

Article

« Oxydation du diuron et identification de quelques sous-produits de la réaction »

R. M. Ramirez Zamora et R. Seux

Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 12, n° 3, 1999, p. 545-560.

Pour citer cet article, utiliser l'information suivante :

URI: <http://id.erudit.org/iderudit/705365ar>

DOI: 10.7202/705365ar

Note : les règles d'écriture des références bibliographiques peuvent varier selon les différents domaines du savoir.

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter à l'URI <https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. Érudit offre des services d'édition numérique de documents scientifiques depuis 1998.

Pour communiquer avec les responsables d'Érudit : info@erudit.org

Oxydation du diuron et identification de quelques sous-produits de la réaction

Identification of diuron radical oxidation by-products

R.M. RAMIREZ ZAMORA^{*1}, R. SEUX²

Reçu le 11 mai 1998, accepté le 30 mars 1999^{**}.

SUMMARY

During drinking-water production, pesticides can be modified under the action of powerful oxidizing agents such as ozone. However, the mineralization process is rarely complete and it is therefore important to know both the nature and the concentration of intermediate by-products. The main goal of this work was to identify the Diuron oxidation reaction by-products in order to explain the reaction mechanisms and determine the efficiency factors of proposed treatments to destroy these substances in drinking-water.

Trials were carried out in a continuous "bubbling column" reactor type operating in an up-flow mode. This Pyrex reactor was one meter high with a one liter volume. The Diuron concentration in test solutions was fixed at either 0.01 mg L⁻¹, which is the maximum value found in natural water, and 5 mg L⁻¹ to facilitate the identification of the reaction by-products.

Test solutions were prepared from a standard solution by dilution into ultra-pure water (Total Organic Carbon = TOC < 0.1 mg L⁻¹) buffered with phosphate at pH = 7. The following experimental conditions were used for the 0.01 mg L⁻¹ and 5 mg L⁻¹ test solutions, respectively: O₃ dose = 2 and 6 mg L⁻¹; H₂O₂/O₃ molar ratio = 0.35; contact times = 8 and 30 min. Hypotheses on the nature of the Diuron oxidation reaction by-products were based on previous experiments carried out on Isoproturon and Metoxuron (ALLEMANE 1994; MANSOUR 1992).

1. Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-472 Coyoacán, 04510 México, México.
2. Laboratoire d'Étude et de Recherche en Environnement et en Santé, École Nationale de la Santé Publique, av. du Prof. Léon Bernard, 35043 Rennes cedex, France.

* Correspondance. E-mail : rmrz@pumas.iingen.unam.mx

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 10 mai 2000.

To identify the reaction products, we performed a liquid phase-solid phase extraction on C_{18} -grafted silica cartridges. Diuron byproducts were identified by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS), after a derivatization reaction with butyl-iodide. Results show that during the oxidation reaction the aromatic cycle is preserved in three by-products: N-(3,4 dichlorophenyl)-N-(methyl)-urea (DCPMU), N-(3,4 dichlorophenyl)-urea (DCPU) and 3,4 dichloroaniline (DCA). These compounds were found in Diuron solutions treated with ozone or with the ozone-hydrogen peroxide couple. They were identified by comparing their chromatograms with those of the pure isolated substances (retention times and mass spectra). Products were quantified by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The Diuron transformation percentages were found to be 80% with ozone and 90% with the O_3/H_2O_2 couple under extreme experimental conditions i.e. $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[O_3] = 6 \text{ mg L}^{-1}$ and a 30 minutes reaction time. The TOC measurements show that under these conditions the Diuron mineralization process reaches 50%. A mass balance showed that DCPMU was one of the main oxidation reaction residual by-products with amounts corresponding to 5-7% of the initial quantity of Diuron.

Keys-words: *diuron, oxidation, radical oxidation, identification.*

RÉSUMÉ

Ce travail étudie la dégradation en milieu aqueux de l'herbicide diuron (N-(3,4 dichlorophényl)-N'-(diméthyl)-urée) par oxydation radicalaire. Des solutions de diuron ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$ et 5 mg L^{-1}) tamponnées à $\text{pH} = 7$ ont été traitées par l'ozone et par le couple peroxyde d'hydrogène-ozone (0,35 mole/mole). Les doses d'ozone appliquées ont été de $2 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ pour la solution de diuron à $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ et $6 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ pour la solution à 5 mg L^{-1} . Les temps de réaction utilisés ont été de 30 min pour la forte concentration en diuron et de 8 min pour la concentration faible. L'identification de quelques sous-produits par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) a été réalisée sur les extraits des solutions traitées.

