-67084 STRASBOURG CEDEX

Janvier 2004

**Etude en laboratoire de la dégradation photochimique  
de polluants organiques persistants  
et mesures de leurs constantes de Henry.**

Rapport final

---

<b><i>I- Problématique</i></b>	<b>3</b>
<b>I-1- Les pesticides</b>	<b>3</b>
<b>I-2- Les dérivés phénoliques</b>	<b>5</b>
<b>I-3- Objectifs de ce travail</b>	<b>6</b>
<b><i>II- Technique expérimentale de mesures des constantes de Henry</i></b>	<b>6</b>
<b>II-1- Description du dispositif expérimental</b>	<b>6</b>
<b>II-2- Calcul de la constante de Henry</b>	<b>7</b>
<b><i>III Résultats</i></b>	<b>8</b>
<b>III-1- L'acétone</b>	<b>8</b>
<b>III-2- Les pesticides</b>	<b>9</b>
<b>III-2- Les dérivés phénoliques</b>	<b>13</b>
<b><i>IV- Devenir atmosphérique</i></b>	<b>16</b>
<b>IV-1- Les dérivés phénoliques</b>	<b>17</b>
<b>IV-2- Les pesticides</b>	<b>19</b>
<b><i>V. Conclusion</i></b>	<b>21</b>
<b><i>VI. Bibliographie</i></b>	<b>22</b>

## ***Préambule***

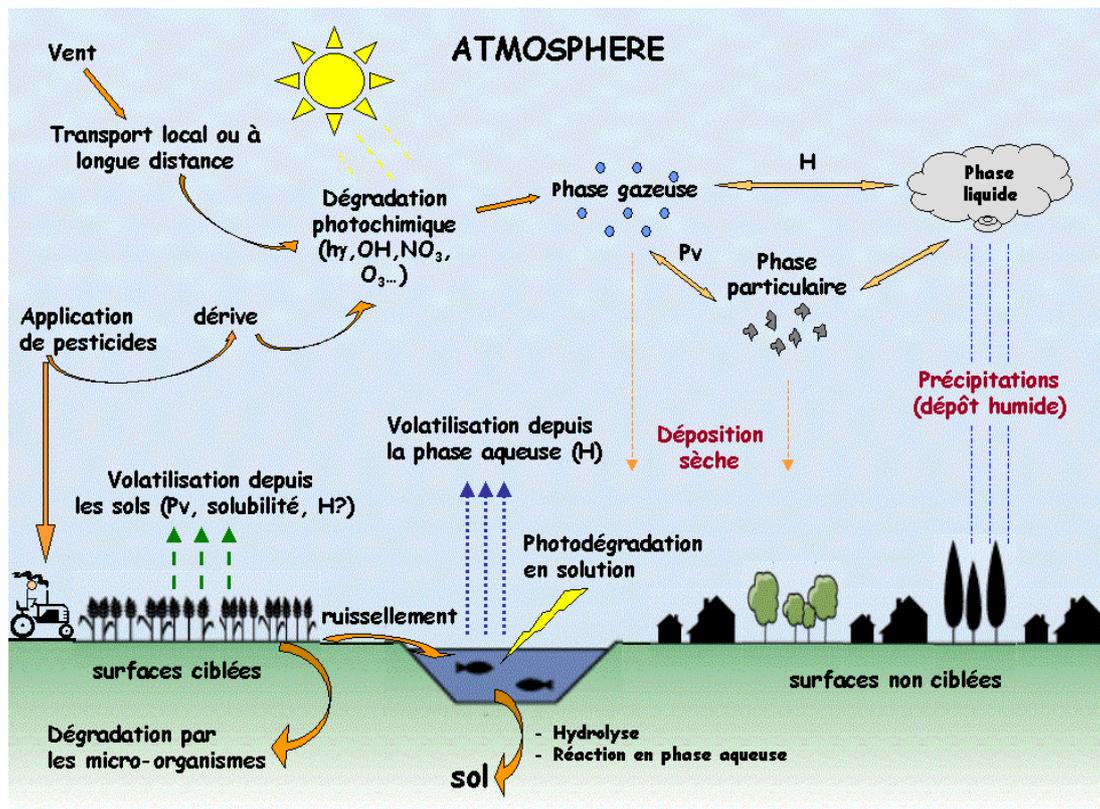
En réponse à notre projet de recherche, le Conseil Scientifique du programme PRIMEQUAL 2 avait souligné que le projet était trop ambitieux au vu du temps imparti (1 an) et que, concernant la réalisation du réacteur photochimique, certaines difficultés expérimentales avaient été sous-estimées.

Suite aux commentaires formulés par le Conseil Scientifique, le chef de projet a pris contact avec Michel Rossi (Lausanne). Il en est ressorti clairement que même si la dégradation photochimique des polluants organiques persistants est une thématique de grand intérêt, ces études sont particulièrement délicates du fait même des faibles tensions de vapeur de ces polluants qui peuvent s'adsorber sur les parois du réacteur ou sur les éléments optiques. En conclusion, nous avons décidé de nous laisser du temps quant aux solutions technologiques à adopter pour l'étude future de la dégradation photochimique des composés semi-volatils et de **suivre l'avis du Comité d'Orientation du programme PRIMEQUAL 2 qui préconise l'étude seule les mesures de constantes de Henry dans le cadre de ce projet.**

## **I- Problématique**

### **I-1- Les pesticides**

La contamination de l'environnement par les pesticides et leur devenir atmosphérique sont schématisés sur la figure 1. Les pesticides entrent dans l'atmosphère par deux mécanismes principaux qui sont la dérive au moment des applications, sous l'effet du vent et de la chaleur, et la volatilisation à partir des sols traités. La volatilisation peut survenir à la surface des plantes et/ou par érosion éolienne sous forme adsorbée sur les poussières de sols traités. Selon les propriétés de la molécule, l'état du sol et les conditions climatiques, la volatilisation peut se poursuivre pendant plusieurs jours, semaines ou mois. Les pesticides peuvent aussi être entraînés par le ruissellement de l'eau de pluie dans les eaux et rivières, et ensuite se volatiliser dans l'atmosphère. Il en résulte une contamination des basses couches de l'atmosphère : les pesticides y sont présents en phase gazeuse, associés à des particules, ou en phase liquide dans les gouttelettes des nuages au gré notamment des fluctuations des conditions météorologiques. Leur distribution entre les phases particulaire ou gazeuse dépend essentiellement de leurs tensions de vapeur ( $P_{vap}$ ) tandis que leur distribution entre les phases liquide ou gazeuse dépend quant à elle, de leur constante de Henry.



**Figure 1:** Représentation schématique illustrant le devenir des pesticides dans l'environnement et plus particulièrement dans l'atmosphère

Les pesticides peuvent être éliminés de l'atmosphère de plusieurs façons : les particules en suspension dans l'air peuvent se déposer sous forme sèche. Ils peuvent aussi être éliminés par les pluies : les pluies provenant de nuages contaminés sont chargées de substances phytosanitaires, mais elles peuvent aussi lessiver les basses couches de l'atmosphère et se charger de substances actives avant d'atteindre le sol. Les substances actives peuvent être transportées à l'échelle locale (de l'ordre du kilomètre) et/ou à grande distance (centaine de kilomètres). Elles peuvent aussi être éliminées par des réactions photochimiques dans l'atmosphère principalement initiées par le radical OH ou encore être photooxydées en phase aqueuse. Il existe d'autres voies d'élimination des pesticides de l'environnement mais qui ne concernent pas notre étude comme leur dégradation par des micro-organismes dans les sols.

Les molécules possédant une constante de Henry élevée pourront être efficacement éliminées par les précipitations tandis que celles possédant une valeur de H faible seront plus persistantes dans l'atmosphère et donc transportées à plus longues distances. Ces molécules seront éliminées de l'atmosphère par dépôt sec ou par réactions photochimiques principalement initiées par le radical OH.

