

La lumière solaire à l'assaut des polluants

Claire Richard (*coordinatrice*), Alexandra Ter Halle, Mohamed Sarakha, Patrick Mazellier et Jean-Marc Chovelon

Résumé Les polluants organiques dispersés dans la partie superficielle des eaux de surface, à la surface des sols ou des végétaux subissent des transformations chimiques dues à l'action directe du rayonnement solaire ou par l'intermédiaire des composés naturels absorbants et producteurs d'espèces réactives. Il est nécessaire d'acquérir des données sur ces réactions car elles conditionnent le devenir des polluants dans l'environnement et peuvent modifier leur toxicité.

Mots-clés **Eaux de surface, sol, végétal, photoproduits, matières organiques naturelles, ions nitrate, rayonnement solaire.**

Abstract **Solar light against pollutants**

Organic pollutants present in the upper layer of surface waters, on the surface of soil or of leaves undergo phototransformation due to the direct absorption of solar light or through intermediary natural absorbing components that photogenerate reactive species. It is really needed to improve our knowledge on these reactions that affect the fate of pollutants in the environment as well as their toxicity.

Keywords **Surface waters, soils, leaves, photoproducts, natural organic matter, nitrate ions, solar light.**

De nombreux composés chimiques sont rejetés dans l'environnement de façon chronique ou accidentelle (*figure 1*). Ces molécules représentent un danger potentiel pour les organismes vivants avec lesquels ils sont susceptibles d'entrer en contact (faune, flore, êtres humains) et leur présence dans les différents compartiments environnementaux est devenue un sujet de préoccupation majeur. Pour apprécier le risque réel qu'ils font courir, il est nécessaire d'obtenir un maximum de données sur leur toxicité propre ainsi que sur leur devenir dans l'environnement (transfert entre compartiments, transformation).

Une fois dispersés dans le milieu naturel, les composés organiques subissent généralement des transformations chimiques sous l'action des microorganismes ou par le biais de réactions physico-chimiques. Il est essentiel d'acquérir une meilleure connaissance de ces réactions, d'identifier les produits de transformation et de mesurer leur toxicité afin de mieux évaluer les risques encourus par le monde vivant du fait de l'introduction de ces substances dans l'environnement.

La photochimie est l'une des principales voies de dégradation abiotiques. En effet, la lumière solaire arrivant à la surface de la Terre présente une limite inférieure dans l'ultraviolet qui se situe autour de 300 nm ; or ce rayonnement est suffisamment énergétique pour provoquer la transformation chimique des substances qui l'absorbent. En accord avec ceci, les travaux publiés dans la littérature depuis plus de vingt ans ont apporté la preuve que la lumière solaire joue un rôle important dans le devenir des polluants dans les différents compartiments de l'environnement : eaux de surface, surface des sols ou des végétaux.

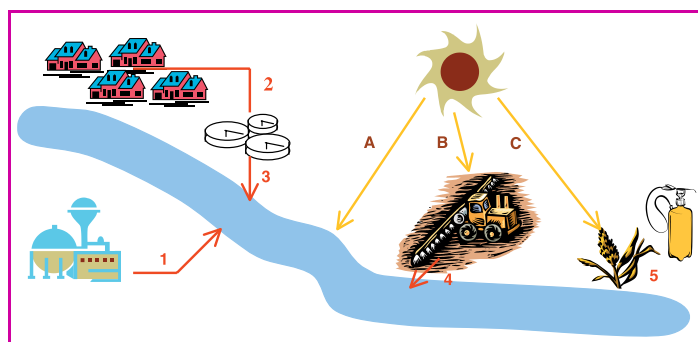


Figure 1 - Les polluants chimiques dans l'environnement.

— : transfert des contaminants dans le compartiment aquatique ;
 — : réactions photochimiques (réactions A : dans l'eau ; B : sur les sols ; C : sur les végétaux).

1 : déversement accidentel, eaux usées des industries ; 2 : eaux usées urbaines ; 3 : effluents de station d'épuration ; 4 : pulvérisation et lessivage des produits phytosanitaires ; 5 : pulvérisation des produits phytosanitaires sur végétaux.