Les résultats montrent que lors de l'oxydation, le cycle aromatique est conservé pour trois sous-produits : la N-(3,4 dichlorophényl)-N-(méthyl)-urée (DCPMU), la N-(3,4 dichlorophényl)-N-(méthyl)-urée (DCPU) et la 3,4 dichloroaniline (DCA). Ces composés ont été identifiés à la fois dans les solutions de diuron traitées par l'ozone et dans celles traitées par le couple ozone-peroxyde d'hydrogène. La quantification du diuron et des sous-produits identifiés a été faite par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Le pourcentage d'oxydation du diuron par l'ozone et le couple ozone-peroxyde d'hydrogène est élevé (respectivement 80 % et 90 %), pour les conditions expérimentales : $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; temps de réaction = 30 min et ozone appliqué = 6 mg L^{-1} . Le dosage du carbone organique total (COT) a mis en évidence une minéralisation partielle de cet herbicide ($\approx 50 \%$). Le bilan massique de la réaction montre que le DCPMU est un des principaux sous-produits d'oxydation du diuron (de 5 à 7 % de la quantité initiale de diuron).

Mots clés : *diuron, oxydation, oxydation radicalaire, identification*

INTRODUCTION

Les phénylurées sont des herbicides azotés présentant dans leur structure la fonction urée substituée en position N, par un dérivé phényl et en position N', par un groupement alkyle ou méthoxy. En raison de leur emploi fréquent dans l'agriculture et pour l'entretien des voies de transport et des espaces urbains, le risque de contamination des eaux superficielles est élevé. Des concentrations de plusieurs $\mu\text{g L}^{-1}$ en diuron (composé très utilisé de cette famille d'herbicides) ont ainsi été fréquemment observées au printemps dans les rivières bretonnes (PORTAL *et al.*, 1992).

Compte tenu des dispositions européennes et de la réglementation française cette situation pose un problème pour la production des eaux d'alimentation. La teneur en pesticides des eaux distribuées est en effet limitée à $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ pour chaque substance identifiée (décret 89.3 du 03.01) et la nouvelle directive communautaire du 3 novembre 1998 (98/83/CEE) relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine étend cette contrainte aux métabolites et sous-produits de réaction.

L'étape de clarification n'a que peu d'effet sur la rétention de ces composés (HART et JONES, 1989 ; MILTNER *et al.*, 1989 ; HOPMAN *et al.*, 1993).

Les procédés de traitement complémentaires actuellement disponibles sont fondés sur :

- l'oxydation (par l'ozone et le couple ozone-peroxyde d'hydrogène) ;
- l'adsorption sur charbon actif (en grains et en poudre).

Les procédés d'oxydation ne permettent pas toujours d'atteindre une minéralisation complète des substances phytosanitaires cibles. Ceci a généralement pour conséquence la formation de sous-produits dont la structure moléculaire et la phytotoxicité sont plus ou moins proches de celles du composé initial. Ceci représente un inconvénient du point de vue de l'efficacité réelle de ces traitements et constitue une difficulté, en raison de la prise en compte des produits de dégradation des pesticides dans la directive communautaire 98/83 CEE.

Ce travail a pour objet d'examiner l'évolution du diuron lors de son oxydation par l'ozone et le système ozone-peroxyde d'hydrogène, en identifiant les principales étapes réactionnelles.

Les résultats de travaux antérieurs relatifs à l'oxydation d'autres phénylurées nous ont permis de formuler des hypothèses sur les mécanismes réactionnels et les composés susceptibles de se former à partir du diuron (ALLEMANE, 1994 ; MANSOUR et MAMOUNI, 1992).

Il semble que trois voies de dégradation soient possibles :

1. Attaque sur les groupements méthyle ou déméthylation avec formation de N'-(3,4 dichlorophényl)-N-(méthyl)-urée (DCPMU) et de N'-(3,4 dichlorophényl)-urée (DCPU).

2. Attaque sur les atomes de chlore ou déhalogénéation pour conduire au N'-(3 chloro-4 hydroxyphényl)-N-(méthyl)-urée et à l'ion chlorure.

3. Attaque sur le groupement amide, avec formation au stade final de dichloroaniline et de nitrate.

Certains de ces sous-produits ont été identifiés lors de la biodégradation en milieu naturel du diuron (ROBERTS *et al.*, 1993 ; SUZUKI et CASIDA, 1981). Mais, aucune étude n'a jusqu'alors été réalisée pour identifier les sous-produits d'oxydation de cet herbicide.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Système expérimental d'oxydation

Les expériences ont été réalisées en continu dans le dispositif expérimental présenté sur la *figure 1*. Le réacteur est une colonne à bulles d'un litre de volume utile. Il permet des prises d'échantillons à différentes hauteurs pour suivre l'évolution des réactions en fonction du temps.