## I-2- Les dérivés phénoliques

Les phénols sont des substances organiques présentant un intérêt environnemental majeur. Ils sont très répandus dans notre environnement et présentent une toxicité élevée pour de nombreuses espèces. Le phénol et ses dérivés méthylés (crésols) se trouvent sur de nombreuses listes prioritaires [Mackay, 1991]. Les principales sources d'émission de phénol et de crésols dans la troposphère sont les rejets automobiles, la combustion de bois et les rejets industriels. Mais ils sont aussi relargués dans l'atmosphère de manière plus discrète par la fabrication et l'utilisation de produits chimiques comme les résines, les désinfectants, les insecticides ou fongicides. Les phénols et crésols sont aussi formés dans l'atmosphère par des réactions photochimiques d'alkylbenzène en phase gazeuse [Atkinson et al., 1989; Bjergbakke et al., 1996; Klotz et al., 1998; Smith et al., 1998; Atkinson et al., 1999; Berndt et al., 1999; Berndt and Böge, 2001; Volkammer et al., 2002].

Certains pesticides comme le dinoseb, le DNOC, le bromofenoxin, le bromoxynil, le dichlorophen, le dinoterb, le 8-hydroxyquinoline sulfate, l'ioxynil, le niclosamide, le pentachlorophenol et le 2-phenylphenol contiennent une fonction phénol. Par ailleurs, la dégradation d'autres pesticides peut conduire à des phénols. Ainsi, les parathions (ethyl et methyl) et le fenitrothion sont des insecticides organophosphorés largement utilisés dont les produits de décomposition sont respectivement le 4-nitrophénol et le 3-methyl-4-nitrophénol [Galeano-Diaz et al., 2000]. En solution alcaline, le dinobuton s'hydrolyse en dinoseb, un phénol [Espinosa-Mansilla, 1999].

L'étude du phénol et des crésols peut nous permettre par ailleurs d'estimer la constante de Henry des composants du nonylphénol, en fonction de la position de leur chaîne carbonylé, et de leur longueur. De plus, cette étude présente un grand intérêt pour la méthode SAR « Structure and Activity Relationship » qui consiste à calculer la constante de Henry en fonction de la structure et de la réactivité de la molécule étudiée. En effet, la position du groupement méthyle en ortho, méta ou para pourrait influencer la valeur de H.

Les niveaux ambiants de phénol et de crésols ont été mesurés en atmosphère urbaine [Leuenberger et al., 1985] et ils atteignent une concentration moyenne de 320, 71 et 130  $\text{ng.m}^{-3}$  respectivement pour le phénol, o-crésol et la somme de m-crésol et p-crésol. Les phénols et crésols présentent une solubilité élevée dans l'eau, c'est pourquoi on peut penser qu'ils sont éliminés efficacement de l'atmosphère par les pluies et le brouillard. Les concentrations de phénol atteignent dans les eaux de pluie des taux variant de 0.2 à 9  $\mu\text{g.L}^{-1}$  tandis que ceux des crésols varient entre 0.38 et 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  [Kawamura and Kaplan, 1983; Leuenberger et al., 1985; Levsen et al., 1990; Richartz et al., 1990; Grosjean, 1991; Tremp et

*al., 1993; Allen and Allen, 1997; Lüttke and Levsen, 1997b; Lüttke et al., 1997; Belloli et al., 1999; Lüttke et al., 1999; Morville et al., 2001*]. Ces niveaux de concentrations font des phénols et crésols un des polluants majeurs des eaux de pluie.

### **I-3- Objectifs de ce travail**

Les objectifs de ce travail étaient multiples :

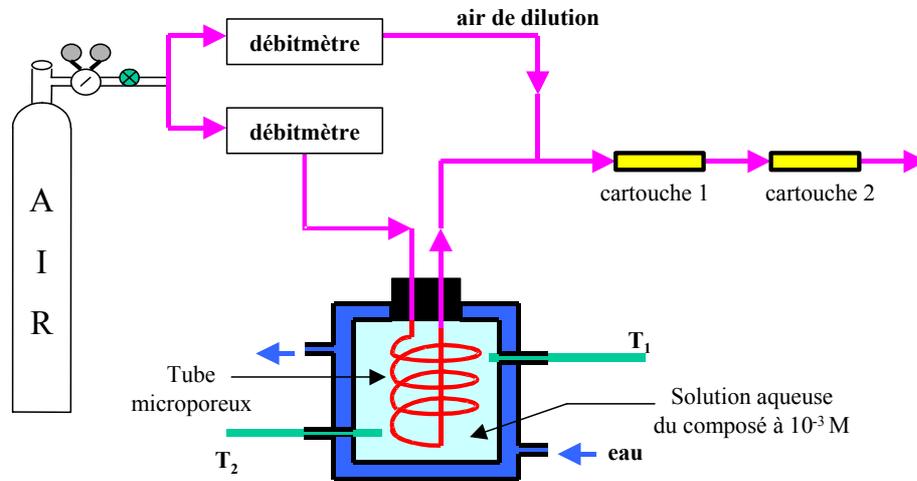
- Développer un dispositif expérimental permettant d'effectuer une mesure directe de la constante de Henry d'un composé, et ceci en fonction de la température.
- Valider ce dispositif par la mesure d'une constante de Henry connue et comparer nos résultats avec ceux de la littérature.
- Mesurer des constantes de Henry de pesticides et d'autres polluants d'intérêt atmosphérique en fonction de la température.
- Estimer les distributions des polluants étudiés entre les phases gazeuse et aqueuse, ainsi que les durées de vie résultantes.

## **II- Technique expérimentale de mesures des constantes de Henry**

### **II-1- Description du dispositif expérimental**

Le nouveau dispositif, qui est un système d'équilibre dynamique similaire à celui de Shepson et al. (1996) [Shepson et al., 1996], est décrit en figure 1. L'air synthétique passe lentement (100 à 500 mL.min<sup>-1</sup>) dans un tube micro-poreux qui est immergé dans environ 0.6 L d'une solution aqueuse diluée du composé à étudier (10<sup>-6</sup>-10<sup>-3</sup> M). L'équilibre de distribution entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est atteint dans l'air en sortie du tube. Comme la constante de Henry varie fortement en fonction de la température, la solution aqueuse est placée dans un réacteur régulé entre 278 et 298 K par la circulation d'eau dans une double paroi. L'air sortant du réacteur est ensuite dilué par un flux d'air sec (environ 1 L.min<sup>-1</sup>) et traverse deux cartouches placées en série. Ces cartouches en Pyrex (longueur: 60 mm, diamètre interne: 12 mm) contiennent de la résine (XAD2 par exemple) et piègent l'intégralité du composé en phase gazeuse pendant la durée de l'expérience. Immédiatement après l'échantillonnage, le composé est extrait des cartouches par 10-20 mL d'un solvant approprié choisi en fonction des espèces à extraire. Les solutions extraites sont alors analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et/ou par HPLC avec détection UV. La pression partielle du composé en phase gazeuse (atm) est ensuite calculée à partir des quantités piégées dans les cartouches et du volume d'air ayant traversé la solution aqueuse. Connaissant la concentration [X] du composé en phase liquide

dans le réacteur, on en déduit la constante de Henry à la température considérée. Le calcul de H est détaillé dans le prochain paragraphe.



**Figure 1:** Schéma du dispositif expérimental de mesures de constantes de Henry.

## II-2- Calcul de la constante de Henry

La constante de Henry d'un composé en solution aqueuse diluée est donnée par la relation suivante:

$$H = \frac{[X]}{P_X} \quad (1)$$

où  $[X]$  est la concentration connue de la solution aqueuse et  $P_X$  la pression partielle du composé.

Le calcul de cette constante se fait en assimilant le composé en phase gazeuse à un gaz parfait et en supposant que  $[X]$  est constante dans le réacteur.  $P_X$  peut alors s'exprimer selon :

$$P_X = \frac{n_X RT}{V} \quad (2)$$

On calcule :  $n_X$  à partir de la masse  $m_X$  du composé X piégée dans la cartouche ;  $V$  à partir du débit d'air  $Q_1$  passant dans le tube micro-poreux et de la durée  $t$  de l'expérience. L'équation (1) peut alors se réécrire de la manière suivante:

$$H = \frac{[X] \times Q_1 \times t \times M_X \times 1,013 \times 10^5}{m_X \times R \times T \times 1000} \quad (3)$$

où  $[X]$  s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $Q_1$  en  $\text{L.min}^{-1}$ ,  $t$  en min,  $M_x$  en  $\text{g.mol}^{-1}$ ,  $m_x$  en g,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $T$  en K,  $H$  en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ .

### **III Résultats**

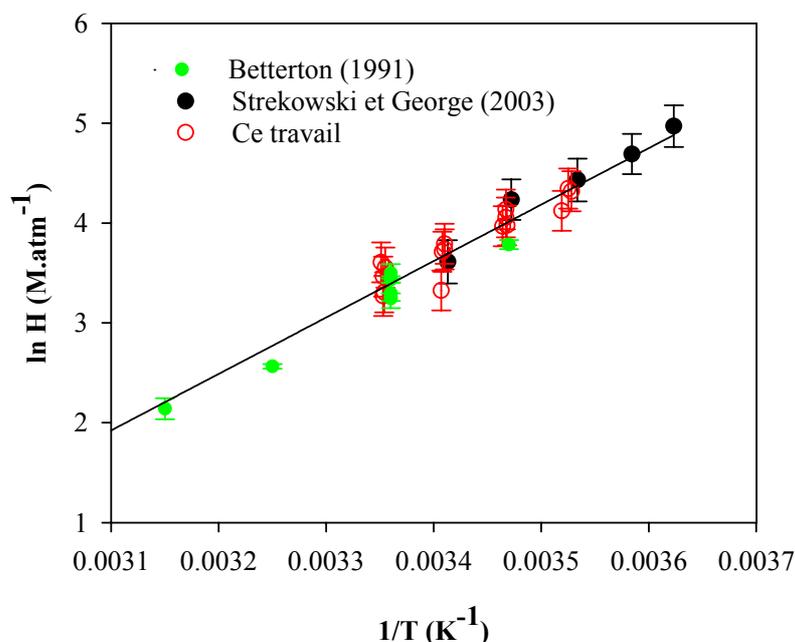
#### **III-1- L'acétone**

Le nouveau dispositif a d'abord été testé avec l'acétone qui a déjà fait l'objet de plusieurs études publiées, ce qui a permis d'optimiser les conditions expérimentales utilisées. A 298 K, notre détermination est en excellent accord avec celles de la littérature (voir tableau I). Notre dépendance en température de  $H$  entre 283 et 298 K est en bon accord avec celles de Streckowski et George (2003) [Streckowski and George, 2003] et de Betterton (1991) [Betterton, 1991], qui sont les deux seules reportées sur la figure 2 pour des raisons de lisibilité. Notre valeur  $-\text{dn}(H)/\text{d}(1/T)$ , qui est la pente de la droite tracée en figure 2, est proche des valeurs déterminées précédemment.

**Tableau I :** Comparaison de nos valeurs de constantes de Henry de l'acétone avec celles de la littérature, déterminées expérimentalement.

<b>H<sup>a</sup></b> <b>(M atm<sup>-1</sup>)</b>	<b>- dn(H)/d(1/T)</b> <b>(K)</b>	<b>Référence</b>
28	-	[Burnett, 1963]
25	-	[Buttery et al., 1969]
25	-	[Vitenberg et al., 1975]
26	4 800	[Snider and Dawson, 1985]
35	3 800	[Zhou and Mopper, 1990]
32	5 800	[Betterton, 1991]
27	-	[Hoff et al., 1993]
27	5 300	[Benkelberg et al., 1995]
26 ± 6	6 400 ± 1 600	[Streckowski and George, 2003]
31 ± 5	5 000 ± 1 100	Ce travail

<sup>a</sup> valeurs déterminées à 298 K.

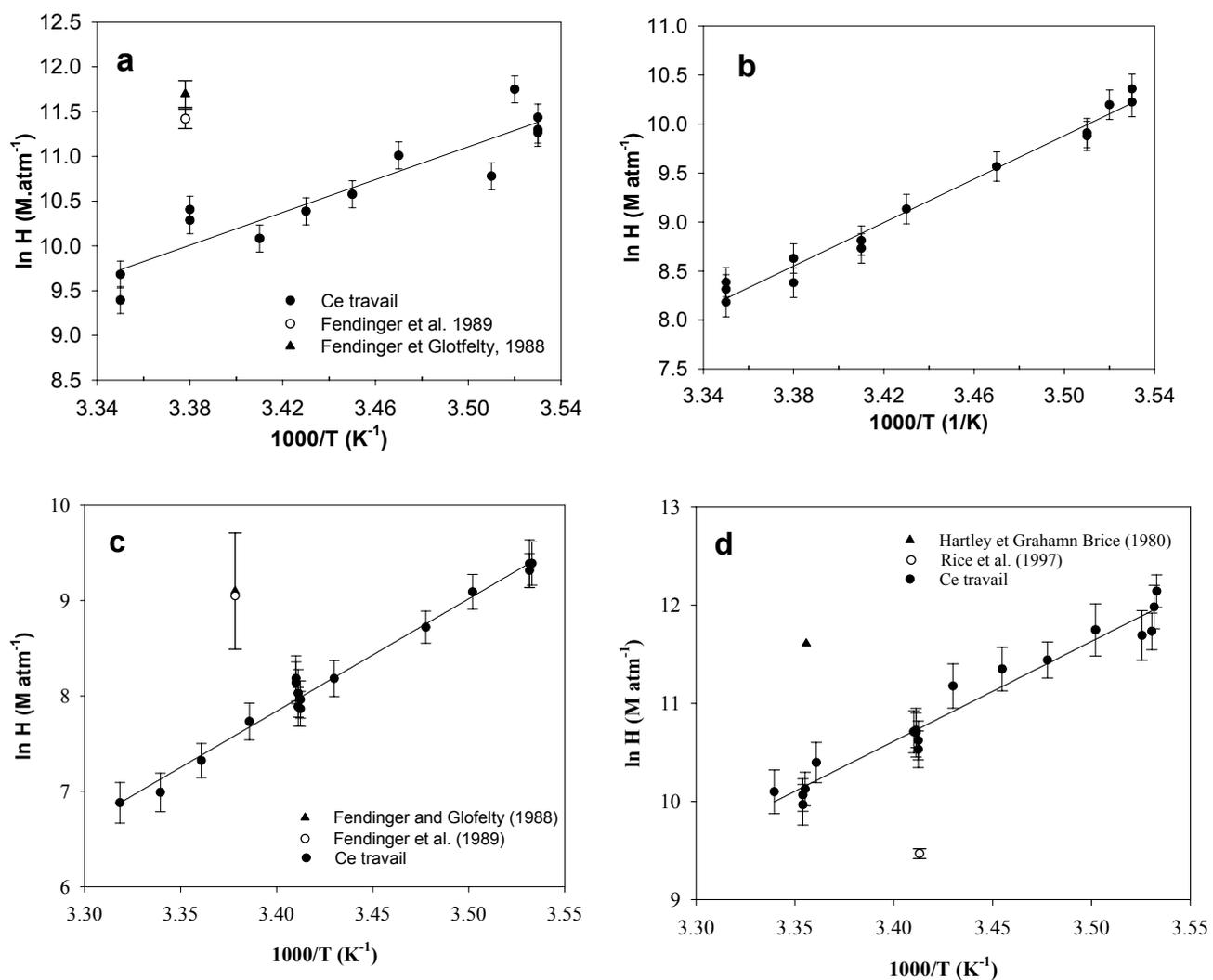


**Figure 2 :** ln H en fonction de 1000/T pour l'acétone. Comparaison avec les déterminations de Strekowski et George (2003) [Strekowski and George, 2003] et de Betterton (1991) [Betterton, 1991]

### III-2- Les pesticides

Ce travail a été effectué dans le cadre du DEA de C. Gautier en 2002 et s'est poursuivi dans le cadre de la thèse de V. Feigenbrugel (2002-2005). Les constantes de Henry ont été mesurées entre 283 et 298 K, ceci pour les quatre pesticides suivants: l'alachlore et le métolachlore (herbicides), le dichlorvos et la diazinon (insecticides). Ces composés ont été choisis en raison des quantités utilisées, dans le monde, en France et plus particulièrement en région Alsace.

