

Cycle de vie d'un polluant

Cas particulier de pesticides de la famille des phénylurées

Michèle Bolte

Résumé Les pesticides de la famille des phénylurées peuvent subir différentes transformations lorsqu'ils sont soumis à l'action du soleil et/ou des micro-organismes dans l'environnement. Le devenir de trois de ces pesticides, le diuron, le chlortoluron et l'isoproturon, a été étudié. Leur résistance à l'attaque des micro-organismes dépend largement de la présence d'atomes de chlore sur le noyau aromatique : plus ils sont nombreux, plus la biodégradabilité diminue. La principale voie de dégradation observée avec les champignons implique l'hydroxylation du groupement méthyle et/ou du groupement isopropyle. Par contre, la biodégradation mettant en jeu des bactéries isolées à partir de sols pollués conduit à la formation d'anilines substituées, composés éminemment toxiques. Dans l'attaque par la lumière solaire, qui intervient uniquement pour le diuron et le chlortoluron, la principale réaction est la substitution d'un atome de chlore par un groupement hydroxyle. L'attaque par les radicaux HO[•] provenant du processus photochimique qui intervient à la surface des oxydes de fer tels que la goéthite FeOOH conduit à la formation du dérivé N-formyl et à la mono- et didéméthylation du groupe urée. Les processus de dégradation impliquent parfois des composés plus biorecalcitrants et toxiques que le produit de départ.

Mots-clés Pesticides, phénylurées, diuron, chlortoluron, isoproturon, biodégradation, photodégradation.

Abstract **Environmental fate of pollutants: example of phenylurea pesticides**
A pesticide of phenylurea family can undergo various transformations when submitted to microorganisms and/or solar light in the environment. The fate of three pesticides, diuron, chlortoluron and isoproturon, was investigated. Their resistance to the attack by microorganisms strongly depends on the presence of chlorine atom on the aromatic ring; the higher the number of chlorine atoms, the more biorecalcitrant the pesticide is. By fungal biodegradation, the major degradation pathway is through hydroxylation of either the methyl group and/or the isopropyl group. It has to be pointed out that biodegradation involving bacteria isolated from polluted soils leads to the formation of toxic substituted anilines. By direct interaction with solar light which is only efficient with diuron and chlortoluron, the major pathway is the substitution of the chlorine atom by an hydroxyl group. The attack by hydroxyl radicals arising from the photochemical behaviour, which takes place at the surface of iron oxides (goethite α -FeOOH), mainly produces N-formyl derivatives and leads to the mono- and didemethylation of the urea group. The degradation process involves intermediates sometimes biorecalcitrant and more toxic than the starting compound.

Keywords Phenylurea pesticide, diuron, chlortoluron, isoproturon, biodegradation, photodegradation.

Les pesticides

Le besoin de protéger les cultures et les récoltes a toujours existé. L'évolution des pratiques culturelles et les contraintes de l'économie agricole moderne ont fait que les moyens mis en œuvre dans la lutte contre les espèces indésirables et pour l'augmentation des rendements se sont considérablement développés ces dernières décennies. C'est l'année 1932 qui a vu le dépôt du premier brevet concernant un herbicide de synthèse, le DNOC (dinitro-*o*-crésol), qui agit par contact. De nombreuses familles d'herbicides ont ensuite été régulièrement mises sur le marché : en 1942, les premiers herbicides systémiques tels que le 2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) et le MCPA (acide 4-chloro-2-méthylphénoxyacétique) ; dans les années 50, les herbicides de la famille des triazines (atrazine) et des phénylurées (monuron, diuron) sont apparus.

L'utilisation de pesticides n'a cessé de croître depuis lors : ainsi en France, la consommation a quadruplé de 1974 à 1987, passant de 24 000 à 92 500 tonnes. Actuellement, on estime qu'elle augmente de 10 % par an.

Pendant de nombreuses années, ces produits ont été répandus dans la nature sans se soucier de leur devenir et des conséquences de leur emploi sur la santé humaine et l'environnement. Actuellement, la législation européenne impose que tout nouveau pesticide devant être épandu dans la nature fasse l'objet d'études concernant son devenir et les risques encourus par l'environnement. En effet, certains produits présentent une toxicité non négligeable qui peut être aggravée par leur rémanence dans les sols. Il est de plus à signaler que dans de nombreux cas, les produits de dégradation biotique ou abiotique peuvent se révéler plus toxiques que le produit de départ.

Processus de transformation

Dans le compartiment aquatique et en contact avec le sol, plusieurs voies de dégradation sont envisageables pour ces polluants :

- La biodégradation par les micro-organismes est la voie la plus importante. Cependant, certains produits, de par leur fonction, doivent être résistants vis-à-vis de cette voie d'élimination. Cela peut être le cas de certains herbicides par exemple.
- Les réactions d'hydrolyse qui vont permettre la fragmentation progressive des molécules.
- Les réactions d'oxydation ou de réduction, qui peuvent se produire soit à la surface de composés solides (argiles, oxydes métalliques), soit dans le compartiment aquatique.
- Les réactions de dégradation photochimique importantes pour les composés peu biodégradables, qui peuvent permettre de franchir la première étape de dégradation. Il peut s'agir d'une transformation photochimique directe si le polluant absorbe la lumière solaire, ou bien induite si le polluant est dégradé bien que n'absorbant pas la lumière. Dans ce dernier cas, ce sont d'autres composés, présents dans le milieu, qui vont absorber la lumière et amorcer ensuite la dégradation du polluant par production d'espèces réactives ou transfert d'énergie. Parmi eux, on trouve principalement le fer dissous ou les oxydes de fer, ainsi que les substances humiques.

