

# Photodégradation du chlorotoluron induite par des constituants du sol

Julien Mernier, Cédric Repinçay et Sylvie Néliu



- *Contexte et processus*
- *Méthodes*
- *Effet des photoinducteurs sur la cinétique*
- *Effet des photoinducteurs sur les photoproduits*
- *Conclusions*



ALIMENTATION  
AGRICULTURE  
ENVIRONNEMENT

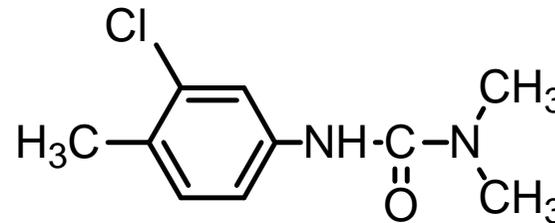


# Contexte et objectifs

## Contexte

- Sols fréquemment contaminés par des pesticides (agriculture, désherbages,...).
- Pesticides potentiellement dégradés par des processus biologiques ou abiotiques, en particulier photochimiques.
- Occurrence et importance des photoprocessus démontrées en eaux naturelles pour les herbicides, par ex. Le chlorotoluron [Nélieu et al., Environ Sci. Technol. 43, 3148-3154 (2009)].

Chlorotoluron  
(CTU)



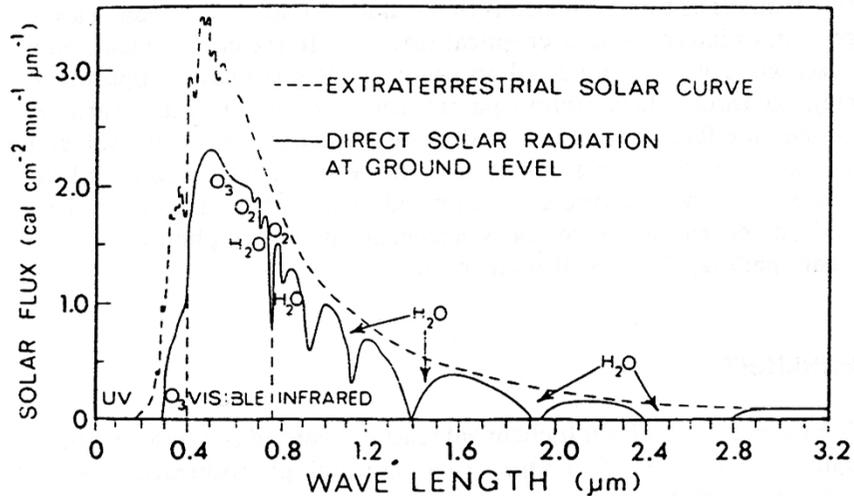
- La phototransformation conduit à des composés présentant une toxicité potentiellement dangereuse pour le milieu aquatique [Nélieu et al., Environ Toxicol. Chem. 29, 2644-2652 (2010)].

## Objectifs

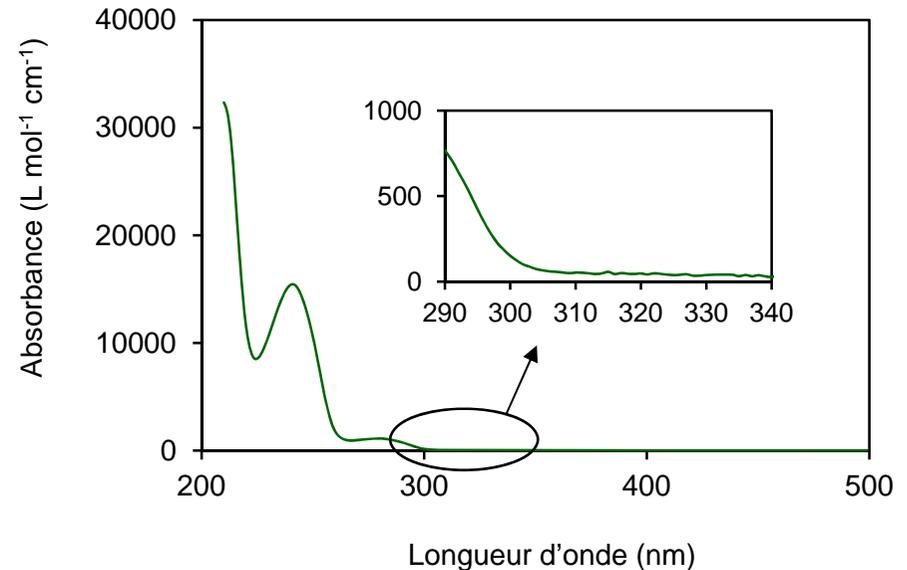
L'étude présentée ici visait à caractériser le photoprocessus en surface de sols, en évaluant l'influence de constituants photoactifs du sol sur les cinétiques et voies de photodégradation.

# Photodégradation en surface des sols

## Spectre solaire



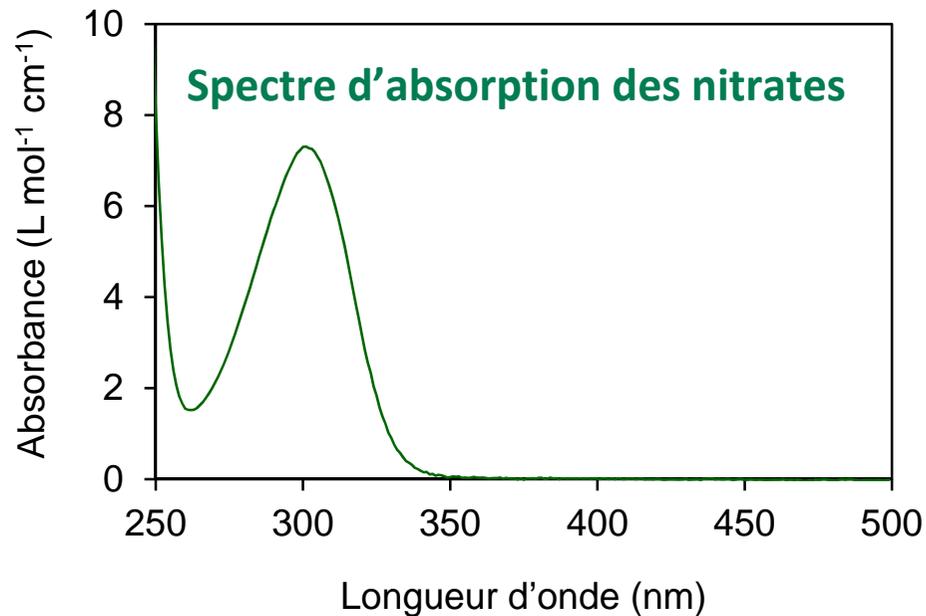
## Spectre d'absorption du chlorotoluron



## Photodégradation

- Lumière solaire :  $\lambda > 290$  nm
- Photolyse directe négligeable pour les phénylurées, car peu/pas d'absorption aux longueurs d'onde naturelles
- Mais de nombreux constituants du sol absorbent dans le spectre solaire, et peuvent être photoinducteurs.