Les eaux de surface, siège des réactions photochimiques

Les eaux de surface (lacs, rivières, fleuves et océans) sont le siège de réactions photochimiques dans leur partie superficielle, c'est-à-dire dans la zone où le rayonnement solaire pénètre. Les études entreprises répondent à deux objectifs : le premier consiste à évaluer l'aptitude des polluants organiques à se photodégrader (vitesse) et à caractériser leurs voies de phototransformation (structure des produits de dégradation) ; le deuxième est d'approfondir les connaissances sur le fonctionnement du milieu aquatique

sous irradiation, ce sont alors les constituants absorbants des eaux de surface (matière organique dissoute (MOD), fer et ses complexes, ions nitrate) qui sont plus particulièrement étudiés. Ces objectifs sont en fait complémentaires car les constituants absorbants du milieu aquatique jouent un rôle majeur dans le comportement photochimique des polluants.

Deux grands types de réactions photochimiques se produisent dans la partie superficielle des milieux aquatiques (figure 2) : les réactions de **phototransformation directe** et les réactions **photoinduites** ou **photosensibilisées**. Dans le premier cas, le composé se transforme après avoir absorbé la lumière solaire. Cela suppose qu'il absorbe les photons de longueur d'onde supérieure ou égale à 300 nm et que les états excités produits donnent lieu à des réactions chimiques. Dans le deuxième cas, la lumière est absorbée par les constituants du milieu aquatique. Ces derniers vont alors générer des espèces réactives, oxydantes ou réductrices, susceptibles de réagir avec les polluants organiques et de les dégrader.

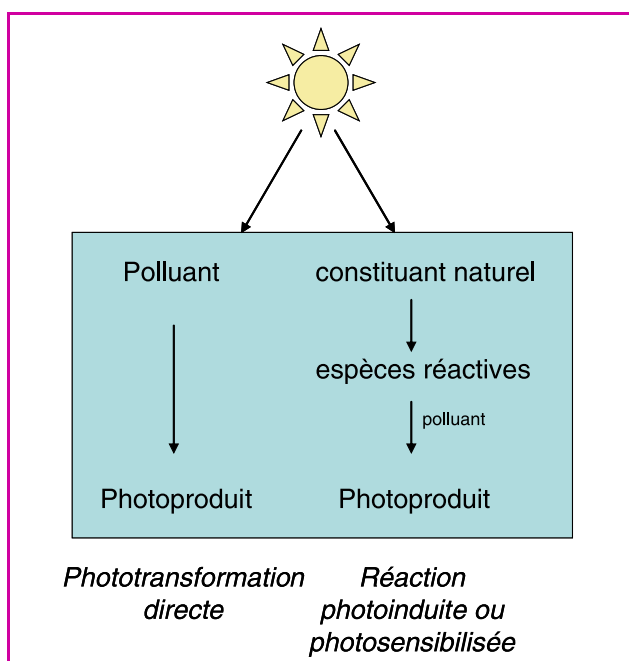


Figure 2 - Voies de phototransformation des polluants dans le milieu aquatique.

Le principal constituant des eaux absorbant la lumière solaire est la matière organique naturelle dissoute (MOD). Sous cette dénomination se trouve regroupé l'ensemble des constituants organiques du milieu aquatique de taille inférieure à 0,45 μm . La MOD est composée de molécules chimiques simples et de macromolécules de structures plus complexes (substances humiques) qui lui confèrent sa coloration brune. Ces macromolécules, qui possèdent de nombreux centres absorbants, sont le siège de réactions photochimiques diverses au cours desquelles sont générés différents types d'espèces réactives (figure 3) [1]. Des électrons solvatés sont produits, mais très peu de cas de réduction sont décrits dans la littérature. Les électrons sont préférentiellement captés par l'oxygène et les radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$ ainsi formés évoluent vers la production de H_2O_2 . Les états excités triplets de la MOD (MOD^*) jouent un rôle majeur : d'une part, ils sont à l'origine de la formation d'oxygène singulet détectée dans les eaux de surface, et

d'autre part, certains d'entre eux sont impliqués dans l'oxydation des polluants. La production de radicaux hydroxyles est également rapportée dans la littérature. Ces espèces peuvent se former selon plusieurs voies, comme par exemple la réaction de Photofenton dans les eaux acides. Des radicaux de type oxyde ou peroxyde sont également vraisemblablement générés lors de l'exposition de la MOD à la lumière solaire. Cependant, le rôle exact de ces radicaux, difficiles à caractériser, est mal connu.