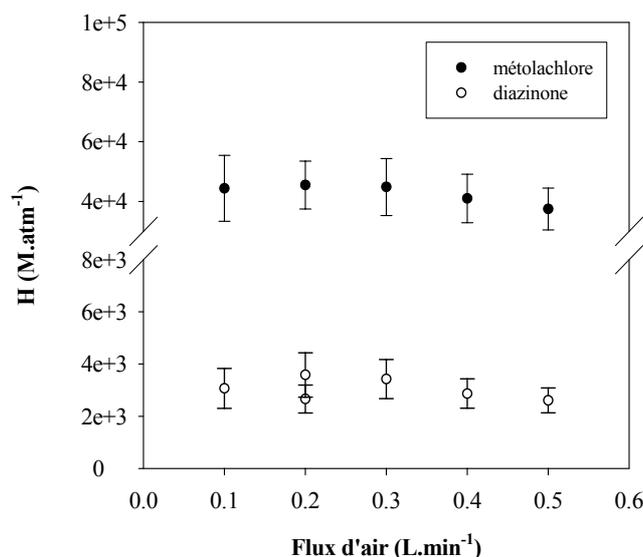
Les représentations d'Arrhénius des constantes de Henry H (en M.atm<sup>-1</sup>) des quatre pesticides étudiés, sont présentées sur la figure 3. Les incertitudes reportées sont de l'ordre de 15 % et correspondent à la somme des incertitudes sur la courbe de calibration en GC/MS (2σ + 5 % où σ est petit), sur le processus d'extraction (5 % dû à la reproductibilité), sur les débits (inférieures à 1.2 % dans nos conditions) et sur la concentration du pesticide en phase aqueuse (jusqu'à 4 % pour les concentrations les plus faibles). En tenant des comptes des incertitudes de mesures, les valeurs de H sont indépendantes de la concentration en phase aqueuse dans les domaines suivants : 5-44 mg L<sup>-1</sup> (alachlore); 0.4-0.8 g L<sup>-1</sup> (dichlorvos); 11-25 mg L<sup>-1</sup> (métolachlore); 1.5-4.6 mg L<sup>-1</sup> (diazinone).



**Figure 3:**  $\ln H$  en fonction de  $1000/T$  pour l'alachlore (figure 3a), le dichlorvos (figure 3b), le métolachlore (figure 3c) et la diazinone (figure 3d).

Les valeurs de  $H$  sont aussi indépendantes du débit d'air dans le tube micro-poreux ( $0.1-0.5 \text{ L min}^{-1}$ ), comme l'illustre la figure 4, ce qui confirme que l'équilibre entre phases aqueuse et gazeuse est atteint en sortie de réacteur.

En pratique, les constantes de Henry sont très souvent estimées à une température donnée en calculant le rapport entre la solubilité et la tension de vapeur ou encore en utilisant des relations reliant structure de la molécule et la "réactivité" de cette dernière.



**Figure 4 :** H en fonction du débit d'air dans le tube micro-poreux pour le métolachlore et la diazinone à 293 K.

Concernant l'alachlore et la diazinone, nos valeurs, qui sont respectivement égales à  $H = 20 \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$  et  $H = 1.5 \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ , sont environ 4 fois plus faibles (voir figures 3a et 3c) que celles déterminées par Fendinger et al. en utilisant deux techniques différentes: la technique du film tombant [Fendinger and Glotfelty, 1988] et la chambre à brouillard [Fendinger et al., 1989]. Ces différences pourraient s'expliquer par les difficultés pour obtenir un équilibre gaz-liquide dans les techniques développées par Fendinger et al. due à l'adsorption de pesticides sur les surfaces, comme cela a été évoqué par Rice et al. (1997) [Rice et al., 1997]. Par ailleurs, leurs concentrations utilisées en phase aqueuse ne sont pas explicitement mentionnées [Fendinger and Glotfelty, 1988; Fendinger et al., 1989] si bien que les concentrations pourraient être sursaturées, menant à une surestimation de leur valeur de H.

Pour le métolachlore, notre valeur à 293 K,  $H = (42.6 \pm 11.0) \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$  est en relatif désaccord avec les deux précédentes déterminations expérimentales qui ont un ordre de grandeur de différence entre elles :  $H = (12.9 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$  [Rice et al., 1997] ;  $H = 110.1 \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$  [Hartley and HGraham-Bryce, 1980]. A propos du dichlorvos, notre valeur est la première détermination expérimentale. En définitive, très peu de mesures expérimentales ont été effectuées auparavant, et nous rapportons à notre connaissance les premières mesures de H en fonction de la température pour les quatre pesticides étudiés. La dépendance de H en fonction de la température peut être exprimé avec une relation de Van't Hoff :

$$H(T) = H_{298} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{soln}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right)\right) \quad (4)$$

où  $\Delta H_{\text{soln}}$  est l'enthalpie de solvation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K) and  $R$  est la constante des gaz parfaits.

En supposant que  $\Delta H_{\text{soln}}$  est constant dans le domaine de température étudié, les valeurs de  $\Delta H_{\text{soln}}$  pour les quatre composés ont été déterminés expérimentalement à partir de la représentation de  $\ln H$  en fonction de  $1/T$ , où la pente est égale à  $-\Delta H_{\text{soln}}/R$ . La linéarité de ces courbes (voir figures 3a, 3b, 3c et 3d) confirme la validité de l'équation (4) et les suppositions mentionnées ci-dessus.

**Tableau II** : Valeurs des constantes de Henry  $H$ , obtenues pour l'alachlore, le métolachlore, la diazinone et le dichlorvos.

Molécule	T (K)	$10^{-3} \times H$ (M.atm <sup>-1</sup> )	Domaine de T (K)	A <sup>2</sup> (M.atm <sup>-1</sup> )	$10^{-3} \times B$ <sup>2</sup> (K)
Alachlore	283	84 <sup>1</sup>	283-298	$(8.0 \pm 3.4) \times 10^{-10}$	$9.2 \pm 1.6$
	298	20 <sup>1</sup>			
Métolachlore	283	157 <sup>1</sup>	283-298	$(3.0 \pm 0.4) \times 10^{-11}$	$10.2 \pm 1.0$
	298	25 <sup>1</sup>			
Diazinone	283	12.3 <sup>1</sup>	283-298	$(7.2 \pm 0.5) \times 10^{-15}$	$11.9 \pm 0.7$
	298	1.5 <sup>1</sup>			
Dichlorvos	283	30 <sup>1</sup>	283-298	$(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-13}$	$11.0 \pm 1.5$
	298	4.0 <sup>1</sup>			

<sup>1</sup> valeurs calculées à partir de l'équation d'Arrhénius:  $H = A \exp(B/T)$ ; <sup>2</sup> valeurs des paramètres A et B de l'expression d'Arrhénius.

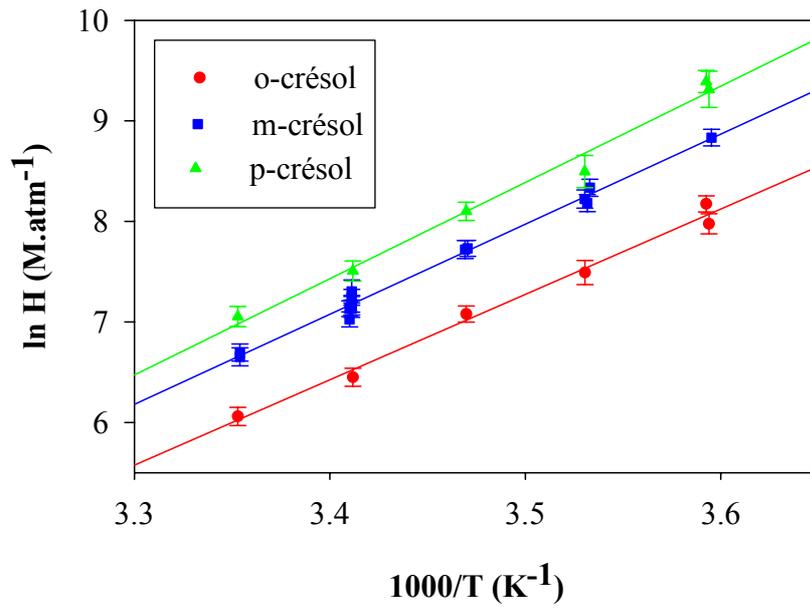
Finalement, les expressions d'arrhénius ( $H = A \exp(B/T)$ ) ont été dérivées de nos mesures expérimentales et sont reportées dans le tableau II. Nos résultats montrent que la règle communément utilisée qui consiste à doubler la valeur de HLC quand la température diminue de 10 °C peut induire de larges erreurs sur les estimations à basse température à partir de mesures à température ambiante. A titre d'exemple, en accord avec cette règle, la valeur de  $H$  de l'alachlore à 288 K, estimée à partir de celle à 298 K, peut être sous-estimée d'un facteur 2.4.