Pesticides de la famille des phénylurées

Ces pesticides sont parmi les plus utilisés en France (4 660 tonnes en 1998) et plus particulièrement parmi eux, trois herbicides dérivés de la 1-1diméthylphényl urée : le diuron, le chlortoluron et l'isoproturon (schéma 1).

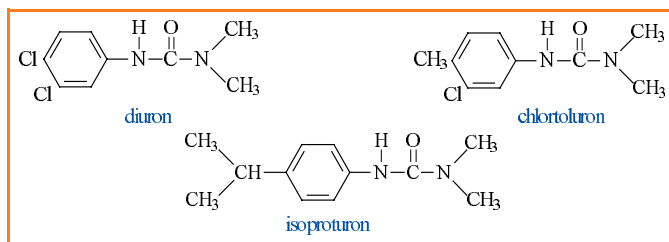


Schéma 1.

Le diuron est utilisé comme désherbant dans le domaine agricole (champ de céréales, luzerne) et non agricole (entretien de la voirie, des parcs, des voies SNCF...). L'isoproturon et le chlortoluron sont principalement employés pour le traitement des cultures céréalières. Épanchés sur le sol, ces herbicides pénètrent dans la plante par les racines et migrent vers les feuilles où ils bloquent la photosynthèse en inhibant le transfert d'électron au niveau du photosystème II des chloroplastes [1].

Ces produits peu solubles dans l'eau vont avoir tendance à s'accumuler à la surface du sol. Des mécanismes biotiques et abiotiques vont alors contrôler leur devenir dans l'environnement ; les mécanismes abiotiques peuvent être de nature physique (volatilisation, adsorption sur le sol, lessivage...) ou chimique (oxydation, hydrolyse et photo-transformation). Les mécanismes biotiques font intervenir différents types de micro-organismes.

Mécanismes biotiques

De nombreux facteurs environnementaux peuvent influencer la dégradation des herbicides par les micro-organismes : type de sol, température, taux d'oxygène, humidité... [2]. Ainsi, Gaillardon *et al.* ont observé un ralentissement du processus de dégradation de l'isoproturon dans le sol lorsque les essais sont réalisés à 11 °C au lieu de 18 °C [3]. Madhum *et al.* ont établi que la vitesse de disparition du diuron et du chlortoluron était multipliée par deux lorsque la température passe de 25 à 35 °C [4]. Le pH du sol qui influence la biomasse microbienne semble pouvoir modifier la nature et la cinétique des procédés de dégradation [5]. Les phénomènes peuvent devenir encore plus complexes de par les effets inhibiteurs de certains pesticides sur la dégradation du diuron. Une étude systématique de la biodégradation des trois dérivés phénylurées a été réalisée par Céline Tixier [6].

Il a été montré que la biotransformation des trois herbicides dépend de la substitution du noyau aromatique. Le diuron présentant deux atomes de chlore est le plus difficilement transformé, alors que l'isoproturon est rapidement éliminé.

Avec les souches fongiques testées, deux types de réactions sont observés. Dans le cas du diuron, seules des réactions de N-déméthylation ont été mises en évidence [7] (schéma 2).

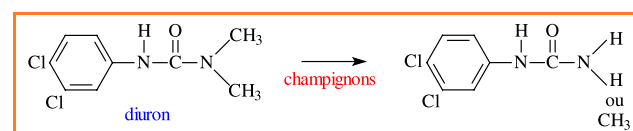


Schéma 2.

Avec les deux autres herbicides présentant un groupe-ment alkyle, ce type de transformation reste minoritaire : la voie de dégradation majoritaire correspond à des réactions d'hydroxylation du groupement méthyle ou isopropyle porté par le noyau aromatique [6] (voir schéma 3).

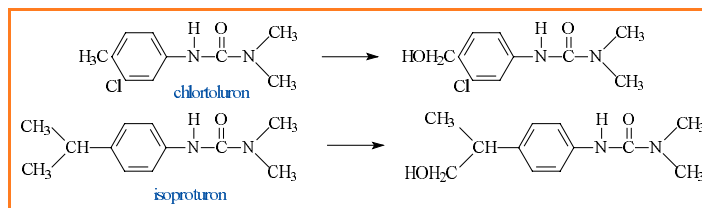


Schéma 3.

Quant aux bactéries isolées de sols traités par des herbicides de type phénylurée, seule la souche *Arthrobacter sp.* s'est montrée capable de transformer le diuron en réalisant une hydrolyse de la liaison amide conduisant à la 3,4-dichloroaniline (schéma 4). Le même type de métabolite a été observé avec les deux autres herbicides [8].

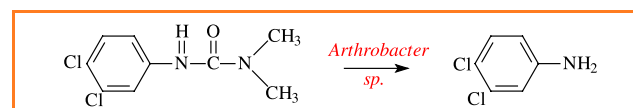


Schéma 4.

Mécanismes abiotiques

Hormis pour de longues périodes de sécheresse, la volatilisation peut être négligée étant données les faibles valeurs des pressions de vapeur de ces composés [9-10]. L'adsorption sur le sol quant à elle dépend principalement du contenu en matière organique du sol [11-13]. D'une façon générale, ces herbicides montrent une forte tendance à s'adsorber sur le sol. Cependant, ces phénomènes sont influencés par les propriétés du sol (composition, structure, texture, pH, humidité, température...) [13]. Ainsi malgré cette forte adsorption, la présence de ces pesticides a été détectée dans les eaux naturelles de surface [14] et même dans les zones de captage.