Les ions nitrate (NO_3^-) qui absorbent la lumière solaire autour de 305 nm sont eux aussi une source de radicaux hydroxyles [2]. Les radicaux hydroxyles sont très oxydants et réagissent avec tous les types de substrats. Peu sélectifs, ils sont aussi facilement captés par les constituants du milieu aquatique, tels que la MOD ou les ions carbonate (HCO_3^-), de sorte que leur rôle dans la transformation des polluants organiques reste très limité. Le radical-anion carbonate $\text{CO}_3^{\cdot-}$ formé par oxydation des ions carbonate par les radicaux hydroxyles réagit avec une grande variété de substrats [3].

De nombreuses études de photodégradation en milieu aquatique sont rapportées dans la littérature. Elles concernent les différentes catégories de composés anthropogéniques présents dans le milieu aquatique ou susceptibles de l'être : produits phytosanitaires, produits pharmaceutiques, détergents, notamment. Nous avons choisi d'illustrer cette synthèse bibliographique par l'exemple du Diclofénac, un anti-inflammatoire utilisé dans le monde entier et produit à des centaines de tonnes par an. Ce composé est connu pour être peu biodégradable et sa présence dans les effluents de stations de traitement des eaux a souvent été mentionnée. Une étude détaillée, qui avait pour cadre les eaux du lac suisse Greifensee particulièrement pollué par ce médicament, lui a été consacrée [4]. L'objectif de l'étude était d'identifier les sources de pollution et de suivre le devenir du Diclofénac. Le lac Greifensee, qui reçoit les eaux de plusieurs villages et de trois stations de traitement, est un excellent site d'étude car il est instrumenté et des prélèvements à l'entrée et en sortie de lac peuvent être réalisés. Suivant la période de l'année et la localisation du site de prélèvement, des concentrations de Diclofénac comprises entre 370 et 12 ng/L ont été mesurées. L'analyse des différentes données a permis d'établir que la principale source de pollution était les stations de traitement des eaux du lac et que la concentration de Diclofénac se réduisait d'environ 90 % au cours de son passage dans le lac, surtout en été. Ces observations montrent que le Diclofénac subit une transformation photochimique.

En marge des études de terrain, des expériences de laboratoire ont été entreprises pour caractériser les produits

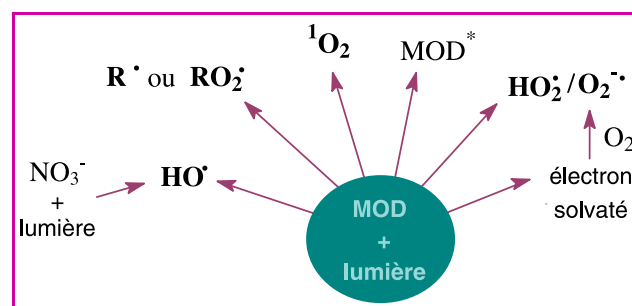


Figure 3 - Espèces réactives produites photochimiquement dans les eaux de surface.

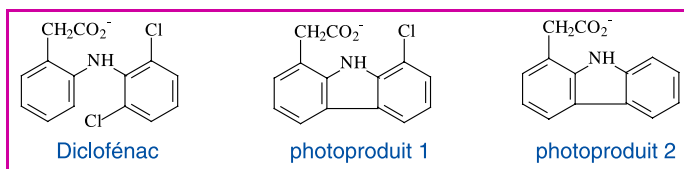


Figure 4 - Structure chimique du Diclofénac et de ses deux principaux produits de photodégradation.

de photodégradation. Des échantillons d'eau du lac ont été prélevés et enrichis en Diclofénac pour obtenir des concentrations finales de 100 ng/L. Ces solutions ont été exposées à la lumière solaire et analysées. Une dégradation rapide du composé (durée de vie ~ 1 jour) a alors été observée. L'analyse par couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse des échantillons irradiés a permis de détecter trois photoproduits, dont deux ont pu être caractérisés de façon certaine (voir leur structure *figure 4*). Le premier résulte du départ de HCl, ce qui conduit à une cyclisation. Le second est un analogue déchloré du premier. Le passage de l'un à l'autre est vraisemblablement photochimique, mettant en jeu les constituants réducteurs dissous dans l'eau, à savoir la MOD. Les deux composés sont photodégradables et ne s'accumulent pas dans le milieu. Cependant, il n'a pas été possible de caractériser les produits de réaction ultérieurs du fait d'une grande dilution des solutions. Cette étude sur le Diclofénac est un excellent exemple de l'apport de la photochimie dans l'autoremédiation du milieu aquatique. Cependant, bien que très complète sur les aspects cinétiques, elle laisse dans l'ombre de nombreuses questions concernant la nature des produits stables de réaction, leur devenir et leur toxicité. On peut néanmoins supposer que les photoproduits qui sont moins halogénés que le Diclofénac présentent une plus faible toxicité.

