

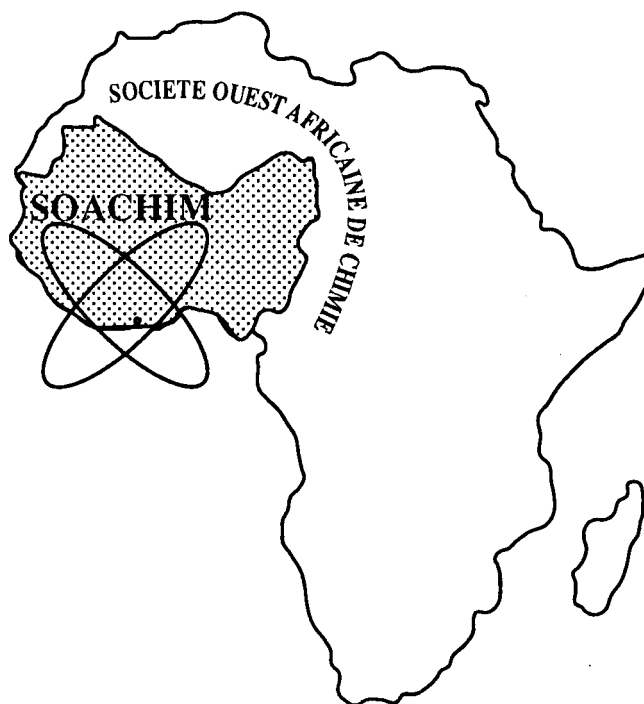
# *Cinétique de la photodégradation induite du profenofos (PFF) en solution aqueuse par excitation des substances humiques naturelles des sols*

**Moursalou Koriko, Sanonka Tchegueni, Komi Edem Koledzi,  
Gado Tchangbedji, Mohamed Hafidi ,  
Mohamed Sarakha**

*Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2014), 038 : 73- 82*

19<sup>ème</sup> Année, Décembre 2014



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2  
Cote INIST (CNRS France) : <27680>  
Site Web: <http://www.soachim.org>

## **Cinétique de la photodégradation induite du profenofos (PFF) en solution aqueuse par excitation des substances humiques naturelles des sols**

**Moursalou Koriko<sup>1\*</sup>, Sanonka Tchegueni<sup>1</sup>, Komi Edem Koledzi<sup>1</sup>, Gado Tchangbedji<sup>1</sup>, Mohamed Hafidi<sup>2</sup> and Mohamed Sarakha<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Laboratoire de Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (G.T.V.D.), Faculté des Sciences, B.P : 1515. Université de Lomé-Togo*

<sup>2</sup> *Laboratoire d'Ecologie, Sols et Environnement, Faculté des Sciences Semlalia, Dépt. de Biologie. B.P :2390, Marrakech, Maroc.*

<sup>3</sup> *Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR CNRS 6505, Ensemble Universitaire des Cézéaux, Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, 63177 Aubière Cedex, France.*

(Reçu le 08/11/2014 – Accepté après corrections le 28/01/ 2015)

**Résumé :** Les recherches de rendements agricoles de plus en plus élevés conduisent à l'utilisation des produits phytosanitaires et des engrais chimiques en agriculture. Leurs utilisations abusives ou parfois répétées ont pour conséquences les pollutions des sols, des eaux de surface, des eaux souterraines et de l'atmosphère. Alors, les recherches sur le devenir des polluants organiques dans l'environnement s'avèrent importantes. Au Togo, le profenofos, le lambda-cyhalothrine, l'acétamipride, le triazophos, la cyperméthrine, l'imidaclopride, le chlorpyrifos éthyle et l'acétamipride sont des produits phytosanitaires utilisés dans l'agriculture cotonnière ces dernières années. L'objectif de ce travail a été donc d'étudier le processus de transformation du profenofos sous excitation lumineuse ( $\lambda > 300$  nm) des acides humiques extraits de deux sols (AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub>). Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à la cinétique de sa disparition en solution aqueuse tamponnée à pH 6,50 et ceci dans différentes conditions expérimentales et dans la seconde étape, nous avons identifié les principaux produits formés en utilisant la chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse. L'étude en présence des substances humiques a montré que ces derniers affectent énormément la photodégradation du profenofos. Il s'est avéré que la photodégradation est ralentie en milieu désoxygéné et en présence du propan-2-ol. Ceci montre que les radicaux hydroxyles issus des acides humiques ont participé activement à la photodégradation du profenofos. Les deux acides humiques présentent des réactivités similaires. La seule différence vient du fait que l'acide humique AHS<sub>B</sub> absorbe bien plus que l'acide humique AHS<sub>L</sub>. L'identification des intermédiaires dans les conditions diverses nous a conduit à proposer des structures des produits issus de la photodégradation.

**Mots clefs :** *Cinétique, photodégradation, profenofos, excitation, les acides humiques*

## **Kinetics of the Photodegradation of profenofos (PFF) induced by humic substances in aqueous solution**

**Abstract:** Under photochemical excitation, humic substances produce reactive species which can degrade a great variety of organic compounds. Solvated electrons, hydroxyl radicals, singlet oxygen and reactive triplet states were characterized using probe molecules and scavenging techniques. The phototransformation of organics matters depends on the irradiation wavelength, on oxygen concentration and on the origin of the humic substances. Through their photoinductive properties, humic substances can be used to degrade pollutants. As an application of these experimental findings, the photodegradation by humic substances of Profenofos ((O-4-bromo-2-chlorophenyl)O-ethyl-S-propylphosphorothioate), an organochlorinated polluting pesticide used in the cotton cultivation in Togo was carried out. Physicochemical analysis realised after reaction showed the effective transformation of the pollutant. This transformation was slow in deoxygenized humic solutions in the presence of propan-2-ol which traps hydroxyl radicals generated by humic substances under irradiation. A reasonable conclusion was that these radicals were responsible for the pollutant photodegradation. Identification of intermediates under the various experimental conditions helped us propose chemical structures for the detected photodegradation products.