Parmi les processus chimiques, seule la phototransformation peut dégrader ces composés ni hydrolysables ni oxydables dans les conditions généralement rencontrées dans l'environnement. En effet, leur activité herbicide devant s'exercer durant toute la germination des graines, ils doivent persister entre deux et six mois dans le sol sur lequel ils ont été répandus.

Phototransformation

Dans l'environnement, deux types de phototransformations peuvent être observés : l'une directe, si le composé absorbe la lumière solaire, l'autre induite par des espèces absorbantes présentes dans l'environnement. Selon les caractéristiques spectrales de ces polluants, ils pourront subir une phototransformation directe et/ou indirecte. Les trois herbicides étudiés se différencient par la présence d'un atome de chlore (chlortoluron) ou de deux atomes de chlore (diuron) sur le cycle aromatique tandis que l'isoproturon présente uniquement un groupe isopropyle. Or, la présence de substituants sur le noyau benzénique modifie les capacités d'absorption de composés d'une même famille (voir ci-après).

Phototransformation directe

Ce phénomène requiert un recouvrement entre le spectre UV-visible du composé dans l'eau et le spectre d'émission solaire qui, à la surface de la terre, débute à environ 300 nm en hiver et 290 nm en été (figure 1).

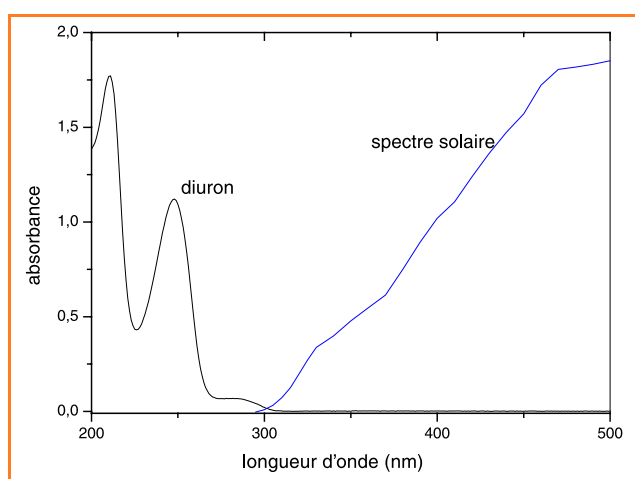


Figure 1 - Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de diuron, recouvrement avec le spectre solaire.

Le chlortoluron et le diuron possédant un et deux atomes de chlore sur le noyau aromatique présentent une absorption qui s'étend jusqu'à 310-330 nm. L'isoproturon, par contre, n'absorbe pas la lumière solaire de façon significative et ne subira donc pas de photolyse directe.

Le recouvrement du diuron avec le spectre solaire est relativement limité et concerne une zone de longueur d'ondes comprises entre 295 et 330 nm environ (figure 1). Il faut noter que cela correspond aux longueurs d'ondes les plus courtes donc les plus énergétiques du spectre solaire.

L'évolution spectrale du diuron sous irradiation monochromatique à $\lambda > 295$ nm est représentée dans la figure 2. A $t=0$, on observe un maximum à 247 nm ($\epsilon = 17\,600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une bande d'absorption plus faible à 284 nm ($\epsilon = 1\,330 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Sous irradiation en solution aqueuse aérée, l'absorption à 247 nm diminue tandis qu'elle augmente au-delà de 270 nm.

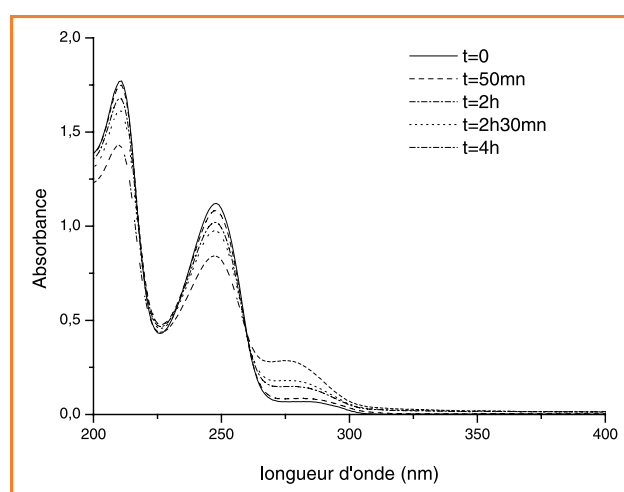


Figure 2 - Évolution du spectre d'absorption d'une solution $6,4 \cdot 10^5$ M de diuron, $\lambda > 295$ nm.

L'analyse par chromatographie liquide montre la présence de deux photoproduits primaires. Ils correspondent tous les deux à la substitution d'un atome de chlore par un groupement hydroxyle [15-16] (schéma 5).

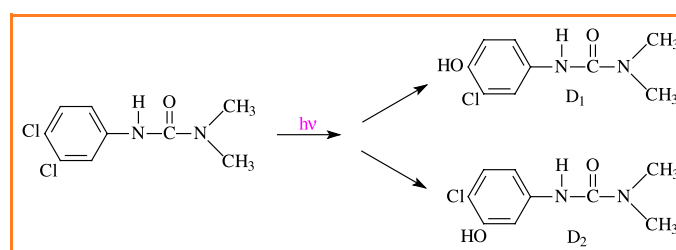


Schéma 5.