Le sol, un milieu complexe et multifonctionnel

Le sol est un milieu complexe et multifonctionnel : il est constitué d'une partie minérale (argiles, limons, sables, oxydes de métaux de transition...) et d'une partie organique (acides humiques, fulviques...) qui lient les particules minérales. Chaque sol possède des proportions d'argiles, de limons et de sables qui lui sont propres et qui lui confèrent sa texture. Beaucoup de polluants organiques sont présents en quantité non négligeable à la surface des sols, et il est admis que sur les premiers dixièmes de millimètre, ils peuvent subir une dégradation sous l'action du rayonnement solaire. Plus profondément, seuls les processus de biodégradation peuvent intervenir.

Les processus photophysiques et/ou photochimiques induits par l'absorption des photons par des composés organiques à la surface du sol sont plus complexes que dans l'eau. Il a souvent été montré qu'un polluant déposé ou adsorbé sur de l'argile ou sur le sol présente des propriétés spectroscopiques différentes de celles observées en solution aqueuse : le maximum d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'onde et l'efficacité d'absorption, c'est-à-dire le coefficient d'absorption molaire, est plus importante

qu'en solution. Ainsi certaines molécules, qui n'absorbent pas le rayonnement solaire en solution, présentent une absorption significative à $\lambda > 300$ nm sur support solide et vont ainsi être photodégradés sous l'action directe de la lumière solaire. Pour ces différentes raisons, la photodégradation des polluants organiques sur les sols mérite elle aussi d'être examinée. Nous aborderons successivement les aspects cinétique et analytique des réactions, en insistant sur les principaux facteurs qui conditionnent ces réactions et en nous appuyant sur quelques exemples de la littérature.

Les études cinétiques se heurtent à plusieurs difficultés. D'une part, le suivi du composé rend nécessaire son extraction et sa mise en solution, cette étape devant être quantitative. D'autre part, estimer la fraction de lumière absorbée par le composé à l'état solide est toujours délicat. Trois phénomènes différents sont impliqués : la transmission et la réflexion de la lumière ainsi que l'absorption par les constituants du sol, tels que l'argile et la matière organique (*figure 5a*). Il a été clairement démontré que la pénétration de la lumière dans le sol est très limitée et ne concerne que les 200 premiers micromètres pour les longueurs d'onde comprises entre 275 et 500 m [5].

L'allure générale de la courbe de disparition du polluant à la surface du sol en fonction de la durée d'irradiation présente deux parties distinctes (*figure 5b*) : la première partie, rapide, représente la photodégradation du polluant sur les premières couches du sol, alors que la seconde, lente, correspond à la diffusion du polluant de la partie non éclairée vers la partie irradiée du sol [6]. Les vitesses dépendent de la nature du polluant, de la texture et de la composition du sol. Outre la pénétration de la lumière, plusieurs autres facteurs ont une influence sur la vitesse de disparition du polluant [7] :

- L'augmentation de la porosité du milieu favorise la diffusion du polluant et la pénétration de la lumière. Par exemple, la durée de demi-vie de certains herbicides passe de 17 à 10 jours quand la teneur du sable augmente de 3 à 68 %.
- La teneur en humidité augmente considérablement la vitesse de disparition en favorisant la diffusion du polluant et en modifiant les processus d'adsorption.
- La présence de matière organique peut conduire à deux effets radicalement opposés : soit favoriser la dégradation des polluants par photolyse induite, soit au contraire la diminuer par effet de filtre (la lumière est absorbée majoritairement par la matière organique) ou par désactivation des états excités du polluant. Dans le cas de la photolyse induite, la phototransformation met en jeu la formation d'espèces réactives capables de dégrader le polluant jusqu'à une éventuelle minéralisation, comme en solution aqueuse.