**Keys words:** Kinetic, photodégradation, profenofos, excitation, humic acids.

---

\* *Auteur de Correspondance* : email: moursalou7@hotmail.com

## 1. Introduction

L'utilisation des pesticides est d'un intérêt considérable. En effet, ils ont énormément participé à la croissance des rendements agricoles et ont également contribué à limiter les irrégularités de production, lutter contre la faim et protéger les récoltes et les réserves alimentaires, lutter contre les vecteurs de maladies (l'anophèle propagateur de la malaria) et les parasites toxigènes et assainir les locaux, le matériel, les véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale.

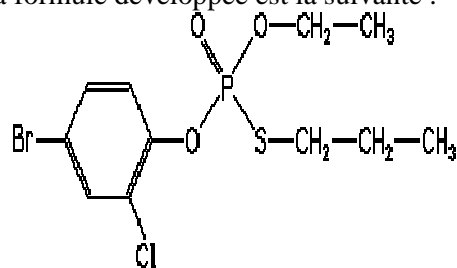
L'emploi des pesticides dans l'agriculture ne présente pas uniquement que des effets bénéfiques, mais également des conséquences néfastes pour l'environnement et pour la santé humaine. Ces pesticides peuvent se retrouver dans les eaux des rivières [1-5], dans les eaux usées [6], dans les eaux souterraines [7], dans les eaux de pluie [8, 9], dans l'air [10], sur les particules de l'atmosphère [11, 12], dans les aliments [13 - 17] et ceci aussi bien dans les villes comme dans les campagnes [12, 18, 19]. De tout cela, les agriculteurs sont les plus exposés aux risques liés à l'utilisation des ces pesticides. Plusieurs études [20] ont montré une forte probabilité de développer des cancers ou des problèmes de stérilité ou encore d'avoir un dérèglement du système nerveux central [21]. Les pesticides dans le milieu naturel peuvent subir des dégradations chimiques abiotiques, des biodégradations et métabolisations liées au biota et des réactions de photodégradation. Ces dernières réactions peuvent être liées à l'absorption de la lumière par le pesticide lui même, ou induite par la production d'espèces réactives issues de chromophores présents dans le milieu.

Parmi les processus photochimiques, ceux impliquant les substances humiques peuvent jouer un rôle important et peuvent donc conditionner le devenir des polluants dans l'environnement [13 - 18]. Plusieurs auteurs ont démontré que les substances humiques peuvent augmenter la dégradation de quelques composés dans l'eau [19 - 21] et sont susceptibles d'augmenter ou diminuer la toxicité des polluants organiques [22, 23]. Aussi, sous l'effet des radiations ultraviolettes, les substances humiques peuvent être totalement dégradées et peuvent en même temps augmenter [23, 24] ou empêcher [25, 26] la photodécomposition des polluants organiques.

## 2. Matériel et Méthodes

### 2.1 Matériels

Nous avons utilisé deux acides humiques extraits de deux sols d'origines différentes. L'un des deux acides est extrait d'un sol du sud du Togo à Lomé est noté AHS<sub>L</sub> et l'autre extrait dans un sol de Badou au sud-est du Togo que nous avons nommé AHS<sub>B</sub> [27]. Le profenofos est un pesticide de type organophosphoré. C'est un composé liquide à température ambiante et non volatil avec une pression de vapeur estimée à  $1,24 \times 10^{-1}$  mPa à 25 °C. Sa formule développée est la suivante :



### 2.2 Méthodes Préparations des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure (Millipore MilliQ) dont la résistivité était égale à 18,2MΩ.cm. Les irradiations sont faites dans des solutions tampons d'ions phosphate à pH constant égal 6,5. Les pH des solutions sont mesurés avec un pH-mètre Orion équipé d'une électrode combinée. La précision est de l'ordre de 0,1 unité. Dans certaines conditions, l'ajustement du pH à la valeur requise a été réalisé en utilisant la soude ou de l'acide chlorhydrique.

- **Solutions tampons :** Les solutions que nous avons utilisées étaient des solutions tampons de phosphate à pH=6,5. Elles sont préparés par le mélange de deux solutions que nous avons notées A et B dans un rapport volumique de 7:3. La solution A est obtenue en dissolvant 9,08 g (soit 1/15 M) de dihydrogénophosphate de potassium (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) dans 1L d'eau et la solution B est préparé par dissolution de 23,90g (M/15) dans 1L d'eau d'hydrogénophosphate de sodium dihydraté (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>).

- **Préparation du milieu réactionnel :** Les solutions ont été préparées de la manière suivante : 5 mg de chaque acide humique sont versés dans 100 mL des différentes solutions tampons contenant le substrat (soit une concentration de 50 mg par litre de solvant). Les solutions sont ensuite agitées pendant 30 minutes puis filtrées (0,22 μm) avant les irradiations.

- **Oxygénation et désoxygénation des milieux réactionnels :** Afin d'étudier le rôle du dioxygène dans le processus de

phototransformation, certaines solutions ont été désoxygénées ou saturées en dioxygène. Ces opérations ont été effectuées par barbotage continu d'oxygène ou d'azote pendant toute la durée de l'irradiation dans un réacteur de volume 50 mL.

- **Irradiation des différentes solutions en lumière polychromatique (300- 450 nm):** Les irradiations ont été réalisées dans une enceinte équipées de six tubes fluorescents de types TLAD 15W05 Philips (Eindhoven, The Netherland), présentant un maximum d'émission à 365 nm. Afin de limiter le rayonnement reçu par les solutions au domaine de longueurs d'ondes (320 nm-450 nm), les irradiations on été réalisées dans un réacteur en pyrex. Il est cylindrique de diamètre 14 mm et de hauteur 30 cm. Le dispositif est équipé d'un ventilateur afin de maintenir la température des solutions constante.