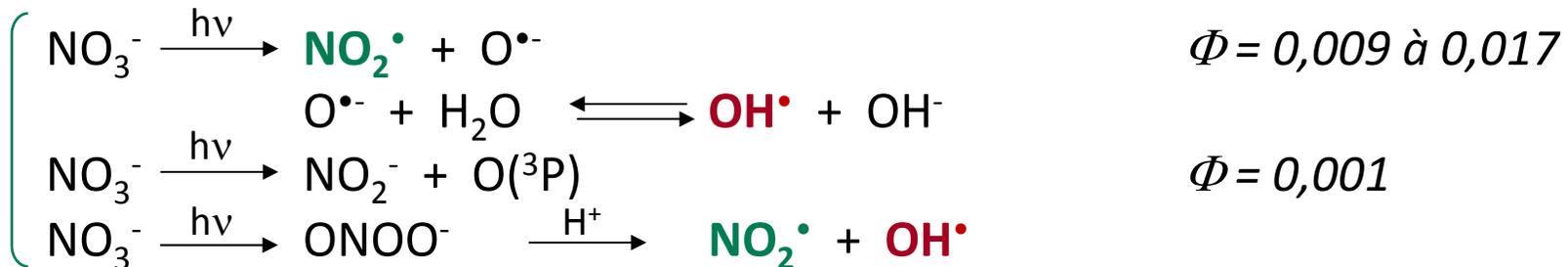
# La photodégradation induite par les nitrates



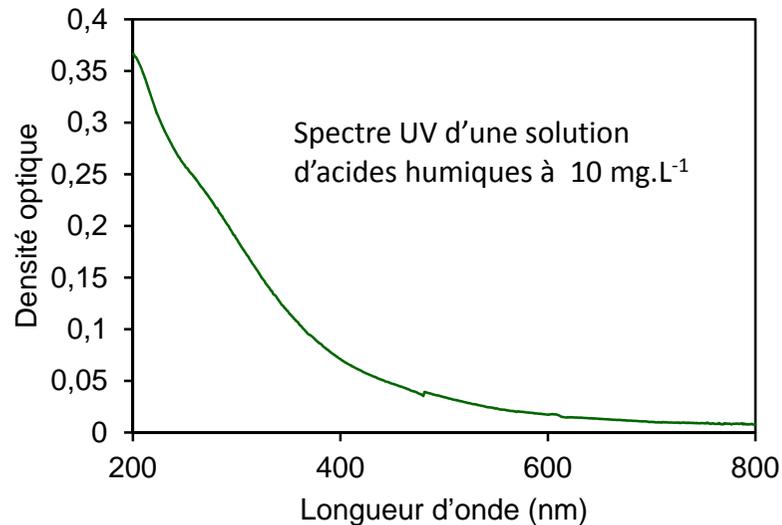
$\lambda_{\max}$  302 nm

[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]  
0.01 à 1 mM en eaux naturelles  
Jusqu'à 10 mM dans l'eau du sol

## Production d'espèces réactives par photolyse de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>



# La photodégradation induite par les acides humiques (HA)



■ HA= substances humiques solubles seulement à pH > 2

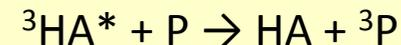
■ Rôles des acides humiques (HA) en photochimie :

**Inhibiteur :** - Effet d'écran (absorption des photons)

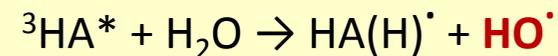
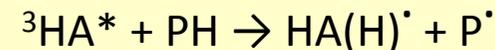
- Compétition vs polluant pour réagir avec les radicaux

**Inducteur :** *via* la conversion de HA à l'état triplet excité  $^3\text{HA}^*$ , puis :

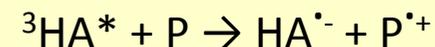
- Transfert d'énergie au polluant P :



- Transfert de proton :



- Transfert d'électron :



# La photodégradation induite par le Fe(III)

➤ Complexes Fe-HA :  $\text{Fe(III)-HA} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe(II)} + \text{HA}^{\cdot+}$   
 → radicaux réactifs (**HO<sup>·</sup>**, ...)

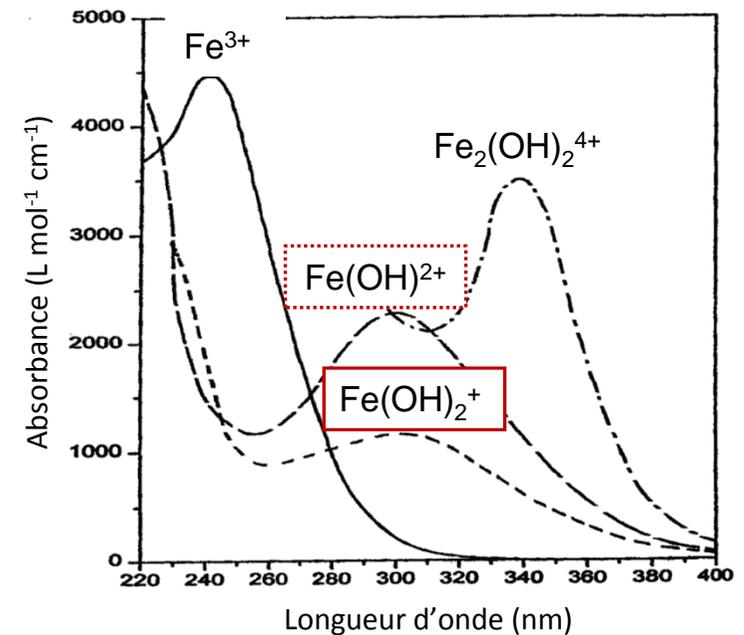
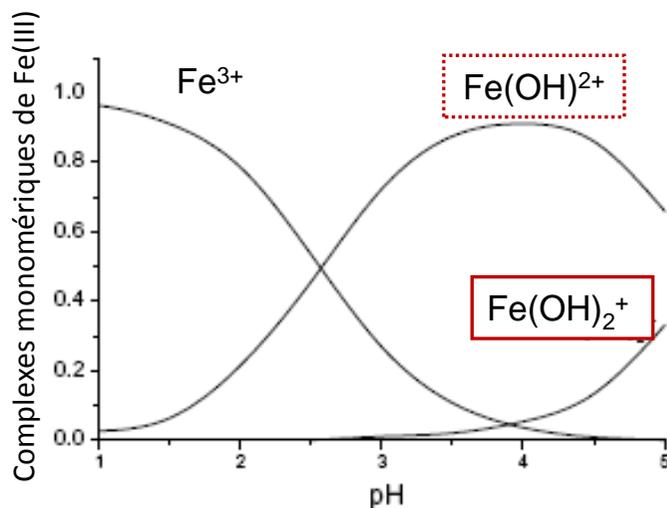
➤ Oxydes/hydroxydes solides