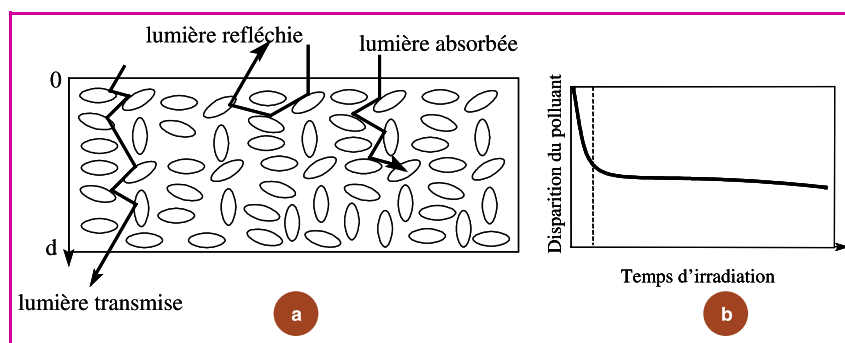


Figure 5 - (a) Pénétration de la lumière dans le sol. (b) Profil de disparition du polluant.

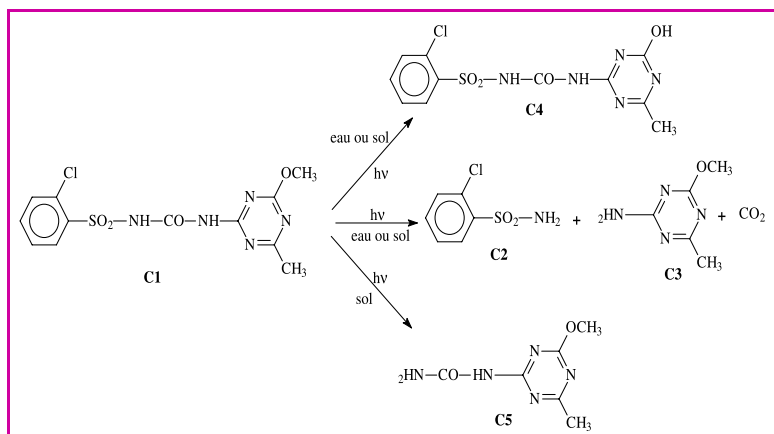


Figure 6 - Photolyse du chlorsulfuron dans l'eau et sur le sol.

- Pour beaucoup de composés aromatiques, la durée de vie des états excités réactifs tels que les triplets est plus élevée quand ils sont adsorbés sur la silice ou l'alumine, rendant ainsi ces molécules plus aptes à être transformées par des processus photochimiques.

- Il est rapporté dans la littérature que l'excitation photochimique de certaines argiles peut produire des espèces activées de l'oxygène, tel le radical hydroxyle.

Sur le plan analytique, les réactions de phototransformation sur le sol sont assez difficiles à réaliser. Tout d'abord, l'étape d'extraction à l'aide de solvants organiques ne permet pas toujours de récupérer l'ensemble des photoproduits adsorbés. Ensuite, on peut s'attendre à observer beaucoup de photoproduits, car outre ceux issus de la photodégradation directe, il faut rajouter ceux provenant de la biodégradation. Nous allons illustrer ces propos avec les sulfonilurées, une famille d'herbicides largement utilisés dans l'agriculture.

Le chlorsulfuron (C1) est un composé de cette famille dont la photodégradation a été étudiée dans l'eau et sur sol [8]. L'irradiation solaire en solution aqueuse conduit à la formation de plusieurs produits (*figure 6*), qui résultent de la coupure de la liaison NH-CO assistée par l'eau avec formation des composés C2 et C3 et de dioxyde de carbone. Il y a également substitution du groupement OCH₃ par un groupement OH pour former le composé C4. Dans le sol, ces mêmes réactions, qui semblent pourtant nécessiter l'intervention de l'eau, ont été observées. Le produit C5 formé par coupure de la liaison SO₂-NH est en revanche détecté à la surface du sol mais pas en solution aqueuse. Une explication serait que cette réaction est spécifique du milieu solide, ou que le produit ainsi formé n'est pas détectable dans l'eau à cause de son instabilité dans ce milieu. Les auteurs ont enfin comparé la vitesse de biodégradation du chlorsulfuron dans le sol avec sa vitesse de photodégradation à la surface du sol. Ils en ont conclu que la photodégradation, bien que mineure, jouait un rôle dans la transformation du composé. Cette étude mériterait d'être complétée par des bilans massiques et par des études de toxicité des produits de transformation.