Ces deux composés se forment sous irradiation en présence ou en absence d'oxygène. Il est à noter que leurs rendements quantiques ϕ , défini selon :

$$\phi = \frac{\text{nombre de molécules formées}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

pour une même période de temps, sont respectivement égaux à $\phi_{D1} = 0,0006$ et $\phi_{D2} = 0,006$, sous irradiation monochromatique à 296 nm.

Il apparaît donc un ordre de grandeur de différence entre la formation du photoproduit hydroxylé en méta par rapport au dérivé hydroxylé en para. Cependant, le rapport D_2/D_1 qui est de 10 sous irradiation à 296 nm diminue régulièrement lorsque la longueur d'onde augmente jusqu'à s'inverser complètement pour une irradiation à 365 nm : $D_2/D_1 = 0,1$. Il a été montré que cette différence en fonction de la longueur d'onde d'irradiation était due à l'équilibre céto-énolique de la molécule de diuron (schéma 6).

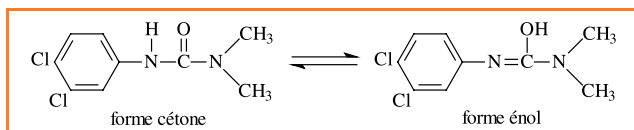


Schéma 6.

A 296 nm, la forme cétonique absorbe majoritairement, tandis que la forme énol plus conjuguée absorbe majoritairement à plus grande longueur d'onde. Ceci a été établi par l'étude du dérivé N méthylé qui ne peut présenter de forme énol et qui conduit, quelle que soit la longueur d'onde, au seul dérivé hydroxylé en méta. La forme énol favorise donc la formation du dérivé hydroxylé en para.

Un mécanisme de photohydrolyse hétérolytique a été proposé pour la formation de ces deux photoproduits [15] (schéma 7).

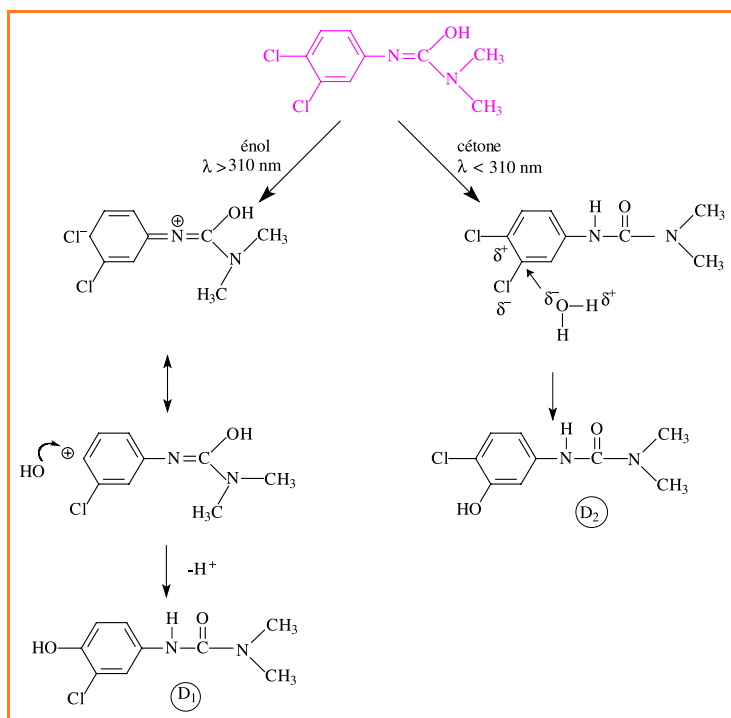


Schéma 7 - Mécanisme de photohydrolyse hétérolytique.

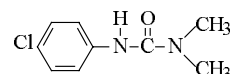
Ces réactions de transformation du diuron sont relativement lentes dans les eaux de surface. Les photoproduits formés absorbent à plus courte longueur d'onde, ce qui entraîne des vitesses de réaction encore plus faibles, et donc un impact très faible de la photolyse directe sur la dégradation de ces composés.

Le chlortoluron diffère du diuron par le remplacement d'un atome de chlore par un groupement méthyle en position para. Son spectre d'absorption est similaire à celui de

diuron, mais avec un déplacement de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde. Ainsi, le maximum principal se trouve à 241 nm contre 247 nm pour le diuron et l'absorption dans le domaine de recouvrement avec le spectre solaire est plus faible. Sous irradiation à $\lambda > 290$ nm, le seul photoproduit formé est le composé hydroxyle correspondant à la substitution d'un atome de chlore par un groupement OH [17].

Photolyse induite

Parmi les espèces présentes dans l'environnement, les substances humiques et les complexes ou oxydes de fer peuvent jouer un rôle important pour la dégradation photo-induite de polluants. Dans le cas particulier du monuron, dérivé monochloré,



il a été montré que la transformation photoinduite passe par un transfert d'énergie à partir de l'état triplet, conduisant à la formation du composé hydroxylé et à la libération d'ions chlorure [18-19].

Une étude a également été réalisée sur la dégradation du diuron en présence d'oxyhydroxyde de fer, la goéthite αFeOOH , et d'oxalates qui représentent un stade très avancé de la dégradation de composés organiques avant la minéralisation [20]. Les oxalates servent également de modèle pour la matière organique naturelle. Ils s'adsorbent très facilement à la surface des oxydes de fer.