Réactions de dissolution photoréductive avec des composés organiques → **HO<sup>·</sup>**

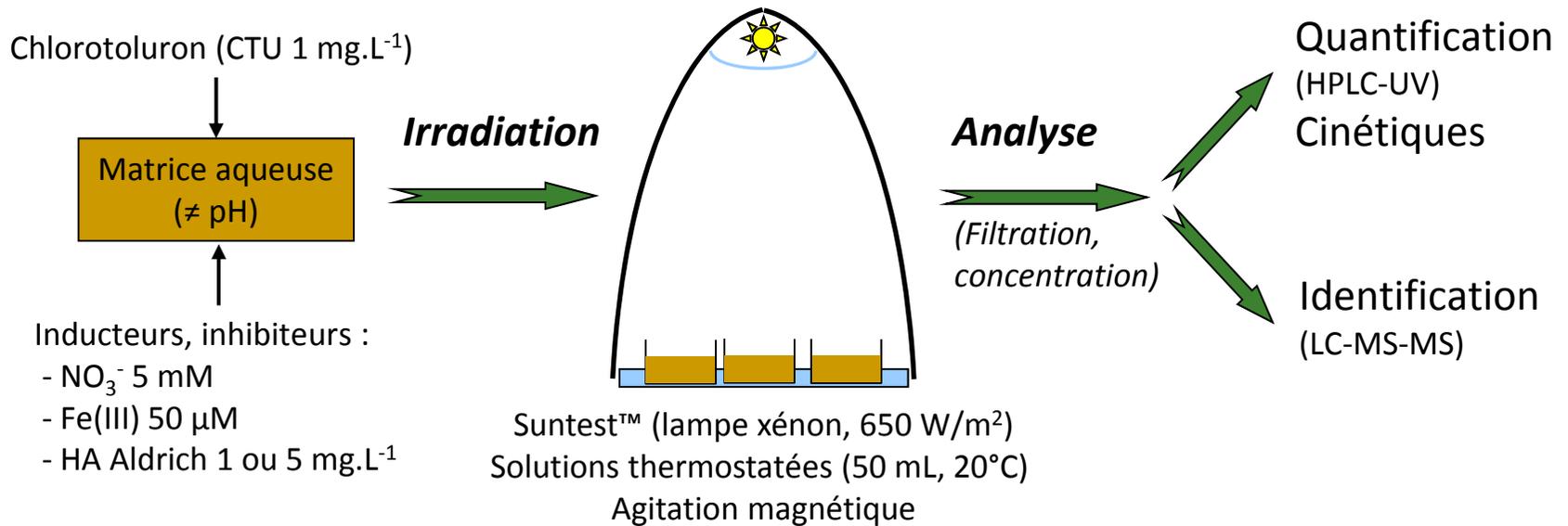
➤ Fe(III) dissous :  $\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe(II)} + \text{HO}^{\cdot} + \text{H}^+$

Photoactifs:

$\text{Fe(OH)}^{2+}$  et  $\text{Fe(OH)}_2^+$  ( $\Phi \sim 0.2$  à 300 nm)