### 3. Résultats et discussion

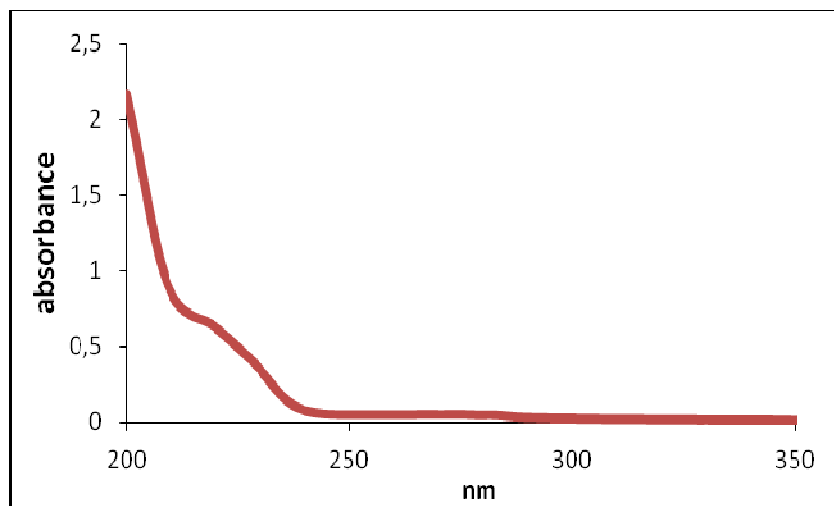
#### 3.1 Dégradation photoinduite par les acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub>

Le spectre d'absorption UV du profenofos (PFF) est représenté sur la figure 1. Il présente deux épaulements à 220 nm et 270 nm. Le premier, intense, est dû à la transition électronique de type  $\pi$ -

$\pi^*$  correspondant au noyau aromatique. Son coefficient d'absorption molaire a été évalué à environ  $7000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ . Le second épaulement, beaucoup moins intense, est probablement dû à la transition  $n$ -  $\pi^*$  mettant en jeu les doublets électroniques de l'oxygène lié au noyau aromatique.

La dégradation du profenofos induite par excitation des acides humiques a été, dans un premier temps, étudiée en milieu aéré et par excitation à 365 nm. Le mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )/ acide humique ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH =6,5 ne montre aucune dégradation significative lorsqu'il est maintenu à l'abri de la lumière. Sous excitation lumineuse, le profenofos subit une transformation induite avec une vitesse qui dépend de l'acide humique utilisé. Dans le cas de AHS<sub>L</sub> la vitesse initiale a été estimée à  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  et elle est environ deux fois plus élevée dans le cas de AHS<sub>B</sub> ( $21,0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Dans le but de connaître le processus de dégradation de PFF par excitation des acides humiques, AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub>, nous avons dans un premier temps étudié l'effet de la concentration d'oxygène dont l'implication dans les processus photochimiques est d'une grande importance et dans un second temps, nous avons identifié les principaux produits générés.



**Figure 1:** Spectre d'absorption UV du profenofos à la concentration de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  en solution aqueuse.

**Tableau I:** Vitesse initiale de dégradation en milieu aéré du profenofos sous excitation des acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> à 365 nm et à l'obscurité.

| Milieux aérés                   | Obscurité | AHS <sub>B</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) | AHS <sub>L</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) |
|---------------------------------|-----------|--|--|
| Vitesse initiale de dégradation | 0,0       | 10,0   | 21,0   |

### 3.1.1 Effet de la concentration d'oxygène

L'étude de l'effet de la concentration d'oxygène a été effectuée en maintenant un bullage constant au cours de l'irradiation soit avec l'argon (ou azote) pour l'étude en absence d'oxygène soit avec de l'oxygène pour l'étude en milieu suroxygéné. En plus de l'effet oxygénation ou désoxygénation, le bullage a permis une meilleure agitation de la solution tout au long de l'irradiation.

Les résultats (Tableau II) montrent que la vitesse de dégradation de PFF est très influencée par la concentration d'oxygène dans le milieu. Dans le cas de AHS<sub>B</sub>, la conversion approche 95% au bout de 3 heures d'irradiation. Ce pourcentage est atteint au bout de 5 heures d'exposition à la lumière dans le cas de AHS<sub>L</sub>. Il est très important de noter que la disparition n'est absolument pas inhibée en absence d'oxygène. Dans ce dernier cas, la conversion atteint 40 % après 5 heures d'irradiation pour les deux acides humiques.

**Tableau II :** Vitesse initiale de dégradation du PFF en fonction de la concentration d'oxygène. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) / acide humique (50 mg L<sup>-1</sup>) à pH =6,5

| Vitesse de dégradation                                   | Milieux    |      |            |
|--|------------|------|------------|
|  | désoxygéné | aéré | suroxygéné |
| AHS <sub>B</sub> (μmol L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | 4,0        | 20,0 | 32,0       |
| AHS <sub>L</sub> (μmol L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) | 6,0        | 10,0 | 23,0       |

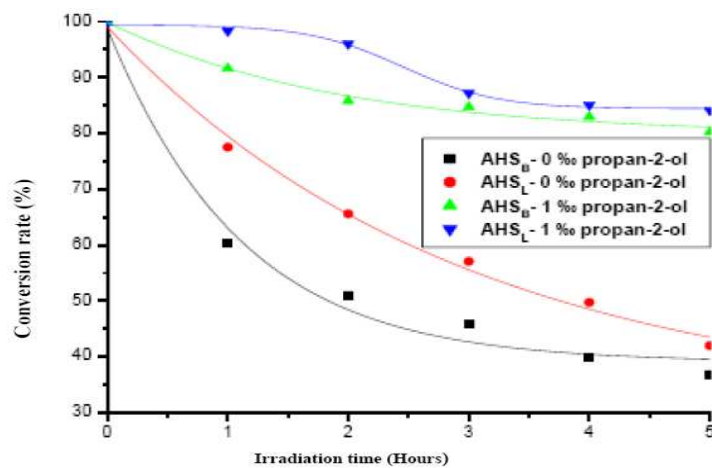
Au contraire l'oxygène dissout en milieu aéré (environ  $2,6 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) ne semble permettre l'augmentation de la vitesse de dégradation du PFF pour l'acide AHS<sub>B</sub>. Une oxygénation de la solution apparaît nécessaire pour augmenter la vitesse et même permettre la dégradation totale de PFF. Les vitesses initiales de dégradation de PFF par excitation à 365 nm sont répertoriées dans le tableau II. Hormis le cas du milieu désoxygéné, la vitesse

de dégradation du PFF demeure toujours supérieure dans le cas de AHS<sub>B</sub> par comparaison avec AHS<sub>L</sub> due à une meilleure absorption de la lumière. L'implication de l'oxygène dans le processus de dégradation est généralement très difficile à mettre au profit d'une voie donnée.