Ainsi à la surface de sols ou d'eaux de surface riches en fer, la photolyse des complexes de fer avec la matière organique naturelle conduit, par une succession de réactions photochimiques puis thermiques (dans ce cas, qui ne font pas intervenir la lumière), à la formation de radicaux HO^\bullet qui vont entraîner la dégradation du polluant [21]. L'ensemble du mécanisme basé sur une réaction de Fenton intervenant en phase homogène est représenté dans le schéma 8.

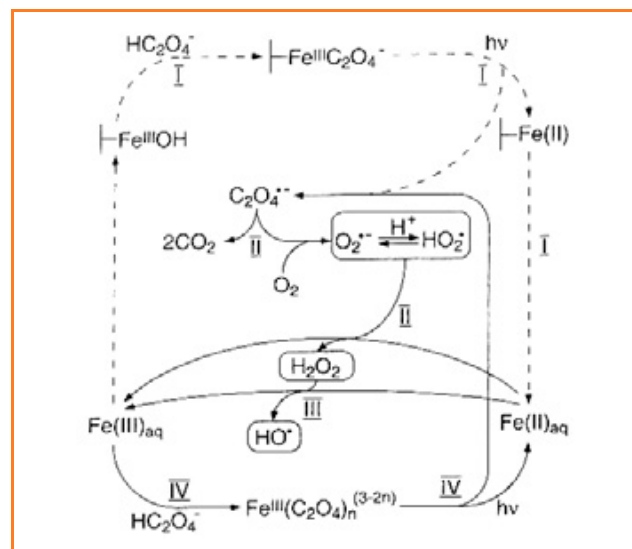


Schéma 8 - Réaction à la surface (---) et en solution (—) (d'après [20]).

L'irradiation à $\lambda > 300$ nm d'une suspension aérée de goéthite, d'oxalate et de diuron entraîne la disparition rapide du diuron accompagnée de la formation de fer (II) et de H_2O_2

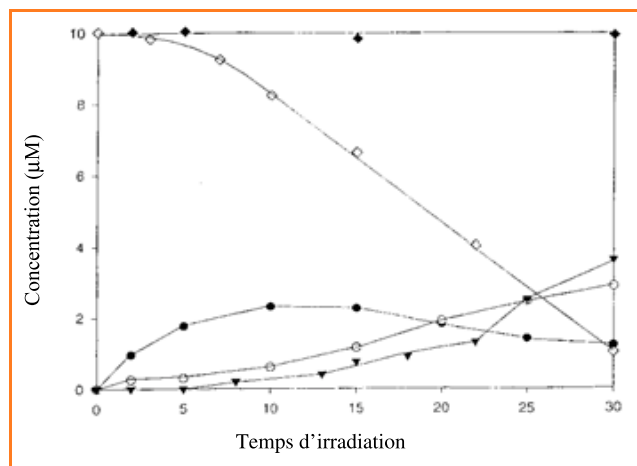


Figure 3 - Concentration en fonction du temps d'irradiation : du diuron (◇), Fe(II) (aq) (●), Fe(III) (aq) (○) et H₂O₂ (▼) dans une suspension aérée de goethite (80 mg.L⁻¹), d'oxalate 200 µM à pH 4. La figure montre également l'effet de l'isopropanol sur la dégradation du diuron (♦) (d'après [20]).

(figure 3). En présence d'isopropanol, un inhibiteur de radicaux hydroxyle HO[•] ou en absence d'oxygène, on n'observe aucune dégradation. Il en est de même en absence d'oxalate dans le laps de temps utilisé pour les expériences. L'adsorption du diuron à la surface de la goethite étant négligeable, la dégradation n'intervient pas à la surface mais en solution par attaque par les radicaux HO[•]. Ce processus est efficace dans le domaine de pH 3-5,8 avec un maximum à pH = 4.

Les principaux photoproduits résultant de l'attaque des radicaux HO[•] sur le diuron sont le dérivé N formyl D₃ et les dérivés mono- et didéméthylés D₄ et D₅ [22-23] (schéma 9). La formation en continu de radicaux HO[•] peut ensuite entraîner la dégradation des photoproduits ainsi formés.

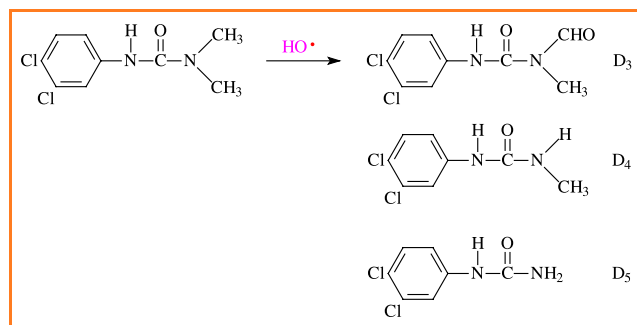


Schéma 9 - Photoproduits résultant de l'attaque des radicaux HO[•].

L'ensemble des métabolites et photoproduits susceptibles de se former dans l'environnement naturel est résumé dans le schéma 10.

Dégradation ultérieure

Les photoproduits et les métabolites provenant de la dégradation directe du diuron peuvent, à leur tour, subir de nouvelles transformations [6-8].

Ainsi, les composés hydroxylés en para ou en méta, D₁ et D₂, disparaissent sous l'action de *B. bassiana* et *C. elegans* sans formation de nouveaux métabolites.