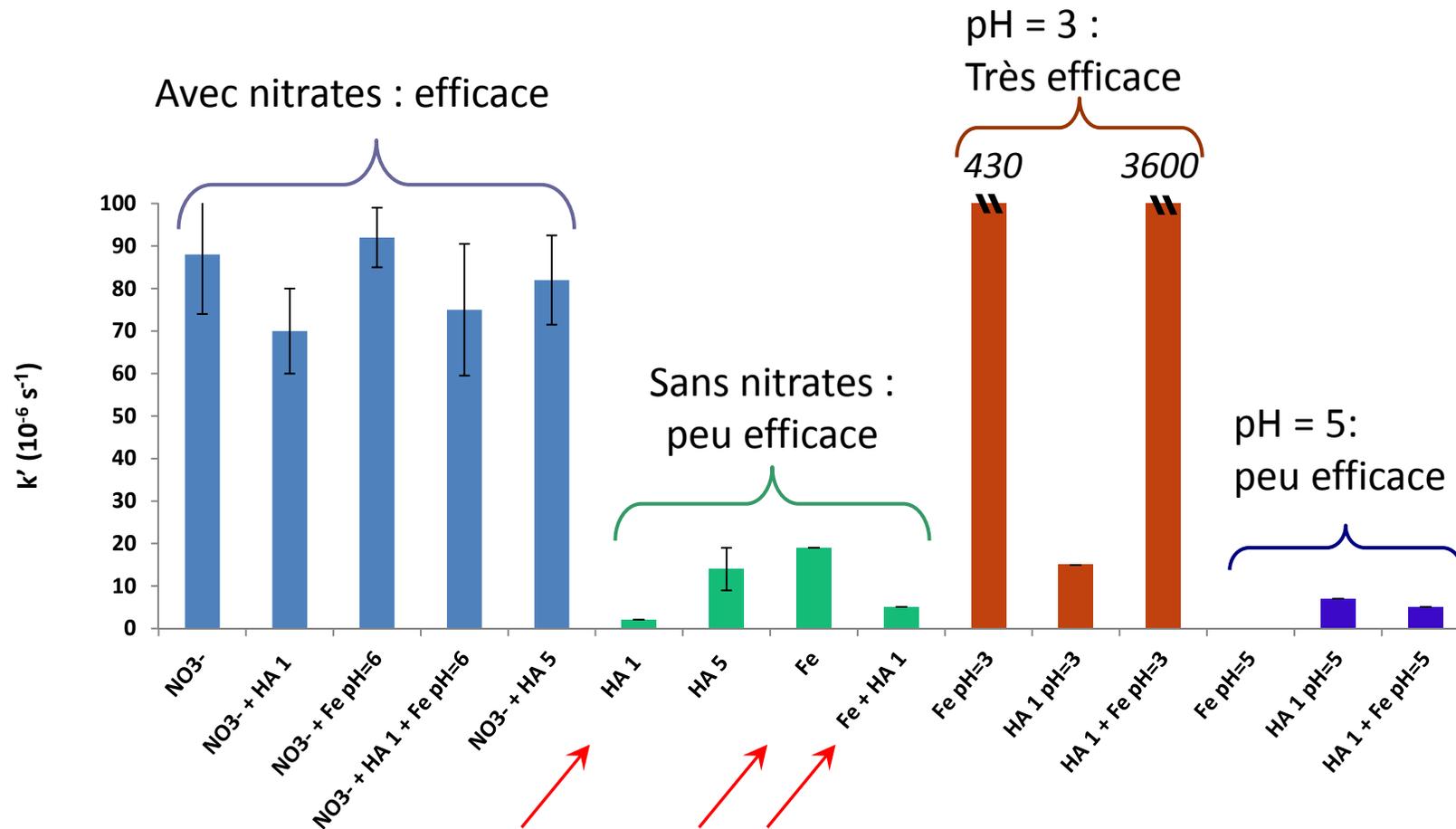


# Matériels et méthodes

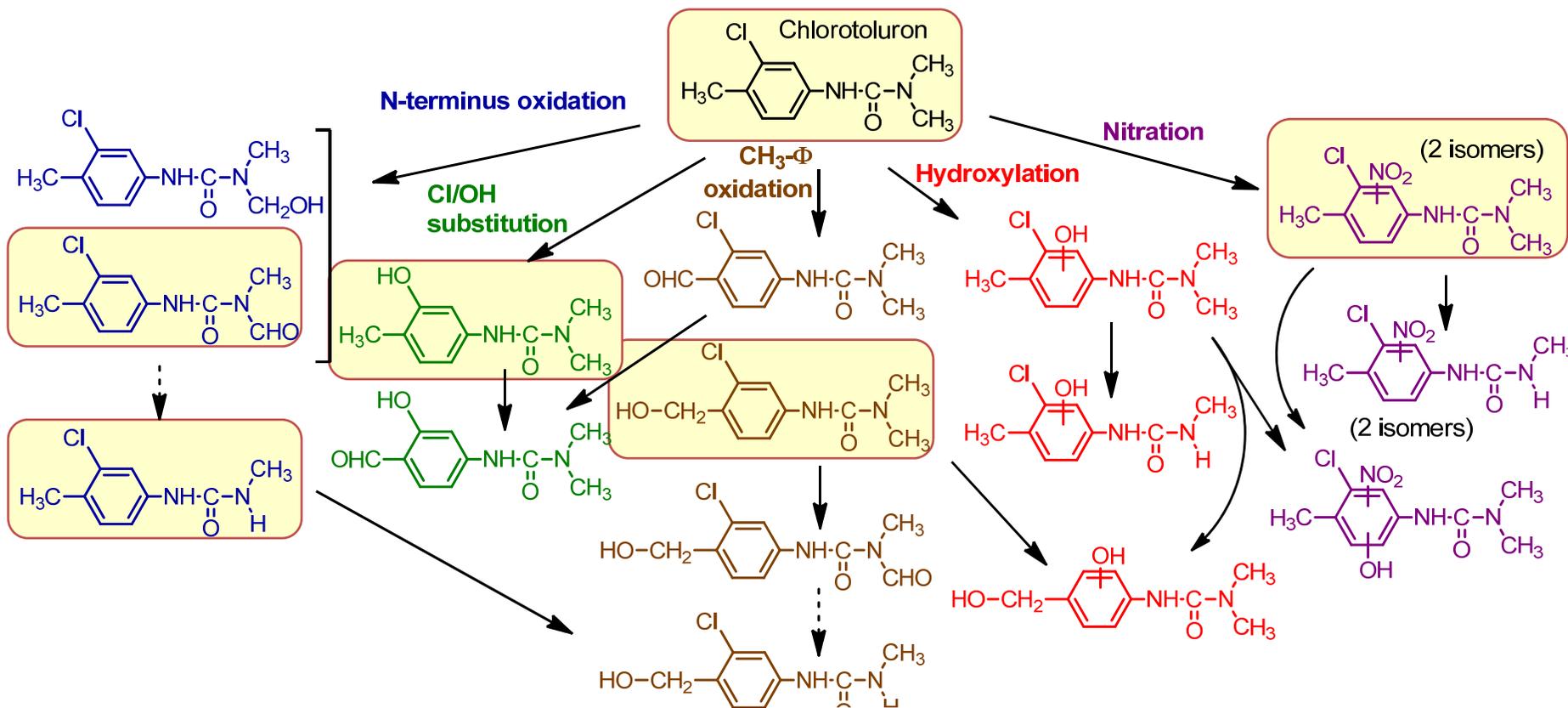


# Effets des photoinducteurs sur la cinétique

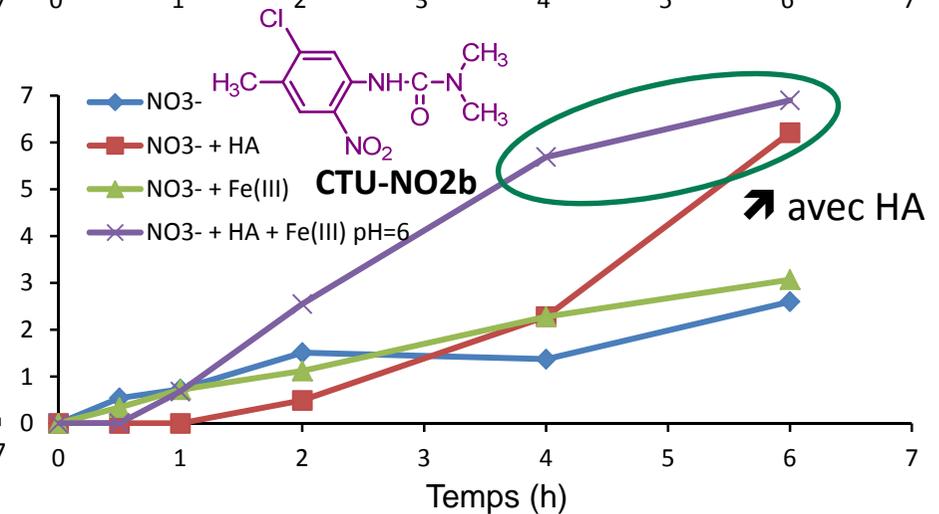