### 3.1.2 Effet de piège de radicaux hydroxyles sur la cinétique de dégradation de PFF

Dans les études précédentes [27], nous avons montré que les acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> produisent, sous excitation lumineuse, une quantité non négligeable de radicaux hydroxyles en utilisant la coumarine et l'acide téréphtalique comme sondes. Ces radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir avec un bon nombre de composés organiques tel que le profenofos.

Pour connaître la part de cette réactivité dans le processus global de disparition du profenofos, nous avons utilisé un piège à radicaux hydroxyles couramment utilisé, le propan-2-ol à un pourcentage de 1% largement suffisant pour capter la totalité des radicaux hydroxyles formés. Ce dernier permettra par réactivité avec OH d'éliminer, tout en générant un radical peu réactif, la voie mettant en jeu les radicaux hydroxyles sans trop modifier les autres processus. La figure 2 montre que l'inhibition de la transformation du PFF est importante lorsque l'irradiation est entreprise en présence du piège à radicaux hydroxyle, le propan-2-ol. La conversion ne dépasse pas un pourcentage de 15% et ceci malgré le maintien de l'irradiation. La vitesse initiale est évaluée à  $3,5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$  et  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> respectivement. Ce résultat montre de manière claire que la disparition du PFF est essentiellement due à la formation des radicaux hydroxyle à partir des acides humiques.



**Figure 2:** Disparition du profenofos sous excitation des acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> à 365 nm en milieu aéré et en présence de 1 % de propan-2-ol. Profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) / acide humique (50 mg L<sup>-1</sup>) à pH =6,5.

### 3.2 Etude analytique de la dégradation du profenofos sous excitation des substances humiques

L'identification des produits formés lors de la dégradation du profenofos par excitation des acides humiques est une étape très importante dans l'élucidation des différentes voies de dégradation et ainsi de pouvoir avancer un mécanisme de réactivité. Dans le cas de notre étude, l'aspect analytique a été abordé en utilisant la technique de chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse. Celle-ci présente un double avantage : analyse sans pré concentration des solutions et la possibilité d'identifier les produits en utilisant la technique MS/MS. Dans le premier cas, cela permet d'éviter une contamination de la solution et éventuellement une modification de la composition et dans le deuxième cas la fragmentation progressive facilite l'enchaînement structural de la molécule.

Il est très important de noter que la structure chimique du profenofos présente aussi un avantage important : la présence d'un atome de chlore et de brome. Ces deux atomes possédant chacun deux isotopes ( $^{35}\text{Cl}$  (75%) ;  $^{37}\text{Cl}$  (25%) et  $^{79}\text{Br}$  (50%) ;  $^{80}\text{Br}$  (50%)) donnent une particularité et une identité au spectre de masse de la molécule qui les contient.

La disparition au cours du processus de dégradation d'un ou des deux atomes sera immédiatement visible sur le massif de l'ion moléculaire.

#### 3.2.1 Spectre de masse du substrat de départ : le profenofos

Avant de débiter l'étude analytique de la solution irradiée, nous avons jugé nécessaire d'explorer le spectre de masse du profenofos. Une solution de profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) a été injectée et analysée par spectrométrie de masse en mode ESI+. Le chromatogramme HPLC (Figure 3) montre la présence de quelques impuretés et un pic intense à 17,65 min correspondant au profenofos.

Le spectre de masse obtenu en mode ESI+ montre un massif bien identifié où apparaissent plusieurs fragments  $[\text{M}+\text{H}]^+$  à 373, 375, 377. Ces derniers correspondent aux différentes espèces moléculaires portant des isotopes différents du chlore et du brome comme spécifié dans le Tableau III. Le massif moléculaire représente ainsi une répartition 3 ; 4 ; 1 en accord avec les observations expérimentales (figure 4). Il est à noter que nous n'avons pu bien détecter le profenofos en mode négatif, probablement à cause d'une fragmentation très rapide.

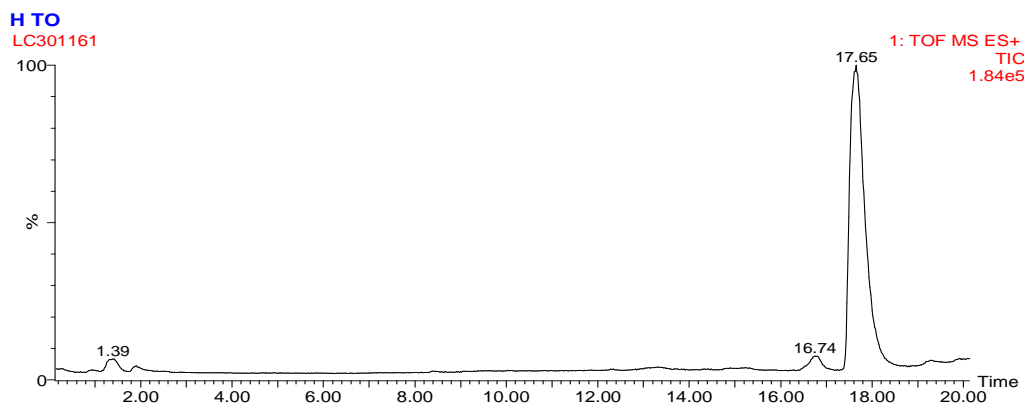


Figure 3: Chromatogramme HPLC du profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Tableau III : Allure théorique du massif moléculaire en fonction des isotopes