### III-2- Les dérivés phénoliques

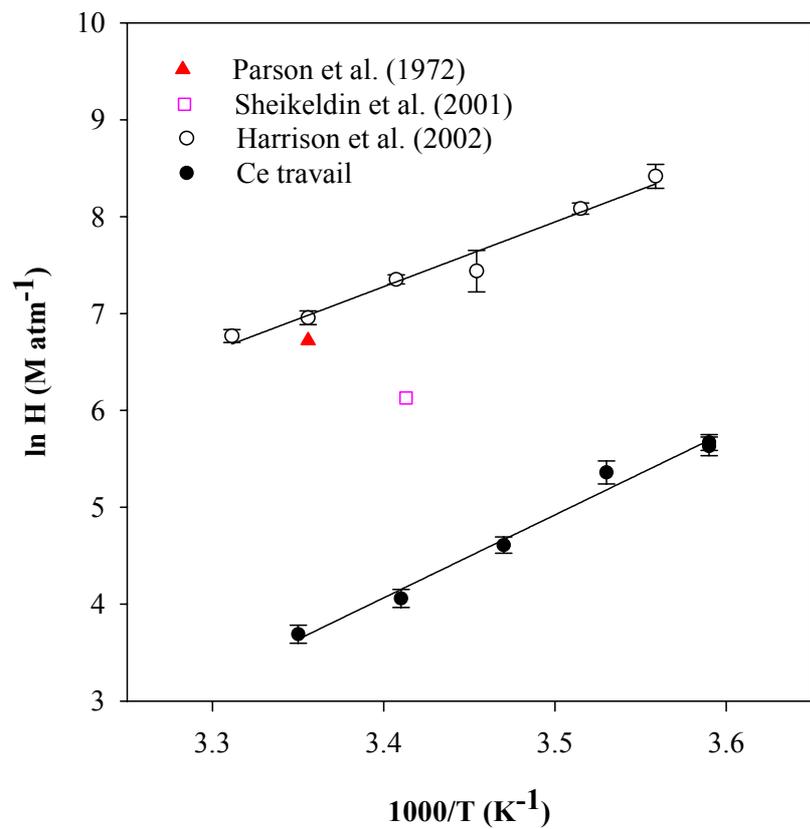
Les constantes de Henry du phénol, et des isomères du crésol ont été mesurées en fonction de la température entre 278 et 298 K en collaboration avec le CP2A de Lille (F. Louis). Alors que des compilations de constantes de Henry existent pour la majeure partie des composés, une revue détaillée de la littérature révèle des variations substantielles des valeurs de H pour le phénol et les crésols (voir tableau III). Dans la plupart des cas, les valeurs recommandées présentées dans la littérature n'ont pas été déterminées expérimentalement mais proviennent de calculs estimatifs utilisant la tension de vapeur et la solubilité ou encore des relations semi-empiriques reliant structure et réactivité. Par ailleurs, les déterminations sont rarement effectuées en fonction de la température. C'est pourquoi il semblait important de mieux définir leur constante de Henry H, qui sont des paramètres importants pour mieux caractériser le devenir de ces polluants dans l'environnement.

Les constantes de Henry des ortho, méta et para-crésols sont représentées sous forme d'Arrhénius sur la figure 5. Nous pouvons constater que les droites sont plus ou moins parallèles ce qui signifie que ces composés ont approximativement la même dépendance en température et donc la même enthalpie de solvatation (voir équation (4)).

Nos déterminations sont en assez bon accord avec la plupart des valeurs reportées dans la littérature comme l'illustre le tableau III. Par contre, la figure 6 met en évidence la dispersion des données obtenues pour l'ortho-crésol. En effet, comme pour le phénol, nos valeurs de H sont très inférieures à celles trouvées par Harrison *et al.* [Harrison et al., 2002] et Parsons *et al.* [Parsons et al., 1971]. Harrison et al. utilisaient la technique de la colonne à bulles pour mesurer H alors que d'après les auteurs eux-mêmes, cette technique ne permet pas d'obtenir l'équilibre en sortie de réacteur et qu'il faut corriger les données selon la méthode proposée par Mackay et al. [Mackay et al., 1979].



**Figure 5 :**  $\ln H$  en fonction de  $1000/T$  pour l'ortho, méta et para-crésols (Ce travail).



**Figure 6 :**  $\ln H$  en fonction de  $1000/T$  pour l'ortho-crésol et comparaison avec les données de la littérature.

**Tableau III** : valeurs de H pour le phénol, l'ortho, méta et para-crésols ainsi que leurs dépendances en température. Comparaison avec résultats expérimentaux <sup>c</sup> de la littérature.

<b>T</b> <b>(K)</b>	<b>H</b> <b>(M.atm<sup>-1</sup>)</b>	<b>d ln H / d(1/T)</b> <b>(K)</b>	<b>Domaine</b> <b>De T</b>	<b>Référence</b>
<b>phénol</b>				
278	9207	-	-	[Lüttke and Levsen, 1997a]
283	770	-	-	[Werner et al., 1987]
293	2800	7300	<sup>b</sup>	[USEPA, 1982]
293	1860	-	-	[Sheikheldin et al., 2001]
298	2900	6800	<sup>b</sup>	[Parsons et al., 1971]
298	> 422	-	-	[Altschuh et al., 1999]
298	3170 ± 316	5850	284 - 302	[Harrison et al., 2002]
298	627 ± 57	8500 ± 900	278 – 298	Ce travail
<b>o-crésol</b>				
293	459	-	-	[Sheikheldin et al., 2001]
298	830	7300	<sup>b</sup>	[Parsons et al., 1971]
298	1050 ± 75	6680	281 – 302	[Harrison et al., 2002]
298	433 ± 52	8500 ± 850	278 – 298	Ce travail
<b>m-crésol</b>				
293	1400	-	-	[Yaws and Yang, 1992]
298	630	7700	<sup>b</sup>	[Janini and Quaddora, 1986]
298	791 ± 90	9000 ± 500	278 – 298	Ce travail
<b>p-crésol</b>				
298	1000	-	-	[Ganey and Senum, 1984]
298	1300	7200	<sup>b</sup>	[Parsons et al., 1971]
293	2500	-	-	[Yaws and Yang, 1992]
298	1101 ± 172	9600 ± 1100	278 - 298	Ce travail

<sup>a</sup> température non spécifiée et supposée égale à 298 K; <sup>b</sup> domaine de température non mentionné. <sup>c</sup> les valeurs calculées ou estimées n'ont pas été reportées dans ce tableau.

#### IV- Devenir atmosphérique

Dans l'atmosphère, les composés organiques peuvent donc réagir en phase gazeuse ou encore être incorporés en phase aqueuse où ils peuvent réagir également. De manière générale, la réaction avec les radicaux OH est le principal puits des COV en phases gazeuse et aqueuse mais la photolyse peut être prépondérante comme dans le cas des composés carbonylés (aldéhydes, cétones, etc.). Afin de mesurer l'impact de la chimie multiphasique sur les composés étudiés dans l'atmosphère, les durées de vie ont tout d'abord été calculées en considérant uniquement les réactions en phase gazeuse ( $\tau_{A,gazeuse}$ ) puis en combinant à la fois les réactions de consommation en phases gazeuse et aqueuse ( $\tau_{A,multiphasique}$ ).

La durée de vie d'une espèce A en phase gazeuse prenant en compte sa réaction avec OH et son éventuelle photodissociation, est définie par la relation suivante :

$$\tau_{A,gazeuse} = \frac{[A]_g}{-d[A]_g/dt} \quad (5)$$

soit

$$\tau_{A,gazeuse} = \frac{1}{k_{OH,g}[OH]_g + J_g} \quad (6)$$

où  $k_{OH,g}$  est la constante de vitesse de la réaction de l'espèce A avec les radicaux OH en phase gazeuse,  $[OH]_g$  la concentration des radicaux OH en phase gazeuse et  $J_g$  est la constante de photolyse de l'espèce A en phase gazeuse.