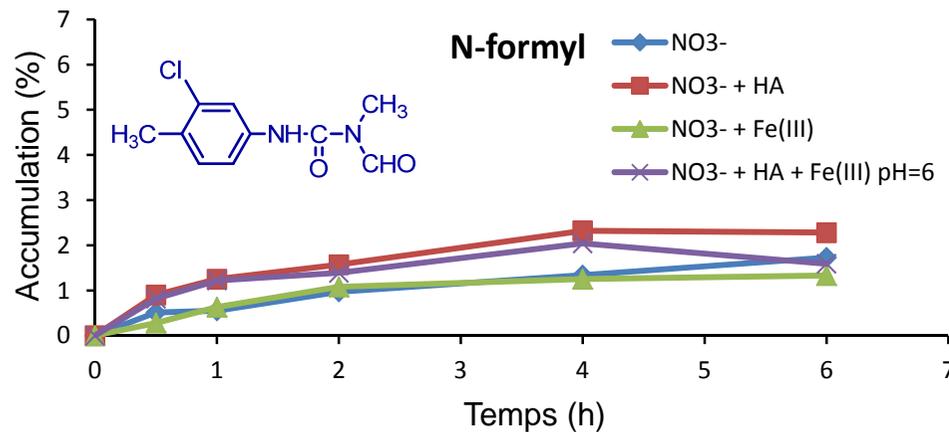
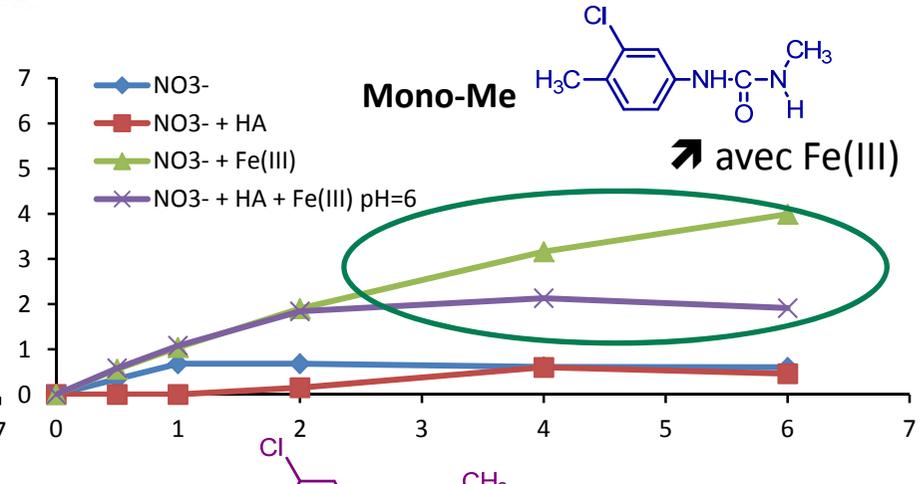
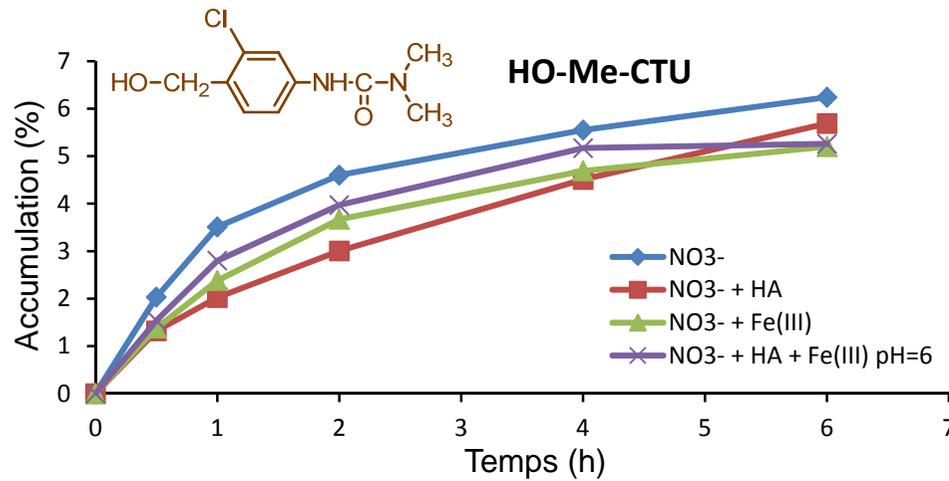
Cinétiques de pseudo-premier ordre  $C = C_0 e^{-k't}$