| Les isotopes présents                          | Masse Molaire du profenofos | $[\text{M}+\text{H}]^+$ intensité | Allure du massif moléculaire |
|--|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| $^{35}\text{Cl}$ (75%), $^{79}\text{Br}$ (0,5) | 372                         | 373<br>$0,75 \times 0,5 = 0,375$  |                              |
| $^{35}\text{Cl}$ (75%), $^{81}\text{Br}$ (0,5) | 374                         | 375<br>$0,75 \times 0,5 = 0,375$  |                              |
| $^{37}\text{Cl}$ (25%), $^{79}\text{Br}$ (0,5) | 374                         | 375<br>$0,25 \times 0,5 = 0,125$  |                              |
| $^{37}\text{Cl}$ (25%), $^{81}\text{Br}$ (0,5) | 376                         | 376<br>$0,25 \times 0,5 = 0,125$  |                              |

### 3.2.2 Etude de la solution irradiée par spectrométrie de masse

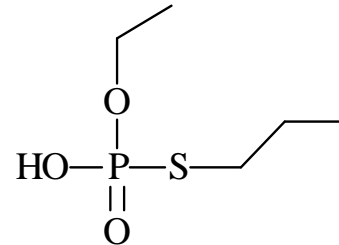
Le chromatogramme HPLC/MS obtenu en mode ESI+ après quelques heures d'irradiation à 365 nm d'un mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)/acide humique (50mg L<sup>-1</sup>) montre la formation de plusieurs produits dont les principaux sont P1 ; P2 ; P3 ; P4 ; P5 (Figure 5). Hormis le produit P5, Tous ces produits se forment sous excitation lumineuse et leurs concentrations augmentent avec le temps d'irradiation. La plupart des produits générés présentent des temps de rétention plus faibles que celui du profenofos, indiquant qu'ils sont plus polaires et/ou de plus petites structures.

#### Produit P1 ( temps de rétention = 8.33 minutes) : O-éthyl, S-propylphosphonate

Le produit P1, un spectre de masse en ESI+, montre

la présence d'un ion moléculaire  $[M+H]^+ = 185$  (Figure 6). Il ne contient ni atome de chlore ni atome de brome. Sa formation implique la disparition du motif aromatique.

Il correspond vraisemblablement à la chaîne phosphorée. Il a également pu être détecté en mode ES- où l'ion moléculaire est de 183. Nous proposons la structure suivante pour P1 :



Produit P1 : O-éthyl, S-propylphosphonate

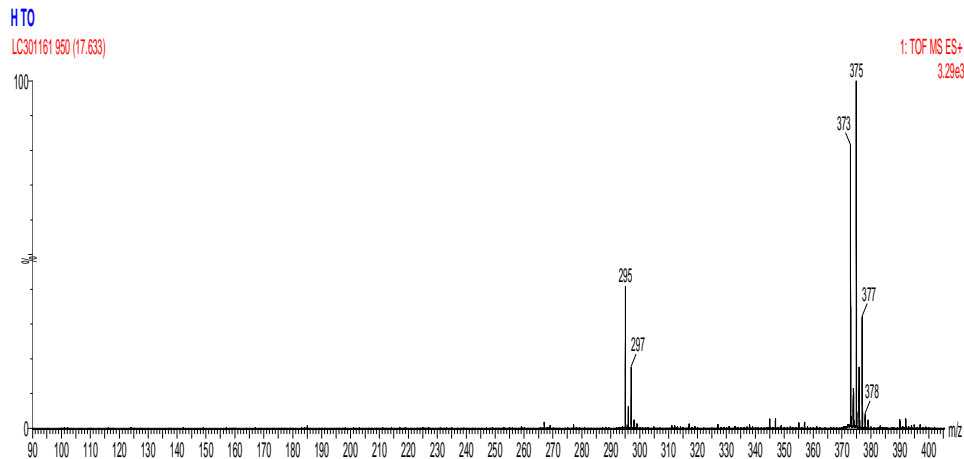


Figure 4: Spectre de masse en mode ESI+ du profenofos

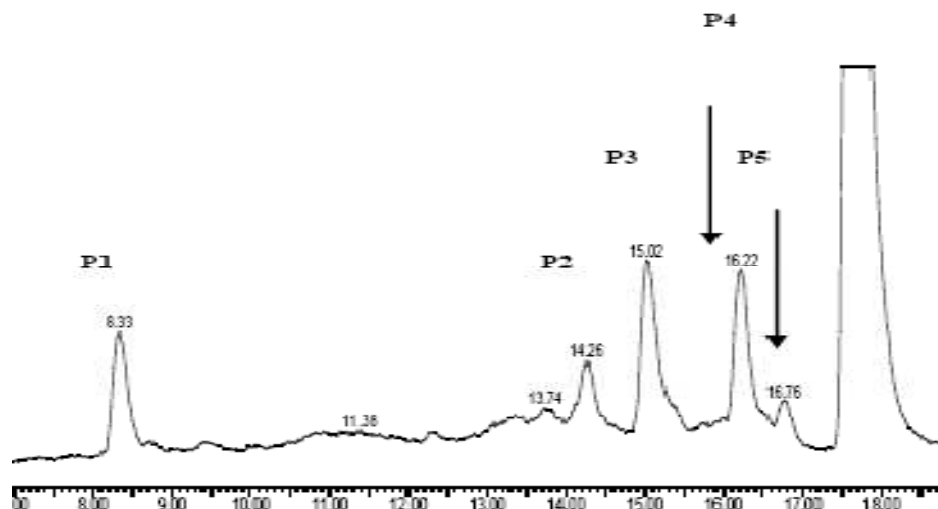


Figure 5: Chromatogramme HPLC d'un mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)/acide humique (50mg L<sup>-1</sup>) irradié à 365 nm, pH = 6.5.