Si on considère maintenant l'atmosphère comme un réacteur multiphasique comme dans un nuage où les phases gazeuse et aqueuse co-existent, alors la durée de vie de l'espèce A devient [Monod et al., soumis]:

$$\tau_{A,multiphasique} = \frac{[A]_g + [A]_{aq}}{-d[A]_g/dt - d[A]_{aq}/dt} \quad (7)$$

Où  $[A]_g$  et  $[A]_{aq}$  sont respectivement les concentrations de l'espèce A en phases gazeuse et aqueuse. En supposant que l'espèce A soit à l'équilibre de Henry, ses fractions en phase aqueuse et gazeuse peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{[A]_{aq}}{[A]_g + [A]_{aq}} = \frac{HRL_{wc}T}{1 + HRL_{wc}T} \quad (8)$$

$$\frac{[A]_g}{[A]_g + [A]_{aq}} = \frac{1}{1 + HRL_{wc}T} \quad (9)$$

Où H est la constante de Henry de l'espèce A ( $M \text{ atm}^{-1}$ ), R la constante des gaz parfaits ( $R = 0.08205 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $L_{wc} = 4.2 \times 10^{-7}$  est le contenu d'eau liquide dans les nuages, T la température (K).

Ainsi l'équation (7) peut s'écrire comme suit :

$$\tau_{A,\text{multiphasique}} = \frac{1 + HRL_{wc}T}{(k_{OH,g}[OH]_g + J_g) + HRL_{wc}T \times (k_{OH,aq}[OH]_{aq} + J_{aq} + \dots)} \quad (10)$$

Où de manière similaire à la phase gazeuse,  $k_{OH,aq}$  est la constante de vitesse de la réaction de l'espèce A avec les radicaux OH en phase aqueuse,  $[OH]_{aq}$  la concentration des radicaux OH en phase aqueuse et  $J_{aq}$  est la constante de photolyse de l'espèce A en phase aqueuse.

Pour estimer l'influence potentielle de la phase aqueuse atmosphérique contenue dans les nuages, sur la dégradation des composés étudiés, nous avons envisagés deux cas distincts:

- Un temps clair exempt de nuages. De ce fait, la chimie a lieu exclusivement en phase gazeuse et la durée de vie  $\tau_{\text{gazeuse}}$  est calculée à partir de l'équation (6). La concentration en radicaux OH en phase gazeuse a été alors estimée à  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ .
- Un temps particulièrement nuageux. Dès lors, les deux phases gazeuse et aqueuse co-existent et l'équation (10) doit être utilisée pour calculer la durée de vie dans l'atmosphère  $\tau_{\text{multiphasique}}$ . Les concentrations en radicaux OH sont estimées à  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  en phase gazeuse et à  $1 \times 10^{-13} \text{ M}$  en phase aqueuse.

#### IV-1- Les dérivés phénoliques

Les constantes de Henry (ce travail) et les constantes de vitesse des réactions de OH avec le phénol ou les crésols (voir tableau IV), ont été utilisées pour estimer les durées de vie dans les deux scénarios précédemment cités. Ce calcul a été effectué à 283 K car c'est la température moyenne d'un nuage de la basse troposphère.

Dans ce calcul et dans la mesure où les constantes de vitesse des réactions de OH avec le phénol ou les crésols, en phases gazeuse et aqueuse, n'ont pas été mesurées à 283 K mais à 298 K, nous avons supposé que les constantes de vitesse variaient assez peu entre 283 et 298

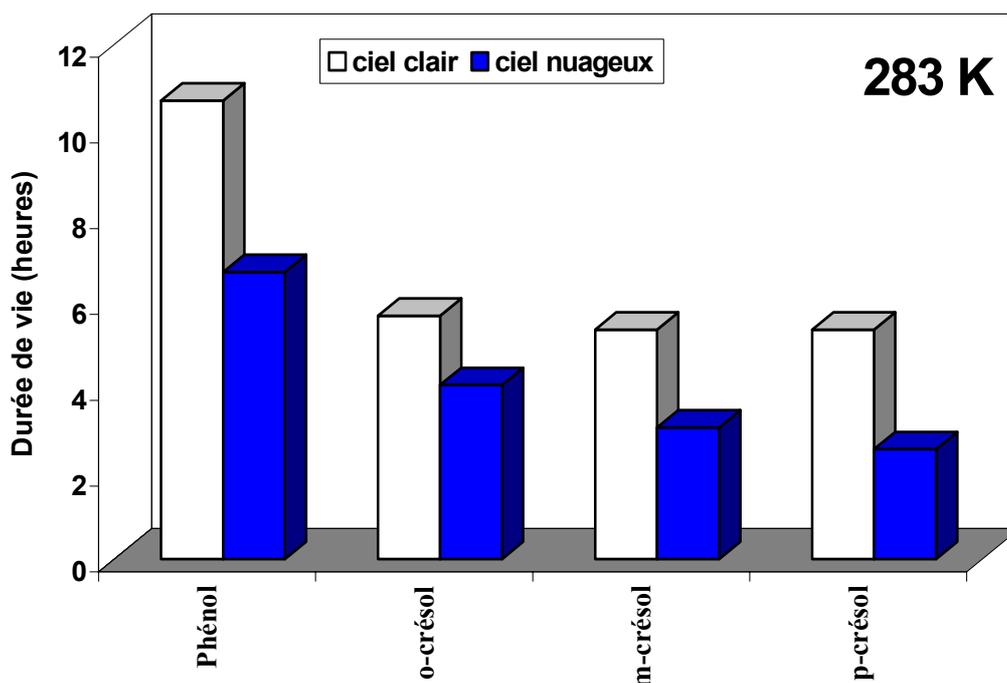
K comme cela a été observé pour de nombreux composés. Par ailleurs, la constante de vitesse en phase aqueuse de la réaction du *m*-crésol avec OH n'étant pas disponible, nous l'avons considéré comme égale à celle des autres isomères du crésol, soit  $1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Notons que si on peut admettre que les constantes de vitesse des réactions de OH avec les COV varient assez peu entre 283 et 298 K, il en est différemment pour la constante de Henry qui augmente typiquement d'un facteur 2 à 4 quand la température diminue de 10 °C.

Les valeurs des durées de vies ainsi calculées sont reportées dans le tableau IV. La figure 7 montre clairement que la présence de nuages entraîne une diminution conséquente de la durée de vie de ces composés. Par conséquent, il apparaît que les dérivés phénoliques peuvent être éliminés de manière significative par des réactions en phase aqueuse. Toutefois, ces calculs restent approximatifs en raison des incertitudes d'une part sur les constantes de vitesse et les constantes de Henry mais d'autre part sur les concentrations en radicaux OH dans les deux phases. Ils permettent malgré tout d'estimer l'importance relative de chaque processus.

**Tableau IV:** synthèse des données expérimentales concernant les COV oxygénés étudiés et calcul des durées de vie, en tenant compte uniquement de la chimie en phase gazeuse  $\tau_{\text{gazeuse}}$  puis celles du couplage des phases aqueuse et gazeuse  $\tau_{\text{multiphasique}}$ .

Composé	$k_{\text{OH,g}}^{298 \text{ K}}$ <sup>a</sup>	$k_{\text{OH,aq}}^{298 \text{ K}}$ <sup>b</sup>	$H^{298 \text{ K}}$ ( $\text{M atm}^{-1}$ )	$\tau_{\text{gazeuse}}$ (jours)	$\tau_{\text{multiphasique}}$ (jours)
<b>Phénol</b>	$2.6 \times 10^{-11}$ [Semadeni et al., 1995]	$6.7 \times 10^9$ [Field et al., 1982]	627 <sup>c</sup>	0.45	0.28
<b>o-crésol</b>	$4.9 \times 10^{-11}$ [Semadeni et al., 1995]	$1.1 \times 10^{10}$ [Savel'eva et al., 1972]	433 <sup>c</sup>	0.24	0.17
<b>m-crésol</b>	$5.2 \times 10^{-11}$ [Semadeni et al., 1995]	-	791 <sup>c</sup>	0.22	0.13
<b>p-crésol</b>	$5.2 \times 10^{-11}$ [Semadeni et al., 1995]	$1.2 \times 10^{10}$ [Feitelson and Hayon, 1973]	1101 <sup>c</sup>	0.22	0.11

<sup>a</sup> en  $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; <sup>b</sup> en  $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; <sup>c</sup> Ce travail



**Figure 7 :** Durées de vie du phénol et des crésols calculées à 283 K dans le cas des deux scénarios envisagés: ciel clair (réactions uniquement en phase gazeuse) et ciel nuageux (réactions compétitives en phases gazeuse et aqueuse).

#### IV-2- Les pesticides

De manière similaire aux dérivés phénoliques, il est possible d'estimer les durées de vie des pesticides dans les deux scénarios mentionnés précédemment.