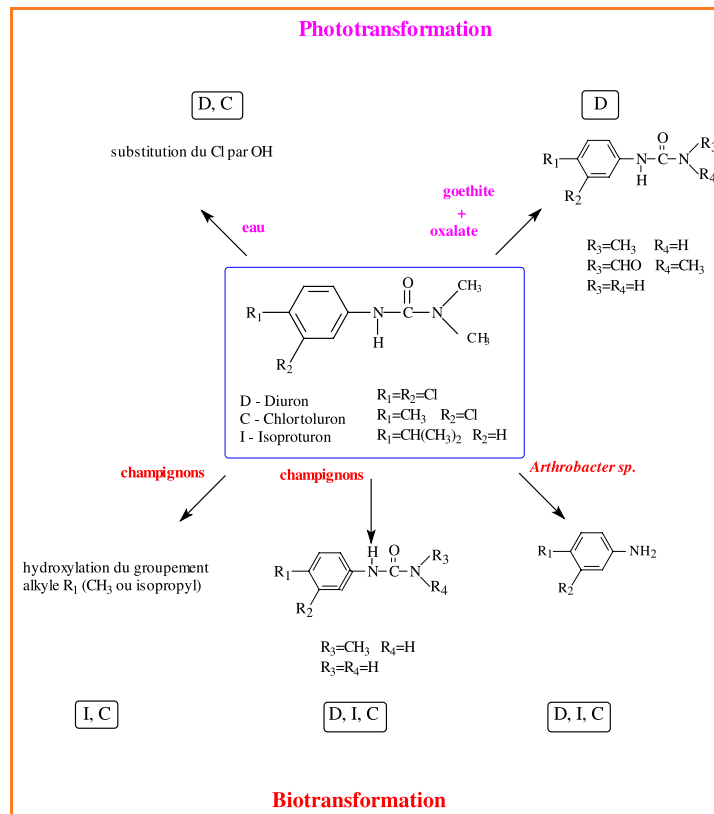


Schéma 10 - Ensemble des métabolites et produits susceptibles de se former dans l'environnement naturel.

Par contre, D₂, le dérivé hydroxylé en position méta, est transformé par *A. niger* en un nouveau produit de méthylation (OH transformé en OCH₃) et en 5-amino-2-chlorophénol par *Arthrobacter sp.* (voir schéma 11).

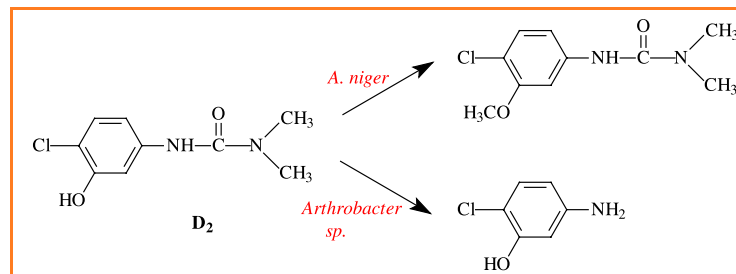


Schéma 11.

Le composé N formyl, D₃, est rapidement transformé par les souches de champignons en un mélange de mono- et didéméthylé D₃ et D₅, en particulier par *C. elegans* et *B. bassiana* ; on peut penser qu'à long terme le métabolite D₅ récalcitrant va s'accumuler dans le milieu. En effet, le seul composé didéméthylé, D₅, s'est montré récalcitrant à toute action biologique avec les micro-organismes testés. D₃ est également biotransformé par la bactérie *Arthrobacter sp.* en D₄ et D₆ (3,4-dichloroaniline) (schéma 12). Le métabolite D₄ conduit à D₅ sous l'action de *B. bassiana* et *C. elegans* (schéma 13).

Enfin, D₆ n'est biotransformé que par les souches fongiques ; il disparaît sans formation de métabolites sous l'action de *C. elegans* et conduit au 3,4-dichloroacétanilide

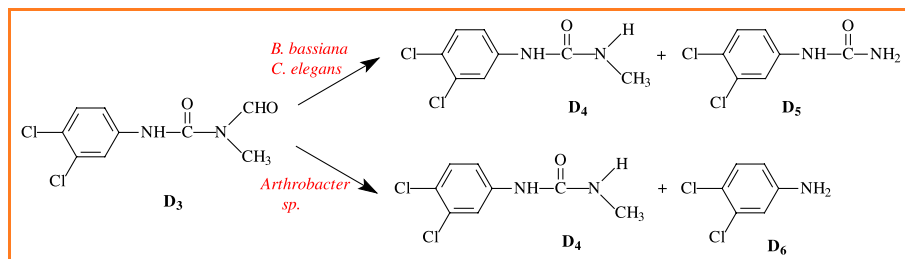


Schéma 12.

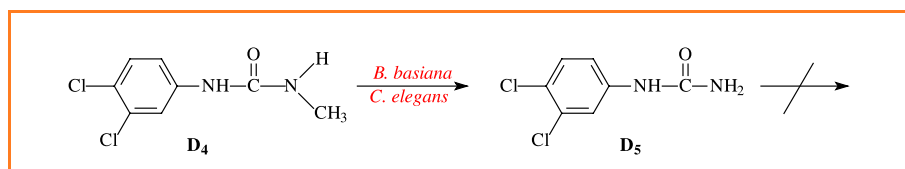


Schéma 13.