Les feuilles de végétaux, une niche sous-estimée pour des réactions photochimiques

Sur Terre, la végétation représente une surface considérable : près de 80 % des continents sont couverts

par des plantes et la surface d'un végétal est de 6 à 14 fois plus importante que l'espace qu'il occupe au sol. Ce compartiment est sujet à la pollution, au même titre que l'eau, l'air et le sol : d'une part, les végétaux sont contaminés par des pesticides lors du traitement des cultures, et d'autre part, les feuilles sont de véritables filtres à air ayant la capacité de piéger les polluants organiques persistants de l'atmosphère (POP). Il est donc nécessaire de tenir compte des réactions photochimiques se produisant à la surface des végétaux pour évaluer le devenir des polluants dans l'environnement. Ces réactions sont importantes car les feuilles s'orientent naturellement vers le soleil pour améliorer le rendement de photosynthèse.

La surface des feuilles est recouverte d'un mince film lipidique, la cuticule, de 0,1 à 10 μm d'épaisseur, qui permet à la plante de réduire les pertes d'humidité tout en empêchant l'entrée de pathogènes ou xénobiotiques dans les feuilles (*figure 7*). Il y a accumulation des polluants dans la cuticule [9] et c'est dans cette seule région que les réactions photochimiques peuvent avoir lieu. En effet, une fois la molécule entrée dans les cellules internes, la voie métabolique est prédominante. La cuticule est principalement constituée de cire cuticulaire ; elle comprend des alcanes et des alcools à longues chaînes, des acides gras et leurs dérivés estérifiés auxquels s'ajoutent des substances minoritaires telles que les triterpènes, les stérols et des flavonoïdes.

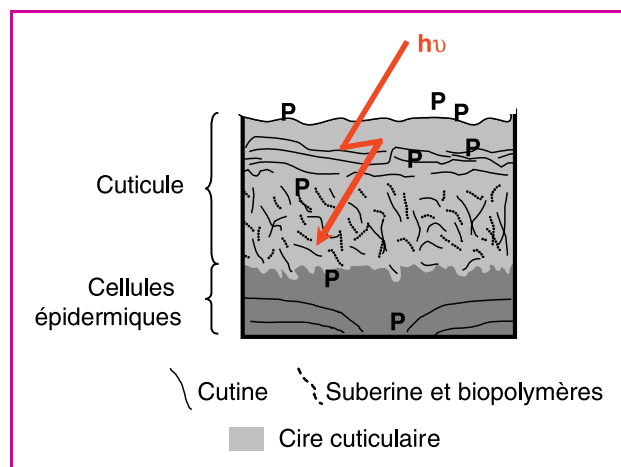


Figure 7 - Coupe transversale d'une feuille.

Peu de travaux ont été consacrés jusqu'alors à la phototransformation des polluants sur les surfaces végétales, mais ils prouvent tous la pertinence de ce type d'étude. Dans le cas de pollution des végétaux par dépôt atmosphérique, le dosage des POP dans des espèces d'arbres communes est souvent utilisé comme bio-indicateur afin de surveiller la qualité de l'air. Cependant, tant que les phénomènes de dégradation photochimique de ces polluants ne seront pas pris en compte, faute de données expérimentales, ces modèles de veille de la pollution atmosphérique resteront incomplets [10].

Dans le cas de la contamination des cultures par les pesticides, une meilleure connaissance des réactions photochimiques permettrait d'estimer la persistance des

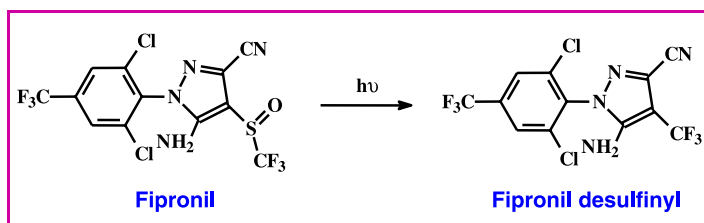


Figure 8 - Phototransformation du fipronil.

matières actives, d'identifier les photoproduits et d'étudier en détail leur risque toxicologique. Le cas du fipronil est intéressant (figure 8). Cet insecticide, mis au point par Rhône-Poulenc en 1987, a été commercialisé à partir de 1993 sous le nom de Régent et son utilisation est actuellement interdite. Le fipronil possède un groupement trifluorométhylsulfanyl qui lui confère une réactivité photochimique particulière. Sous irradiation, le fipronil subit une réaction de photoextrusion qui conduit au produit desulfinylyl. Cette réaction a été observée dans différents milieux (dans l'eau, sur les sols et sur les cultures). Mais alors que dans l'eau, la durée de demi-vie du fipronil est de deux à quatre jours [11], elle devient inférieure à une journée sur les feuilles de poiriers (ensoleillement au mois d'août) [12]. Le photoproduit desulfinylyl est très stable à la lumière solaire, quelque soit le milieu d'étude. Dans la mesure où il possède une activité neurotoxique similaire à celle du fipronil, il y a matière à s'interroger sur la nature du composé réellement impliqué dans l'activité insecticide observée: le fipronil ou son photoproduit ? Le fipronil constitue un exemple type de composé pour lequel les données sur le devenir dans l'environnement sont incomplètes.