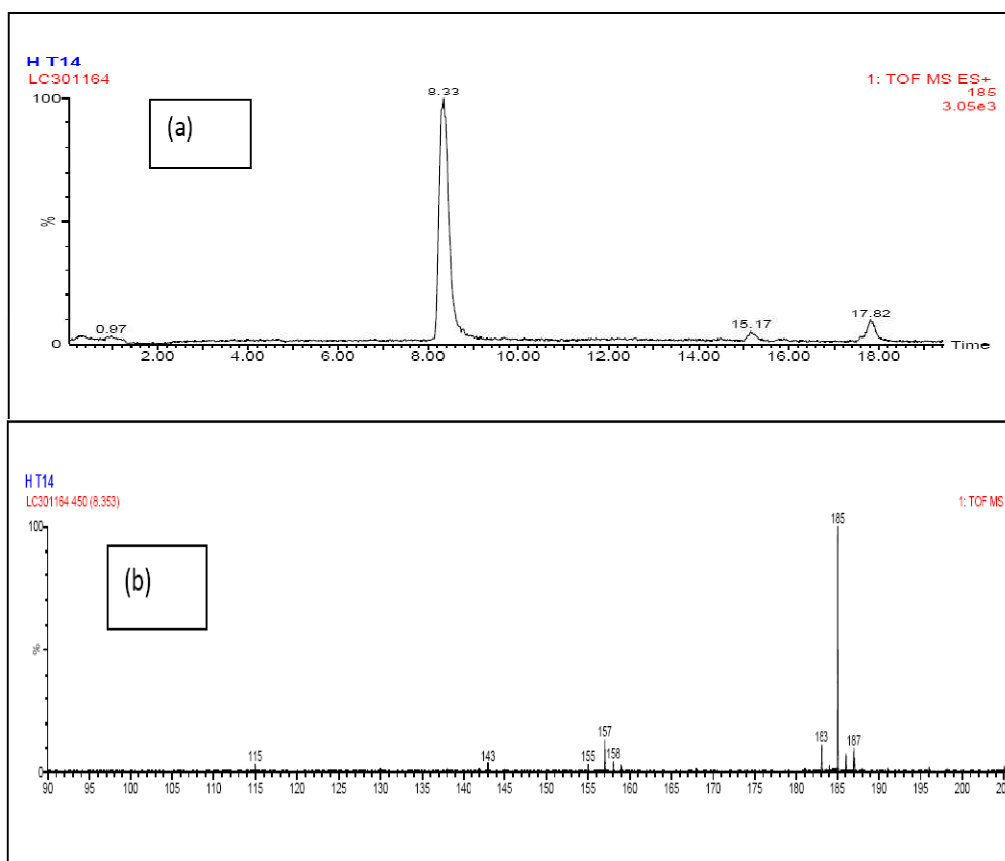
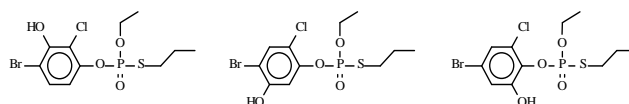


Figure 6: Détection sélective (a) et spectre de masse du produit P1 (b)

**Produits P2 ; P3 ; P4 ( temps de rétention = 14,27 ; 15,04 ; 16,20 minutes) :** Les trois produits P2 ( O-(4-bromo-2-chloro-3-hydroxyphényl),O-éthyl,S-propylphosphorothioate ) ; P3 (O-(4-bromo-2-chloro-5-hydroxyphényl),O-éthyl, S-propylphosphorothioate ) ; P4 (O-(4-bromo-2-chloro-6-hydroxyphényl),O-éthyl, S-propylphosphorothioate) semblent avoir un spectre d'absorption similaire à celui du profenofos. Ils possèdent tous les trois le même massif moléculaire à 389 ; 391 ; 393 avec les intensités 3 ; 4 ; 1 attestant de la présence des atomes chlore et brome. Comme le montre la figure 7 (a), la détection sélective à 389 montre clairement la formation des trois produits isomères. Si nous considérons que les réponses en masse sont similaires pour les trois produits, alors la formation des produits P2 et P3 est privilégiée.

En mode négative, deux des trois isomères ont pu facilement être détectés avec un massif à 387 ; 389 ; 391 confirmant ainsi les résultats du mode positif. Par comparaison avec le spectre de masse du profenofos, nous avons pour les produits P2 ; P3 ; P4 une augmentation de 16 unités. Une substitution d'un hydrogène par un groupement OH

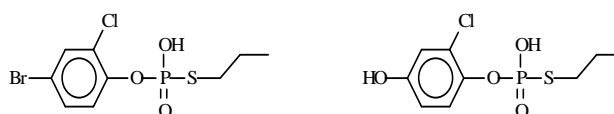
sur les trois positions libres du noyau aromatique est donc envisageable. La structure probable suivante peut être proposée pour les trois isomères :



Structures des produits P2 ; P3 ; P4

**Autres produits détectés :** O-(4-bromo-2-chlorophényl), S-propylphosphorothioate, O-(4-bromo-2-chlorophényl), S-propylphosphorothioate

La détection en masse étant très sensible que la détection UV-Visible, nous avons également observé la formation de plusieurs autres produits en mode ESI+ et/ou ESI-. Ils représentent des produits mineurs. Ils sont répertoriés ci-dessus :