# Schéma de photodégradation du chlorotoluron (établi avec $\text{NO}_3^-$ )



# Evolution des photoproduits principaux (en présence de $\text{NO}_3^-$ , à pH neutre)

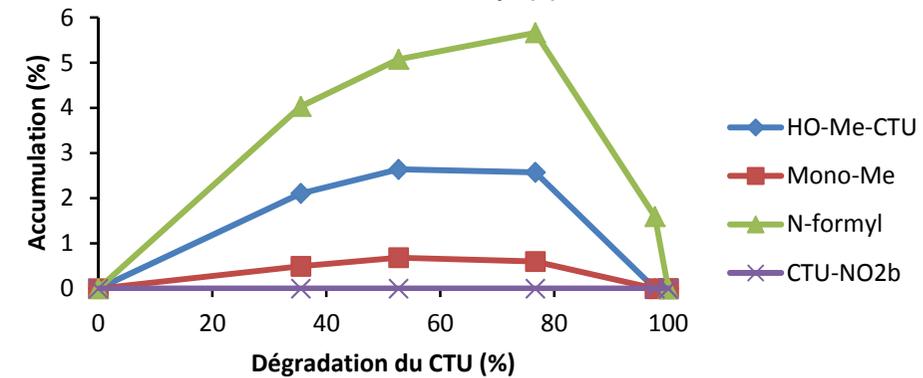
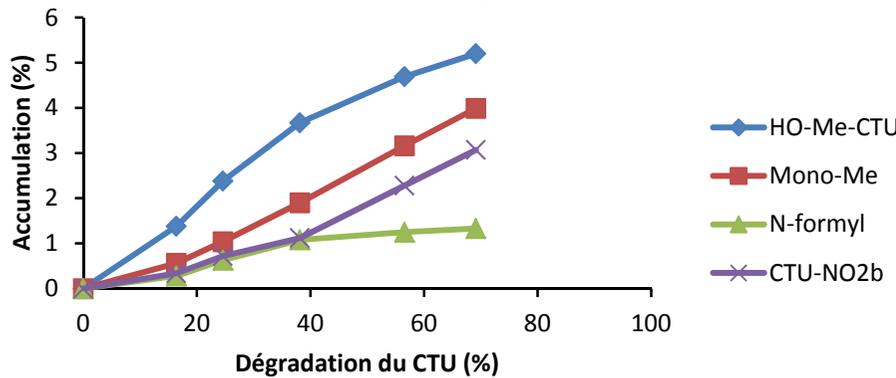
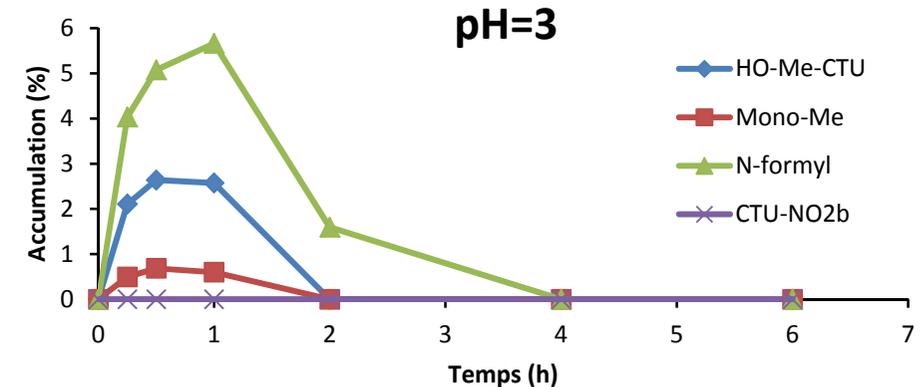
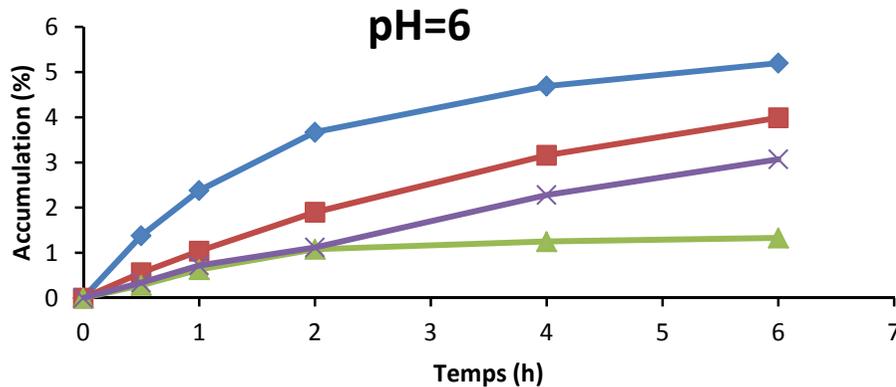
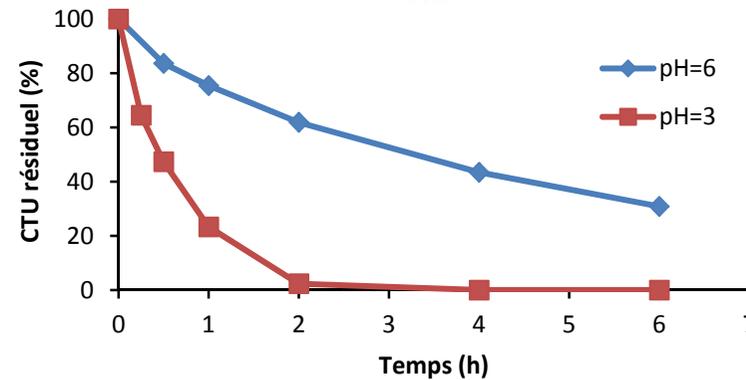


ca pas de différence

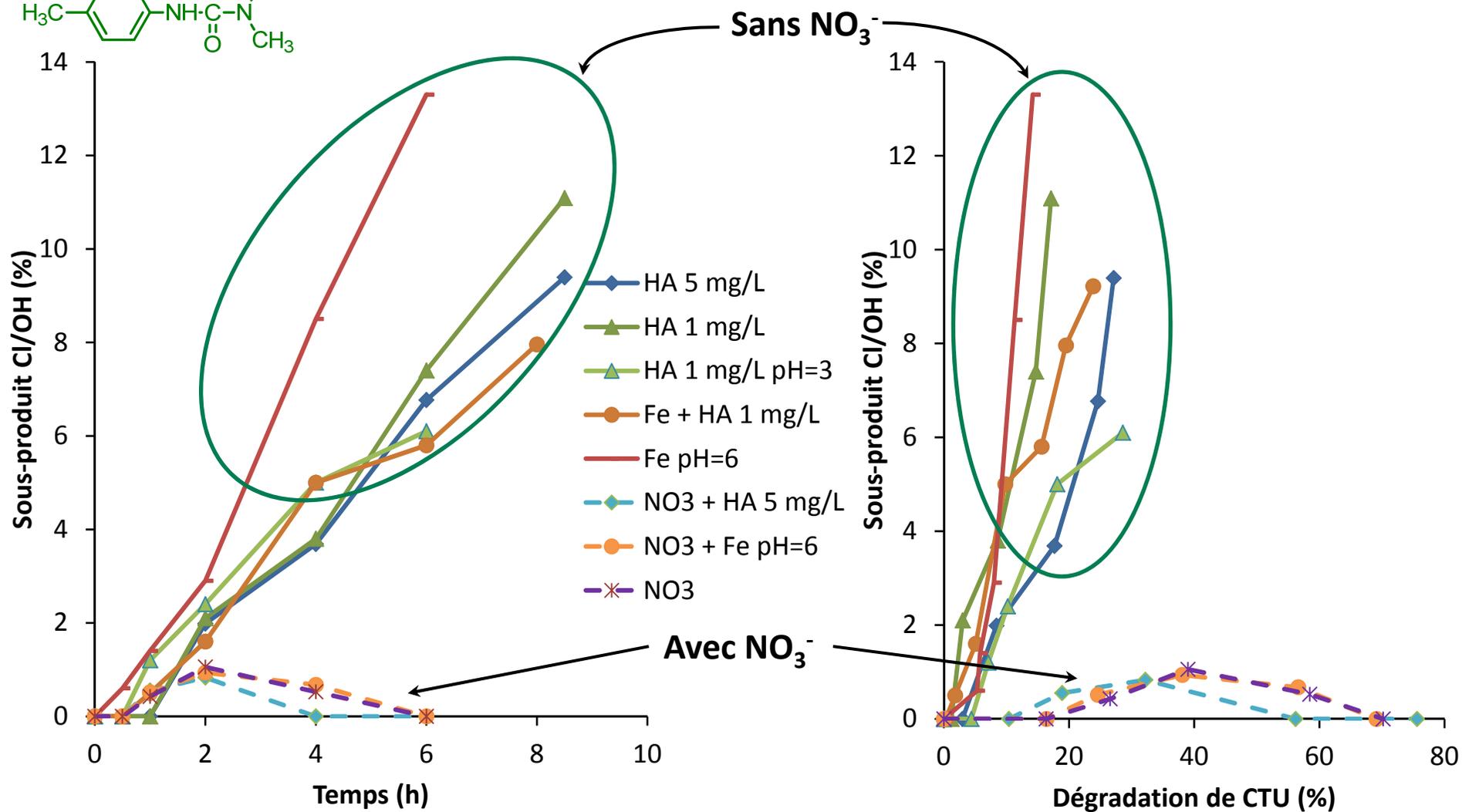
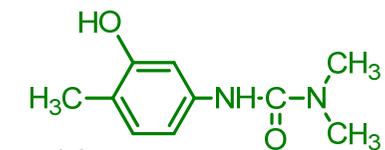
Augmentation de l'accumulation :