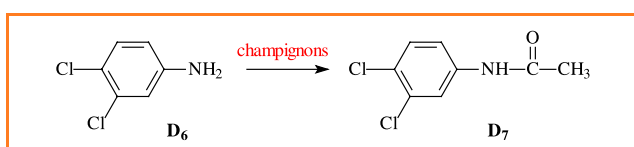


Schéma 14.

D₇ sous l'action de *A. niger*, *B. bassiana* et *M. isabellina* (schéma 14).

A l'exception des composés hydroxylés correspondant à l'élimination d'un atome de chlore, qui se révèlent moins toxiques que le produit de départ, les autres photoproduits et métabolites identifiés sont plus toxiques (résultats obtenus avec le test normalisé Microtox[®]). Le cas le plus critique est celui des anilines substituées dont la toxicité peut être supérieure de deux ordres de grandeur. Cependant, la biotransformation des produits de dégradation semble conduire à une légère détoxification du milieu. Ainsi, les produits D₃ (CE₅₀ = 7,3 mg/L, voir note pour la définition de CE₅₀) et D₆ (CE₅₀ = 0,48 mg/L), qui comptent parmi les produits de dégradation les plus toxiques obtenus, sont transformés en D₅ et D₆, dont les CE₅₀ sont respectivement de 15,0 et 11,9 mg/L. Cependant, dans les conditions testées, le composé D₅ constitue le « métabolite final » de plusieurs produits et ce composé présente une toxicité supérieure à celle du diuron, dont la CE₅₀ est supérieure à la limite de solubilité (171 μ.mol.L⁻¹).

Étude sur le terrain

Les analyses d'échantillons d'eaux naturelles ont mis en évidence la présence de l'isoproturon et du diuron dans les eaux de surface de la région du lac Greifensee en Suisse [6]. Les concentrations enregistrées sont loin d'être négligeables : ainsi dans la rivière Aabach, le taux d'isoproturon mesuré après les premières précipitations succédant l'application de l'herbicide est largement supérieur aux normes européennes établies pour les eaux destinées à la consommation humaine.

De plus, les analyses effectuées juste après l'application de l'isoproturon ont montré qu'une faible concentration en

produit monodéméthylé était déjà détectable. Or d'après les études d'écotoxicité, ce produit, comme la plupart des produits de dégradation, est plus toxique que l'herbicide de départ. Cette étude met également en évidence la rémanence du diuron : cet herbicide est encore détecté dans les eaux de surface alors qu'actuellement il est très peu utilisé dans cette région.

Conclusion

Un pesticide de la famille des diméthylphénylurées répandu sur le sol peut subir toute une gamme de transformations reliées à la présence d'agents agressifs tels que les micro-organismes et la lumière solaire, les réactions d'hydrolyse et d'oxydation étant quasiment négligeables. D'une façon générale, on observe une attaque sur les groupements alkyles portés par le noyau aromatique ou par l'atome d'azote de la fonction urée. Seule la phototransformation directe entraîne quasi spécifiquement la substitution d'un atome de chlore par un groupement hydroxyle. Cette dernière réaction peut se révéler favorable pour l'environnement car le composé hydroxylé est, le plus souvent, plus facilement biodégradable que le dérivé chloro-aromatique de départ. Cependant, l'interaction directe avec la lumière solaire ne peut permettre d'atteindre un stade de dégradation très avancée de ces composés, les spectres d'absorption des photoproduits de transformation ultérieure ne présentant pas de recouvrement avec le spectre solaire. La biodégradation et la photodégradation induites par les oxydes de fer en présence d'agents complexants tels que les oxalates, modèles de la matière organique, peuvent provoquer une dégradation plus avancée, voire la complète minéralisation du composé.

Seule la phototransformation directe entraîne quasi spécifiquement la substitution d'un atome de chlore par un groupement hydroxyle. Cette dernière réaction peut se révéler favorable pour l'environnement car le composé hydroxylé est, le plus souvent, plus facilement biodégradable que le dérivé chloro-aromatique de départ. Cependant, l'interaction directe avec la lumière solaire ne peut permettre d'atteindre un stade de dégradation très avancée de ces composés, les spectres d'absorption des photoproduits de transformation ultérieure ne présentant pas de recouvrement avec le spectre solaire. La biodégradation et la photodégradation induites par les oxydes de fer en présence d'agents complexants tels que les oxalates, modèles de la matière organique, peuvent provoquer une dégradation plus avancée, voire la complète minéralisation du composé.

Notes et références

Abiotique Qui ne fait pas intervenir les organismes vivants ; cela concerne principalement les réactions chimiques (hydrolyse, oxydoréduction...) et photochimiques (lumière solaire sur les sols et dans les eaux de surface).

Biotique Qui fait intervenir les organismes vivants.

CE₅₀ Concentration de polluant efficace à 50 % pour le test utilisé ; plus sa valeur est faible, plus le composé est toxique.