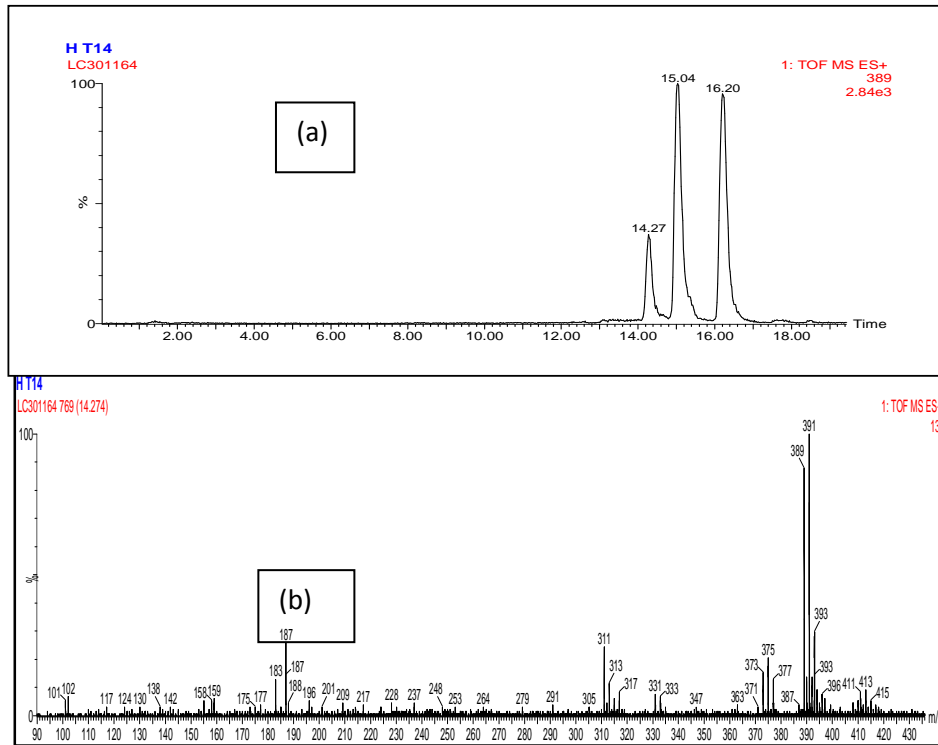


Figure 7: Détection sélective (a) et spectre de masse des produit P2 ; P3 et P4 (b)

### 3.2.3 Cinétique de formation des photoproduits

La Figure 8 montre l'évolution de la concentration des produits formés sous irradiation à 365 nm d'un mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )/acide humique ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH = 6,5.

Si le produit P5 est présent dès le départ et n'évolue pas au cours du temps, les aires des pics au HPLC des autres produits P1, P2, P3, P4 augmente avec le temps d'irradiation. Ils se forment tous dès les premiers instants. En absence d'oxygène, la formation de ces produits est inhibée. Cette inhibition est également observée lorsqu'un capteur des radicaux hydroxyles (le propan-2-ol à 1%) est utilisé. Ce résultat montre clairement que ces produits sont issus de la réactivité des radicaux hydroxyles avec le profenofos. Afin de confirmer

la voie de formation de ces produits, nous avons utilisé le dioxyde de titane comme photocatalyseurs. Il est connu pour sa capacité à générer les radicaux hydroxyle en quantité importante. Sous excitation à 365 nm du mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )/ $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH = 6,0, nous avons montré que les produits identifiés précédemment sont formés en quantité très importante. Ce résultat montre que les radicaux hydroxyles sont les principales espèces réactives permettant la dégradation du profenofos par excitation des acides humiques  $\text{AHS}_B$  et  $\text{AHS}_L$  en accord avec les résultats trouvés dans le paragraphe précédent, où la dégradation du profenofos est fortement inhibée en présence de 1% de propan-2-ol.

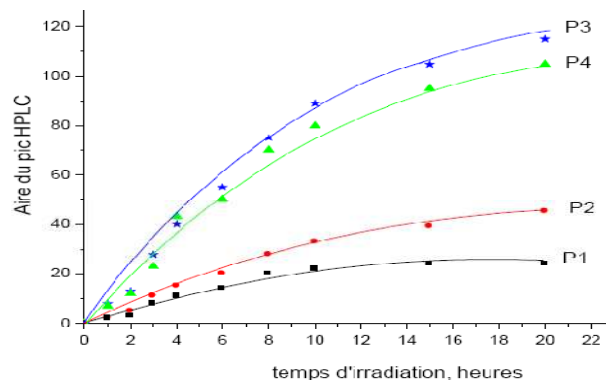
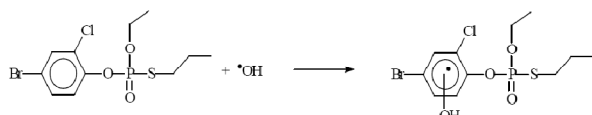


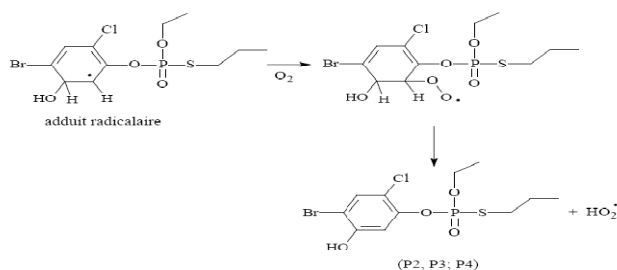
Figure 8: Cinétiques d'apparition des produits sous excitation à 365 nm du mélange profenofos ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )/acide humique ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) à pH = 6,5

### 3.2.4 Mécanisme de dégradation du profenofos sous excitation des acides humiques

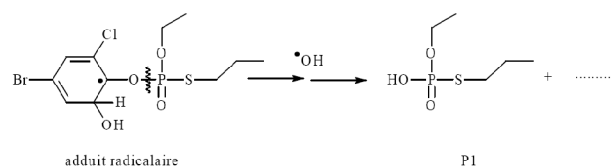
En accord avec les résultats obtenus, la dégradation du profenofos par excitation des acides humiques AHS<sub>B</sub> et AHS<sub>L</sub> met essentiellement en jeu les radicaux hydroxyle, même si d'autres espèces réactives sont formées. Les radicaux hydroxyles sont connus pour réagir essentiellement par addition sur le noyau aromatique avec des constantes de vitesse très élevées. Ce processus conduit à la formation d'un adduit radicalaire



La réactivité de l'adduit radicalaire avec l'oxygène permet la formation du produit final (P2 ; P3 ; P4) avec l'élimination du radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub>•.