- plus de production ?
- moins de dégradation des photoproduits ?

# Effet du pH sur les produits formés par photoinduction [ $\text{NO}_3^- + \text{Fe(III)}$ ]



# Cl/OH-CTU : photoproduit majeur (sans $\text{NO}_3^-$ )



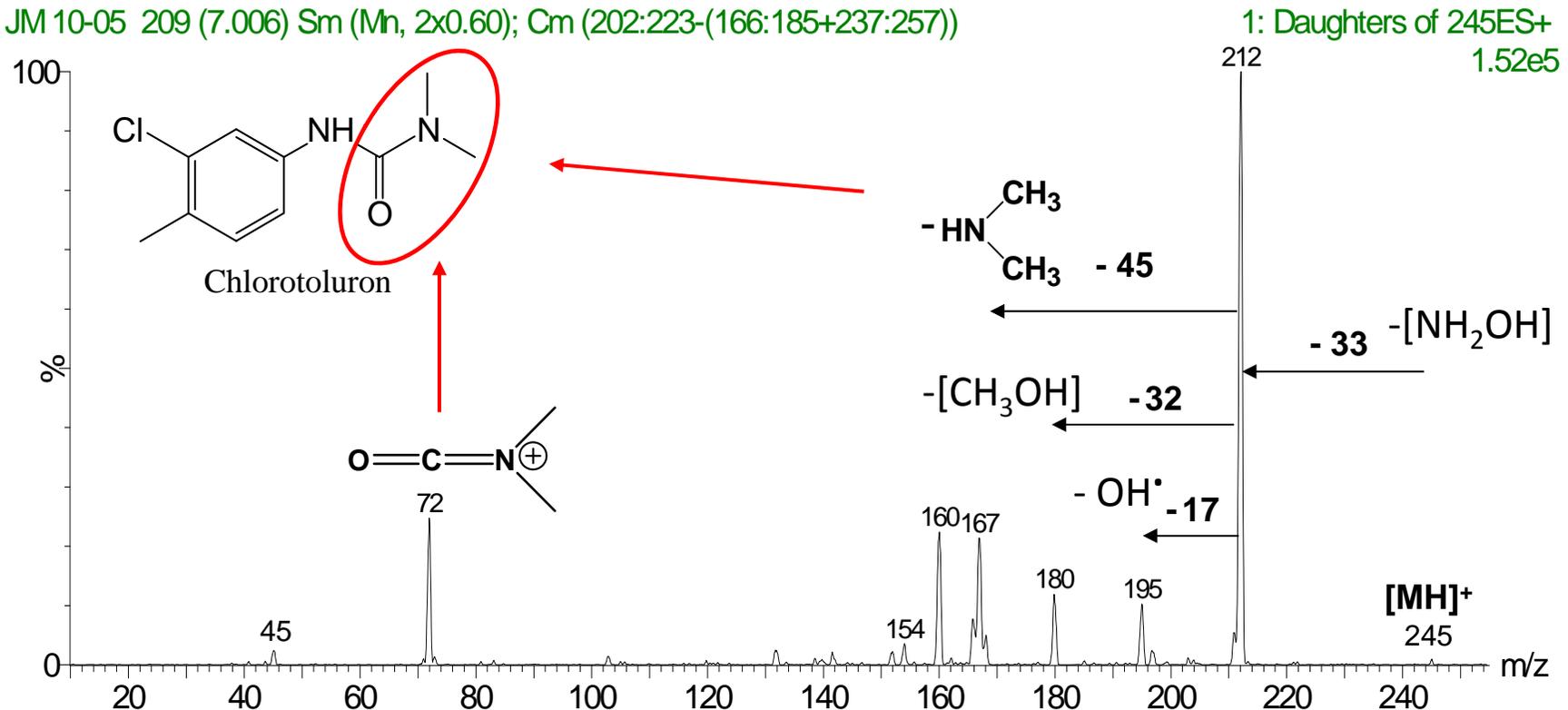
# Identification d'un nouveau photoproduit (acides humiques seuls)

Nouveau photoproduit obtenu quand HA = seuls photoinducteurs présents (max. ~ 2%)