Conclusion

La photochimie est une voie avérée de transformation de polluants organiques dans les différents compartiments de l'environnement. Pour un composé donné, la réactivité est propre à chaque milieu : elle dépend des constituants du milieu et de l'état physique du polluant. L'essentiel des travaux entrepris concerne les eaux de surface. Pourtant, les autres compartiments méritent également l'attention et doivent être intégrés dans les études pour une vue plus globale sur le comportement photochimique des polluants dans l'environnement.

Références

- [1] Richard C., Canonica S., Aquatic phototransformation of organic contaminants induced by coloured dissolved natural organic matter, *The Handbook of Environmental Chemistry*, O. Hutzinger (ed), vol. 2 (L) : *Environmental Photochemistry*, Part II., P. Boule, D. Bahneman, P. Robertson, **2005**, p. 299.
- [2] Warneck P., Wurzinger C., Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of nitrate in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, p. 6278.
- [3] Neta P., Huie R.E., Ross A.B., Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, *17*, p. 1027.
- [4] Buser H.R., Poiger T., Müller M.D., Occurrence and fate of the pharmaceutical drug Diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, p. 3449.

- [5] Ciani A., Goss K.U., Schwarzenbach P.R., Determination of molar absorption coefficients of organic compounds adsorbed in porous media, *Chemosphere*, **2005**, *61*, p. 1410.
- [6] Balmer M.E., Goss K.U., Schwarzenbach R.P., Photolytic transformation of organic pollutant on soil surfaces - An experimental approach, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, p. 1240.
- [7] Romero E., Dios G., Mingorance M.D., Matallo M.B., Pena A., Sanchez-Rasero F., Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight, *Chemosphere*, **1998**, *37*, p. 577.
- [8] Streck H., Fate of chlorsulfuron in the environment. 2. Field evaluations, *Pestic. Sci.*, **1998**, *53*, p. 29.
- [9] Schreiber L., Schorn K., Heimburg T., ²H NMR study of cuticular wax isolated from *Hordeum vulgare* L. leaves: identification of amorphous and crystalline wax phases, *Eur. Biophysics J.*, **1997**, *26*, p. 371.
- [10] Niu J., Chen J., Martens D., Henkelmann B., Quan X., Yang F., Seidlitz H.K., Schramm K.W., The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles, *Sci. Total Environ.*, **2004**, *322*, p. 231.
- [11] Walse S.S., Morgan S.L., Kong L., Ferry J.L., Role of dissolved organic matter, nitrate, and bicarbonate in the photolysis of aqueous fipronil, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, p. 3908.
- [12] Hainzl D., Casida J.E., Fipronil insecticide: novel photochemical desulfinylation with retention of neurotoxicity, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1996**, *93*, p. 12764.



C. Richard



A. Ter Halle



M. Sarakha



J.-M. Chovelon

Claire Richard (coordinatrice) est directrice de recherche, **Alexandra Ter Halle** est chargée de recherche, et **Mohamed Sarakha** est professeur au Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire à



P. Mazellier

l'Université Blaise Pascal¹, dirigé par Claire Richard.

Jean-Marc Chovelon est professeur à l'Université de Lyon 1 dans le laboratoire IRCELYON².

Patrick Mazellier est chargé de recherche au Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement (LCEE), Université de Poitiers³.

¹ Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand 2), 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.

Courriels : Claire.richard@univ-bpclermont.fr, Alexandra.ter-halle@univ-bpclermont.fr, Mohamed.sarakha@univ-bpclermont.fr

² IRCELYON, UMR 5256, Université Claude Bernard-Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : jean-marc.chovelon@ircelyon.univ-lyon1.fr

³ Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement (LCEE), Université de Poitiers, bât. ESIP, 40 av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

Courriel : patrick.mazellier@univ-poitiers.fr