La formation du produit P1 peut mettre en jeu le même processus d'addition du radical hydroxyle et avec cette fois-ci la scission de la liaison O-P :



## 4. Conclusion

L'étude en présence des substances humiques a montré que ces derniers affectent énormément la photodégradation du profenofos. Il s'est avéré que la photodégradation est ralentie en milieu désoxygéné et en présence du propan-2-ol. Ceci montre que les radicaux hydroxyle issus des acides humiques ont participé activement à la photodégradation du profenofos. Les deux acides humiques présentent des réactivités similaires. La seule différence vient du fait que l'acide humique AHS<sub>B</sub> absorbe bien plus que l'acide humique AHS<sub>L</sub>. L'identification des intermédiaires dans les conditions diverses nous a conduit à proposer des structures des produit issus de la photodégradation. L'ensemble des résultats obtenus a permis de mettre

en évidence le rôle que peut jouer dans l'environnement les substances humiques notamment à travers les radicaux hydroxyles. Les principaux produits formés sont issus d'une oxydation sur le noyau aromatique.

## Bibliographie

- [1] Irace-Guigand S, Aaron J.J, Scribe P, Barceló D. A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. *Chemosphere* (2004) 55: 973-981.
- [2] Zhang Z, Huang J, Yu G, Hong H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution* (2004) 130: 249-261.
- [3] Katsoyiannis A. and Samara C., Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal, *Water Research* (2004) 38, 2685-2698.
- [4] Worrall F. and Kolpin D.W., Aquifer vulnerability to pesticide pollution – combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors *Journal of Hydrology* (2004), 191-204.
- [5] Haraguchi K, Kitamura E, Yamashita T, Kido A., Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation, *Atmospheric Environment* (1995) 29, 247-253.
- [6] Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A. et Guardia de la M., Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A* (2009), 2972-2983.
- [7] Scheyer A, Graeff C, Morville S, Mirabel P, Millet M., Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France), *Chemosphere* (2005a) 58, 1517-1524.
- [8] Strandberg B, and Hites R.A., Concentration of organochlorine pesticides in wine corks. *Chemosphere* (2001) 44, 729-735.
- [9] Rastrelli L, Totaro K, De Simone F., Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography, *Food Chemistry* (2002) 79, 303-305.
- [10] Sauret N. Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques: incidences sur la contamination des écosystèmes. Thèse de doctorat à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (2002).
- [11] Stoppelli I.M, de Britosa and Crestana S., Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil, *Environment International* (2005) 31, 731-738.
- [12] Hogberg, H., T., Kinsner-Ovaskainen, A., Hartung, T., Coecke, S., Bal-Price, A.K., Gene expression as a sensitive endpoint to evaluate cell differentiation and maturation of the developing central nervous system in primary culture of rat cerebellar granule cells (CGCs) exposed to pesticides (2009) 253, 268-286.

- [13] C. Richard et al, Key Role of the Low Molecular Size Fraction of Soil Humic Acids for Fluorescence and Photoinductive Activity, *Environ. Sci. Technol.* (2004) 38, 2052-2057
- [14] Zepp, R. G., G. L. Baughman and P. F. Schlotzhauer, Comparison of photochemical behaviour of various humic substances in water: Sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances, *Chemosphere* (1981) 10, 109–117.
- [15] Senesi N and Chen Y., Interaction of toxic organic chemicals with humic substances. In: Toxic organic chemical in porous media. Ed. Gerstl Z, Chen Y, Mingilgrin U, and Yaron B. Springer-Verlag Berlin (1989), 39-90.
- [16] Cooper, W. J., R. G. Zika, R. G. Petasne and A. M. Fischer, Sunlight- induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. *Adv. Chem. Ser.* (1989) 319, 333–349.
- [17] Steinberg C.E.W., Xu Y., Lee S. K., Freitag D., Kettrup A., effect of dissolved humic material on bioavailability of somme organic xenobiotic to *DaphniaMagan*. *Cem. Spect. Bioavailab* (1993) 5, 1-9.
- [18] Vialaton, D., Phototransformation de polluants aromatiques dans l'eau. Influence de la matière organique naturelle. Evaluation de la photodégradabilité en lumière solaire, PHD thesis, Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand II, France, (2000) 209 pp.
- [19] McCarthy J.F., Jimenez B.D., Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation. *Environ. Sci. Technol.* (1985) 19, 1072-1076.
- [20] Gauthier T. D., Shane E. C., Guerin W. F., Seitz W. R., Grant C. L., Fluorescence quenching method for determining equilibrium constant for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials, *Environ. Sci. Technol.* (1986) 20, 1162-1166.
- [21] Mill Th., Predicting photoreaction rates in surfaces waters. *Chemosphere*, (1999) 38, 1379-1390.
- [22] Konstantinou I. K., Zarkadis A. K. Albanis T. A., Photodegradation of select herbicides in various naturel waters and soils under environment conditions. *J. Environ. Qual.* (2001) 30, 121-130.
- [23] Kamiya M., Kameyama K., Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticide, *Chemosphere* (1998) 36, 2337-2344.
- [24] Hustert K., Moza P. N., Kettrup A., Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humics substance and soil. *Chemosphere* (1999) 38, 3423-3429.
- [25] Wang C. X., Yediler A., Peng A., Kettrup A., Photodegradations of phenanthrene in the presence of humic substances and oxygens peroxide. *Chemosphere* (1995) 30, 501-510.
- [26] Bachman J., Patterson H., Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: kinetics and the influence of dissolved organics matter, *Environ. Sci., Technol.* (1999) 38, 874-881.
- [27] M. KORIKO, E. ZONVIDE, G. TCHANGBEDJI, A. K. KILI, G. BABA, M. SARAKHA, Etude des capacités photodégradantes des substances humiques naturelles extraites de deux sols cultivables du Togo, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* (2011) 5(3), 1019 -1028.