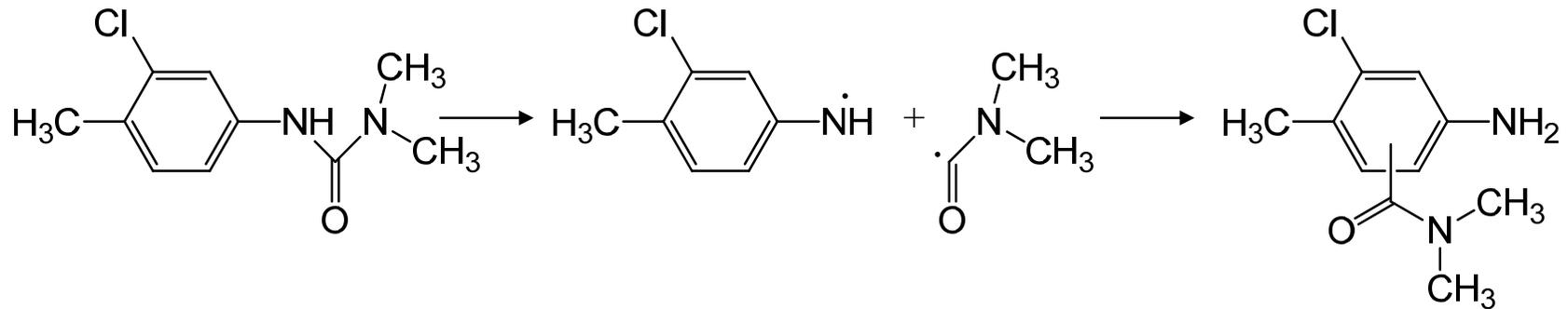
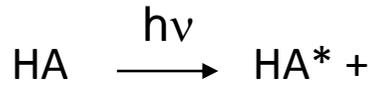
Analyse LC-MS en mode MS :

- Monochloré (comme le CTU)
- Masse moléculaire 244 Da ➡ Différence de 32 Da vs CTU (2 hydroxylations ?)

JM 10-05 209 (7.006) Sm (Mn, 2x0.60); Cm (202:223-(166:185+237:257))

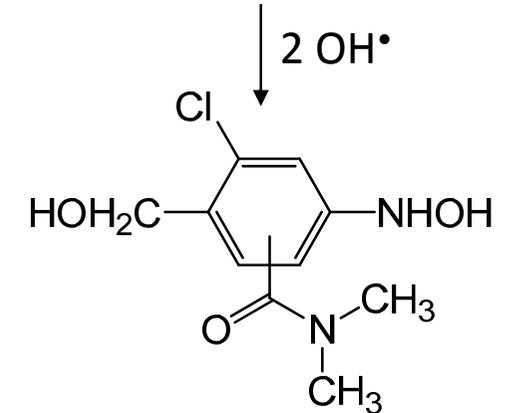


# Mécanisme de photo-isomérisation



Mécanisme « Photo-Fries » en accord avec la littérature :

- transfert d'énergie de HA à une phénylurée  
[Richard et al. (1997) J. Photochem. Photobiol. A]
- photoisomérisation [Aguer et al. (1996) Pest. Sci.]



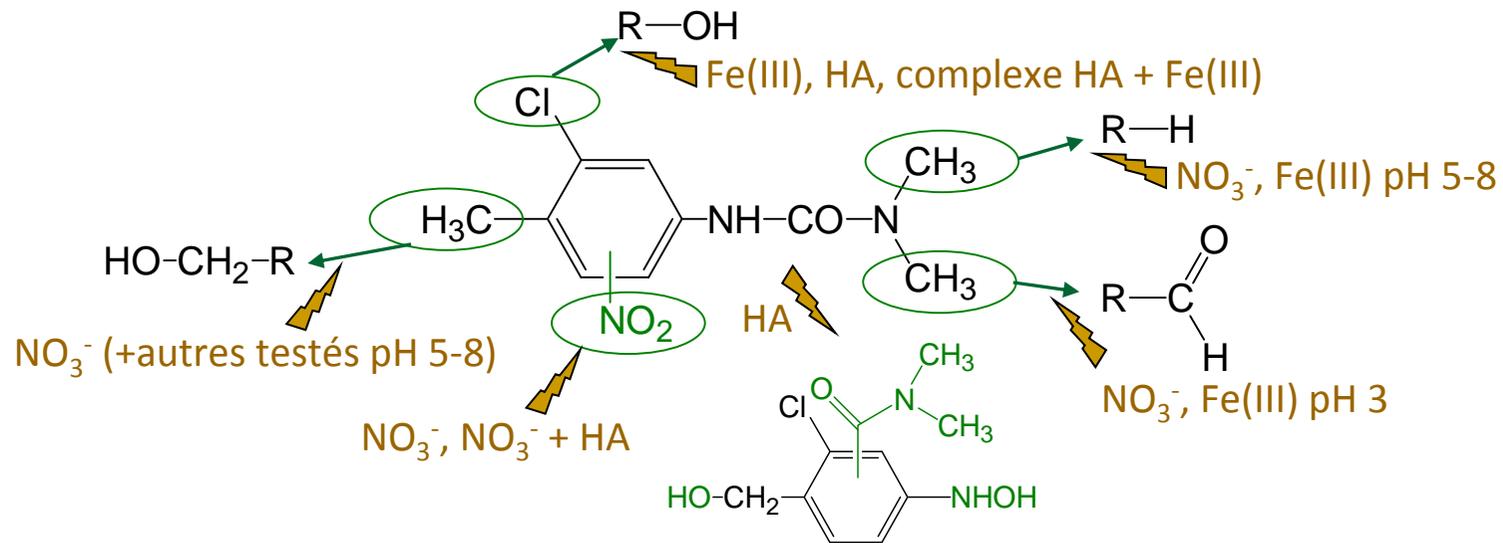
Hypothèse de structure  
du nouveau photoproduit

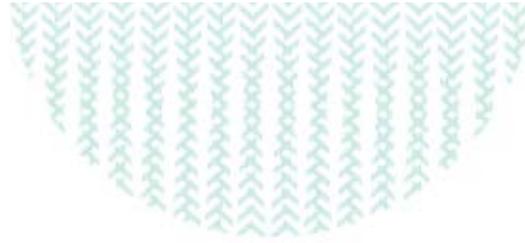
# Conclusions

## Cinétique de dégradation du chlorotoluron

- Rôle majeur : Nitrates à pH neutre  
Fe(III) à pH acide ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ )
- Effet synergique de Fe(III) + HA à pH acide (complexe Fe-ligand).

## Photoproduits





**Remerciements** : étude financée par l'INRA (projet innovant SPE/EA).



***Merci pour votre attention***



ALIMENTATION  
AGRICULTURE  
ENVIRONNEMENT