- [1] Ducruet J.-M., Les inhibiteurs du photosystème II, *Les herbicides : mode d'action et principes d'utilisation*, R. Scalla (éd.), INRA, Paris, **1991**, p. 79.
- [2] Garmouma M., Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., Spatial and temporal variations of herbicide (triazines and phenylurea) concentrations in the catchment basin of the Marne river (France), *Sci. Total Environ.*, **1998**, *224*, p. 93.
- [3] Gaillardon P., Sabar M., Changes in the concentrations of isoproturon and its degradation products in soil and soil solution during incubation at two temperatures, *Weed Res.*, **1994**, *34*, p. 243.
- [4] Madhun Y.A., Freed V.H., Degradation of the herbicides bromacil, diuron and chlortoluron in soil, *Chemosphere*, **1987**, *16*, p. 1003.
- [5] Pieuchot M., Perrin-Ganier C., Portal J.M., Schiavon M., Study on the mineralization and degradation of isoproturon in three soils, *Chemosphere*, **1996**, *33*, p. 467.
- [6] Tixier C., thèse, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand), (DU1159), *Photo- et biotransformation de trois herbicides de type phénylurée : structure, synthèse et écotoxicité des intermédiaires, études sur le terrain*, **1999**.
- [7] Tixier C., Bogaerts P., Sancelme M., Bonnemoy F., Twangilimana L., Cuer A., Bohatier J., Veschambre H., Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron : structure and toxicity of metabolites, *Pest. Manag. Sci.*, **2000**, *56*, p. 455.
- [8] Tixier C., Sancelme M., Ait Aissa S., Widehem P., Bonnemoy F., Cuer A., Truffaut N., Veschambre H., Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter sp. N2*: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi, *Chemosphere*, **2002**, *46*, p. 519.
- [9] Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C., *Illustrated handbook of physical properties and environmental fate for organic chemicals*, vol. 5, Lewis Publishers, New York, **1997**.

- [10] Scheunert I., Armstroff A., Schroll R., Budzikiewicz H., Verhalten des Herbizids Isoproturon an der grensfläche Boden/luft in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften, *Mitteilungen der deutschen bodenkundlichen Gesellschaft*, **1998**, *88*, p. 229.
- [11] Harris C.I., Sheets T.J., Influence of soil properties on adsorption and phytotoxicity of CIPC, diuron and simazine, *Weeds*, **1965**, *13*, p. 215.
- [12] Madhun Y.A., Freed V.H., Young J.L., Fang S.C., Sorption of bromacil, chlortoluron and diuron by soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1986**, *50*, p. 1467.
- [13] Perrin-Ganier C., Schiavon M., Portal J.M., Babut M., Dégradation de l'isoproturon et disponibilité de ses résidus dans le sol, *Weed Res.*, **1995**, *35*, p. 257.
- [14] Nitschke L., Schüssler W., Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants, *Chemosphere*, **1998**, *36*, p. 35.
- [15] Jirkovsky J., Faure V., Boule P., Photolysis of diuron, *Pestic. Sci.*, **1997**, *50*, p. 42.
- [16] Tanaka F.S., Hoffer B.L., Wien R.G., Photolysis of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) in dilute aqueous solution, *Toxicol. Environ. Chem.*, **1986**, *11*, p. 261.
- [17] Millet M., Palm W.U., Zetzsch C., Investigation of the photochemistry of urea herbicides (chlortoluron and isoproturon) and quantum yields using polychromatic irradiation, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1998**, *17*, p. 258.
- [18] Richard C., Vialaton D., Aguer J.P., Andreux F., Transformation of monuron photosensitized by soil extracted humic substances: energy or hydrogen transfer?, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, *111*, p. 265.
- [19] Boulkamh A., Richard C., Photochemical transformation of aqueous parahalogeno-phenylureas: evidence for the intermediary formation of carbenes, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, p. 849.
- [20] Mazellier P., Sulzberger B., Diuron degradation in irradiated heterogeneous iron/oxalate systems: the rate determining step, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, p. 3314.
- [21] Voelker B.M., Morel F.M.M., Sulzberger B., Iron redox cycling in surface waters: effect of humic substances and light, *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, p. 1004.
- [22] Mazellier P., Bolte M., Photodegradation of diuron induced by iron (III) in the aquatic environment, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1998**, *70*, p. 163.
- [23] Galichet F., Mailhot G., Bonnemoy F., Bohatier J., Bolte M., Iron (III) photoinduced degradation of isoproturon: correlation degradation toxicity, *Pest. Management Science*, sous presse.



Michèle Bolte

est directrice de recherche CNRS au Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire à l'Université Blaise-Pascal de Clermont-Ferrand*.

* Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, UMR CNRS 6505, Université Blaise-Pascal, 63177 Aubière Cedex.
Tél. : 04 73 40 71 71. Fax : 04 73 40 77 00.
Courriel : michele.bolte@univ-bpclermont.fr



Capture, solubilisation et vectorisation de principes actifs
Des solutions adaptées à l'échelle moléculaire

BioCydex développe des produits et des procédés liés à la capture, la solubilisation et la vectorisation de principes actifs dans le domaine de la santé humaine et vétérinaire de l'ingénierie biologique et de la chimie fine.

BioCydex, met à disposition ses technologies propriétaires intégrables pour :

- améliorer la solubilité et l'index thérapeutique de médicaments hydrophobes ;
- optimiser les protocoles de diagnostic (fluorescence,...) ;
- concevoir de nouvelles formulations en dermo-cosmétique et nutraceutique.



BioCydex a été lauréat du concours national 2002 d'aide à la création d'entreprise et a obtenu le prix amorçage StartWest 2003.

Aujourd'hui BioCydex développe ses produits et ses procédés en partenariat avec plusieurs groupes industriels français et européens.

BioCydex
40, avenue du Recteur Pineau
86022 Poitiers cedex
France
Tél. : +33 549 453 722
Fax : +33 549 470 876
contact@biocydex.com