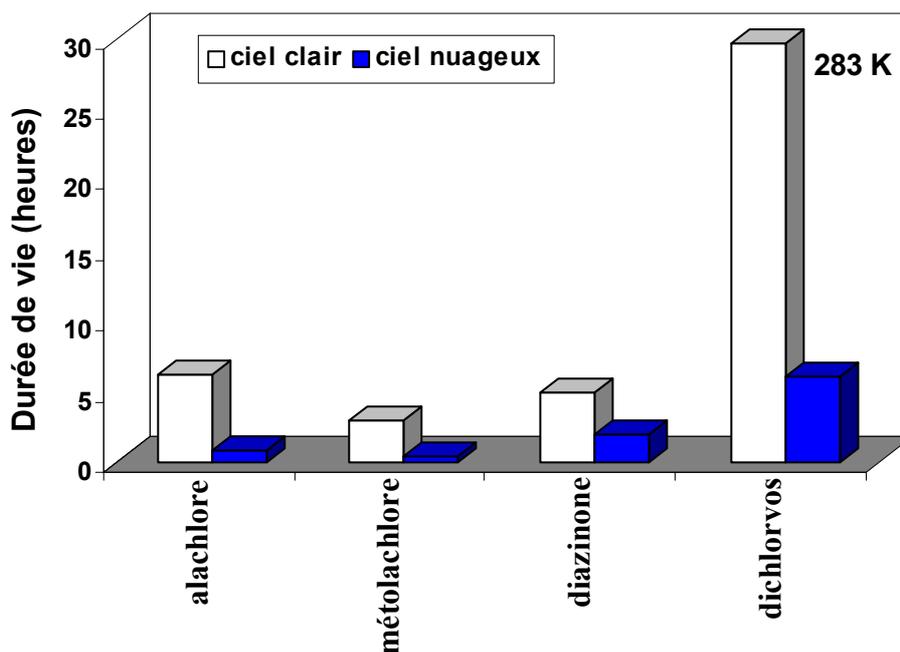
Les constantes de vitesses des réactions des pesticides avec les radicaux OH en phases gazeuse ou aqueuse ne sont pas connues. En ce qui concerne la phase gazeuse, elles peuvent être seulement estimées à l'aide de méthode prédictive semi-empirique [Kwok and Atkinson, 1995]. Ainsi, les constantes de vitesses de OH avec les pesticides étudiés sont les suivantes (en  $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):  $9.4 \times 10^{-12}$  (dichlorvos);  $4.5 \times 10^{-11}$  (alachlore),  $5.6 \times 10^{-11}$  (diazinone);  $9.7 \times 10^{-11}$  (métolachlore). En phase aqueuse, seule la constante de vitesse de l'alachlore avec le radical OH est disponible dans la littérature ( $k_{\text{OH, aq}} = 6.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Comme en phase aqueuse, il n'existe pas de méthodes d'estimation des constantes de vitesse, ces dernières ont été estimées à partir de celles en phase gazeuse. En effet, Monod et al. (2004) ont montré qu'il y avait une corrélation entre les constantes de vitesses des réactions OH + COV en phase gazeuse avec celles mesurées en phase aqueuse [Monod et al., soumis]:

$$\log(k_{\text{OH, aq}}) = 0.73 \times \log(k_{\text{OH, gaz}}) + 17.4 \quad (11)$$

Les valeurs calculées des constantes de vitesse des réactions de OH avec les 3 autres pesticides sont les suivantes (en  $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ):  $1.23 \times 10^{10}$  (métolachlore),  $8.24 \times 10^9$  (diazinone),  $2.24 \times 10^9$  (dichlorvos).

Avec ces estimations de  $k_{\text{OH, g}}$  et  $k_{\text{OH, aq}}$  et les valeurs de H déterminées dans ce travail, les durées de vie en phase gazeuse  $\tau_{\text{gazeuse}}$  sont les suivantes (en heures) : 29.5 (dichlorvos); 6.2 (alachlore), 5.0 (diazinon); 2.9 (métolachlore). En présence de nuages, leurs durées de vie  $\tau_{\text{multiphasique}}$  deviennent les suivantes (en heures) : 6.0 (dichlorvos); 0.8 (alachlore), 1.9 (diazinon); 0.4 (métolachlore).

A la lumière de ces résultats, il apparaît clairement d'une part que les durées de vie de ces composés dans l'atmosphère sont relativement courtes quelque soit le scénario considéré, et d'autre part que les durées de vie sont très largement réduites en présence de nuages (voir figure 8). Même si les conclusions doivent être très largement tempérées au vu des approximations faites ci-dessus, il semble évident que ces pesticides peuvent être largement dégradés en phase aqueuse, surtout que les durées de vie ainsi calculées sont proches de la durée de vie d'un nuage, qui est typiquement de l'ordre de 2 à 3 heures. Ainsi, il apparaît désormais important d'identifier les produits d'oxydation de ces espèces en phase aqueuse et de déterminer les mécanismes d'oxydation associés, afin de mieux évaluer leur impact environnemental.



**Figure 8** : Durées de vie des pesticides calculées à 283 K dans le cas des deux scénarios envisagés: ciel clair (réactions uniquement en phase gazeuse) et ciel nuageux (réactions compétitives en phases gazeuse et aqueuse).

## **V. Conclusion**

L'intégralité du projet a été menée avec succès. Le dispositif expérimental permettant d'effectuer une mesure directe de la constante de Henry, a été validé par l'étude de l'acétone dont les résultats ont été comparés avec la littérature existante. Cette étude a été suivie par la mesure de constantes de Henry en fonction de la température pour 4 pesticides et 4 dérivés phénoliques.

Nos données sont les premières déterminations en fonction de la température en ce qui concerne les pesticides étudiés et de manière générale améliorent considérablement la précision des données à température ambiante. Les durées de vie, calculées à partir de nos valeurs de  $H$  à 283 K et des constantes de vitesses disponibles dans la littérature ou estimées à partir de relations semi-empiriques, montrent que la présence d'une phase aqueuse atmosphérique réduit notablement les durées de vie des pesticides et dans une moindre mesure celles des composés phénoliques.

Ce travail a fait l'objet de 3 publications de rang A. Une partie a été récemment publiée en janvier 2003 dans "*Atmospheric Environment*" [Gautier et al., 2003] tandis que deux autres

publications ont été soumises dans "*Chemosphere*" en septembre 2003 et dans "*Atmospheric Environment*" en décembre 2003.

## **VI. Bibliographie**

- Allen, S.K. and Allen, C.W., 1997. Phenol concentrations in air and rain water samples collected near a wood preserving facility. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 59, 702-707.
- Altschuh, J., Brüggemann, R., Santl, H., Eichinger, G. and Piringer, O.G., 1999. Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: experimental determination and comparison of estimation methods. *Chemosphere* 39, 1871-1887.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J. and Carter, W.P.L., 1989. Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene. *Int. J. Chem. Kinet.* 21, 801-827.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.U., Seiber, J.N. and De Voogt, P., 1999. Transformation of pesticides in the atmosphere : a state of the art. *Water, Air and Soil Pollution* 115, 219-243.
- Belloli, R., Barletta, B., Bolzacchini, E., Meinardi, S., Orlandi, M. and Rindone, B., 1999. Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatography A* 846, 277-281.
- Benkelberg, H.J., Hamm, S. and Warneck, P., 1995. Henry's Law Coefficients for Aqueous-Solutions of Acetone, Acetaldehyde and Acetonitrile, Equilibrium-Constants for the Addition-Compounds of Acetone and Acetaldehyde with Bisulfite. *J. atmos. Chem.* 20(1), 17-34.
- Berndt, T. and Böge, O., 2001. Gas-phase reaction of OH radicals with benzene: products and mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 4946-4959.
- Berndt, T., Böge, O. and Herrmann, H., 1999. On the formation of benzene oxide/oxepin in the gas-phase reaction of OH radicals with benzene. *Chem. Phys. Lett.* 314, 435-442.
- Betterton, E.A., 1991. The partitioning of ketones between the gas and aqueous phase. *Atmos. Environ.* 25A(8), 1473-1477.
- Bjergbakke, E., Sillesen, A. and Pagsberg, P., 1996. UV spectrum and kinetics of hydroxycyclohexadienyl radicals. *J. Phys. Chem.* 100, 5729-5736.
- Burnett, M.G., 1963. Determination of partition coefficients at infinite dilution by the gas chromatographic analysis of the vapor above dilute solutions. *Anal. Chem.* 35, 1567-1570.
- Buttery, R.G., Ling, J.L. and Guadagni, D.G., 1969. Volatilities of aldehydes, ketones, and esters in dilute water solutions. *J. Agric. Food Chem.* 17, 385-389.
- Feitelson, J. and Hayon, E., 1973. Electron ejection and electron capture by phenolic compounds. *J. Phys. Chem.* 77, 10-15.
- Fendinger, N.J. and Glotfelty, D.E., 1988. A laboratory method for the experimental determination of air/water Henry's law constants for several pesticides. *Envir. Sci. Technol.* 22, 1289-1293.
- Fendinger, N.J., Glotfelty, D.E. and Freeman, H.P., 1989. Comparison of two experimental techniques for determining air/water Henry's law constants. *Envir. Sci. Technol.* 23, 1528-1531.

- Field, R.J., Raghavan, N.V. and Brummer, J.G., 1982. A pulse radiolysis investigation of the reactions of BrO<sub>2</sub> with Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, Mn(II), phenoxide ion and phenol. *J. Phys. Chem.* 86, 2443-2449.
- Ganey, J.S. and Senum, G.I., 1984. Gas-Liquid Chemistry of Natural Waters. In: e. In L. Newman (Editor), TIC-4500, UC-11, BNL 51757 Brookhaven National Laboratory, pp. 5-1-5-7.
- Gautier, C., Le Calvé, S. and Mirabel, P., 2003. Henry's law constants measurements of alachlor and dichlorvos between 283 and 298 K. *Atmos. Environ.* 37, 2347-2353.
- Grosjean, D., 1991. Atmospheric fate of toxic aromatic compounds. *Sci. Total Environ.* 100, 367-414.
- Harrison, M.A.J., Cape, J.N. and Heal, M.R., 2002. Experimentally determined Henry's Law coefficients of phenol, 2-methylphenol and 2-nitrophenol in the temperature range 281-302 K. *Atmos. Environ.* 36(11), 1843-1851.
- Hartley, G.S. and HGraham-Bryce, I.J., 1980. *Physical Principles of Pesticide Behaviour*, New York.
- Hoff, J.T., Mackay, D., Gillham, R. and Shiu, W.Y., 1993. Partitioning of organic chemicals at the air-water interface in environmental systems. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2174-2180.
- Janini, G.M. and Quaddora, L.A., 1986. Determination of activity coefficients of oxygenated hydrocarbons by liquid-liquid chromatography. *J. Liq. Chromato.* 9, 39-53.
- Kawamura, K. and Kaplan, I.R., 1983. Organic compounds in the rain water of Los Angeles. *Environ Sci. Technol.* 17, 497-501.
- Klotz, B., Sörensen, S., Barnes, I., Becker, K.H., Etzkorn, T., Volkammer, R., Platt, U., Wirtz, K. and Martin-Reviejo, M., 1998. Atmospheric oxidation of toluene in a large-volume outdoor photoreactor: In situ Determination of ring-retaining products yields. *J. Phys. Chem. A* 102, 10289-10299.
- Kwok, E.S.C. and Atkinson, R., 1995. *Atmos. Environ.* 29, 1685.
- Leuenberger, C., Ligocki, M.P. and Pankow, J.F., 1985. Trace organic compounds in rain: 4. Identities, concentrations, scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain. *Environ Sci. Technol.* 19, 1053-1058.
- Levsen, K., Behnert, S., Priess, B., Svoboda, M., Winkeler, H.D. and Zietlow, J., 1990. Organic compounds in precipitation. *Chemosphere* 21, 1037-1061.
- Lüttke, J. and Levsen, K., 1997a. Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds. *Atmos. Environ.* 31, 2649-2655.
- Lüttke, J. and Levsen, K., 1997b. Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds. *Atmos. Environ.* 31, 2649-2655.
- Lüttke, J., Levsen, K., Acker, K., Wieprecht, W. and Möller, D., 1999. Phenols and nitrated phenols in clouds at Mount Brocken. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 74, 69-89.
- Lüttke, J., Scheer, V., Levsen, K., Wunsch, G., Cape, J.N., Hargreaves, K.J., Storenton-West, R.L., Acker, K., Wieprecht, W. and Jones, B., 1997. Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of clouds. *Atmos. Environ.* 31, 2637-2648.
- Mackay, D., 1991. *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach*. Lewis Publishers, Chelsea, MI.

- Mackay, D., Shiu, W.Y. and Sutherland, R.P., 1979. Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants. *Env. Sci. Technol.* 13, 333-337.
- Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D. and Wortham, H., soumis. Kinetics of OH-initiated oxidation of some oxygenated organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions – 1 – New results. *Atmos Environ.*
- Morville, S., Scheyer, A., Mirabel, P. and Millet, M., 2001. Analysis of phenols and nitrophenols in rain and fog collected in an urban area (Strasbourg, France), A Changing Atmosphere. 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Torino, Italy.
- Parsons, G.H., Rochester, C.H. and Wood, C.E.C., 1971. Effect of 4-substitution on the thermodynamics of hydration of phenol and phenoxide anion. *Journal of the Chemical Society B*, 533–536.
- Rice, C.P., Chernyak, S.M. and Mc Connell, L.L., 1997. Henry's Law Constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. *J. Agric. Food Chemistry* 45, 2291-2298.
- Richartz, H., Reischl, A., Trautner, F. and Hutzinger, O., 1990. Nitrated phenols in fog. *Atmos. Environ.* 24, 3067-3071.
- Savel'eva, O.S., Shevchuk, L.G. and Vysotskaya, N.A., 1972. Reactions of substituted phenols with hydroxyl radicals and their dissociated form O-. *J. Org. Chem. USSR* 8, 283-286.
- Semadeni, M., Stocker, D.W. and Kerr, J.A., 1995. The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *Int. J. Chem. Kinet.* 27, 287-304.
- Sheikheldin, S.Y., Cardwell, T.J., Cattrall, R.W., De Castro, M.D.L. and Kolev, S.D., 2001. Determination of Henry's law constants of phenols by pervaporation-flow injection analysis. *Envir. Sci. Technol.* 35, 178–181.
- Shepson, P.B., Mackay, E. and Muthuramu, K., 1996. Henry's Law Constants and Removal Processes for several Atmospheric B-Hydroxy Alkyl Nitrates. *Env. Sci. Technol.* 30, 3618-3623.
- Smith, D.F., Melder, C.D. and Kleindienst, T.E., 1998. Primary product distribution from the reaction of hydroxyl radicals with toluene at ppb NOx mixing ratios. *J. Atmos. Chem.* 30, 209-228.
- Snider, J.R. and Dawson, G.A., 1985. Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: Concentrations in the southwestern United States and Henry's law data. *J. Geophys. Res.* 90D, 3797–3805.
- Strekowski, R.S. and George, C., 2003. Measurement of Henry's Law Constants for Acetone, Methyl Ethyl Ketone, 2,3-Butanedione and Isobutyraldehyde Using a Horizontal Flow Reactor. *JCED* soumis.
- Tremp, J., Mattrel, P., Fingler, S. and Giger, W., 1993. Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants - emissions from automobile exhausts and phase-transfer in the atmosphere. *Water Air Soil Poll.* 68, 113-123.
- USEPA, 1982, Air and steam stripping of toxic pollutants, Cincinnati,
- Vitenberg, A.G., Ioffe, B.V., Dimitrova, Z.S. and Butaeva, I.L., 1975. Determination of gas-liquid partition coefficients by means of gas chromatographic analysis. *J. Chromatogr.* 112, 319b.

- Volkammer, R., Klotz, B., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Washida, N., Becker, K.H. and Platt, U., 2002. OH-initiated oxidation of benzene: I. Phenol formation under atmospheric conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1598-1610.
- Werner, H.P., Cohen, J.M. and Ireland, J.C., 1987, Determination of Henry's Law constants of selected priority pollutants, USEPA Report No. EPA/600/D-87/229,
- Yaws, C.L. and Yang, H.C., 1992. Henry's law constant for compound in water. In: e. In C. L. Yaws (Editor), *Thermodynamic and Physical Property Data*. Gulf Publishing Company, Houston, TX, pp. 181–206.
- Zhou, X. and Mopper, K., 1990. Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; Implications for air-sea exchange. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1864–1869.