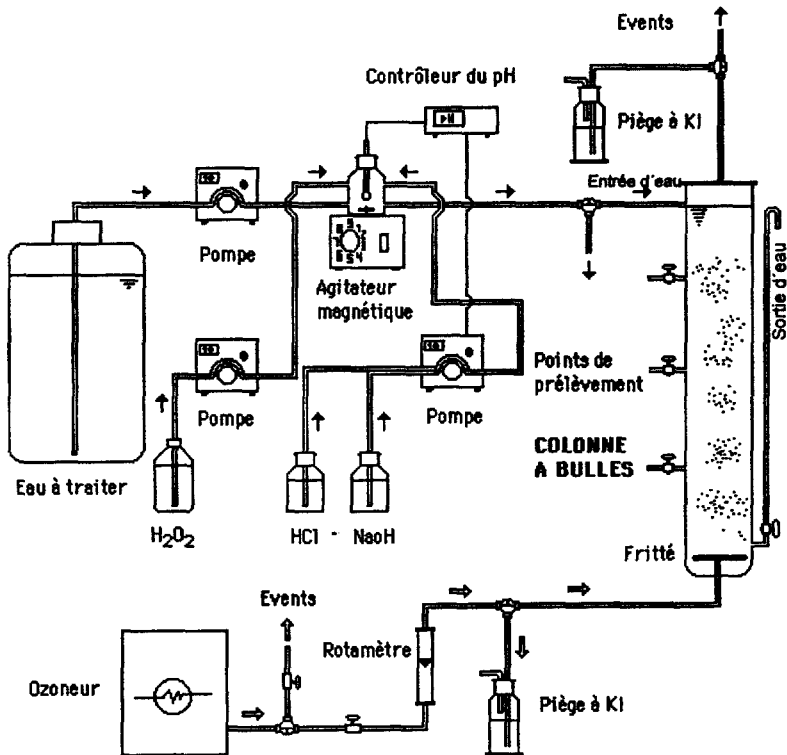


Figure 1 Système expérimental d'oxydation.
Experimental set-up for the oxidation reaction.

L'ozone est produit à partir d'air par un ozoneur OZON LAB (pression : 1 bar ; concentration d'ozone dans l'air : 17 mg L^{-1}). La phase gazeuse ozonée est introduite dans la partie inférieure de la colonne au travers d'un fritté poreux (15 à $40 \mu\text{m}$ de diamètre de pore) en contre courant par rapport à la phase aqueuse.

Les solutions de diuron ($\approx 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ et 5 mg L^{-1}) sont préparées par dilution d'une solution mère à 40 mg L^{-1} dans de l'eau ultra pure ($\text{COT} = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) dont le pH a été fixé à 7 au moyen d'un tampon phosphate. Une solution de peroxyde d'hydrogène à 180 mg L^{-1} est injectée en continu à l'aide d'une pompe péristaltique dans la canalisation d'alimentation du pilote en amont de la colonne. Le débit est réglé de manière à respecter un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ de 0,35 pour des doses d'ozone de 2 mg L^{-1} et 6 mg L^{-1} .

Le mélange diuron-peroxyde d'hydrogène est ensuite introduit dans la partie supérieure du réacteur. Après des temps de réaction de 8 min pour les solutions de diuron à la concentration de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ et de 30 min pour les solutions à 5 mg L^{-1} , des échantillons d'un litre d'eau sont prélevés pour effectuer les analyses en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) et en chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à un détecteur conductimétrique ou u.v. en vue d'identifier et de quantifier les sous-produits formés. Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec une concentration forte en diuron (5 mg L^{-1}) pour faciliter l'identification des sous-produits. Puis dans un deuxième temps, nous avons travaillé dans des conditions proches de celles observées dans les usines de production d'eau alimentaire (concentration faible en diuron, temps de réaction, ozone appliqué, rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$...).

Les conditions opératoires utilisées pour l'oxydation du diuron sont rassemblées sur le *tableau 1*.

Tableau 1 Conditions expérimentales utilisées pour l'oxydation du diuron.

Table 1 *Experimental conditions for Diuron oxidation.*

Diuron	O_3		$\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$			
	Concentration initiale (C_0) mg L^{-1}	O_3 appliqué (mg L^{-1})	Temps (min)	O_3 appliqué (mg L^{-1})	Temps (min)	$R = \frac{\text{mole H}_2\text{O}_2}{\text{mole O}_3}$
5		6	30	6	30	0,35
0,01		2	8	2	8	0,35

MÉTHODES ANALYTIQUES

Protocole analytique d'identification des sous-produits du diuron

Les études réalisées en chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse des phénylurées et de leurs métabolites, issus de la dégradation microbienne, montrent que ces composés sont instables à hautes températures. Ils se décomposent partiellement en anilines et en isocyanates (DE KOK *et al.*, 1984). Cette décomposition peut être évitée en stabilisant les molécules par dérivation. L'alkylation et l'acétylation sont les méthodes de dérivation les plus utilisées pour l'analyse des phénylurées. Dans cette étude nous avons appliqué ces procédures, mais seulement l'alkylation a donné de bons résultats pour l'identification des sous-produits d'oxydation présumés du diuron.

L'analyse des échantillons des sous-produits organiques d'oxydation présumés du diuron (DCPMU, DCPU et DCA) a nécessité une extraction solide-liquide et une réaction de dérivation de ces composés avant leur identification par couplage CG-SM.

La procédure d'extraction utilisée est la suivante : un échantillon d'un litre d'eau traitée est filtré sur des cartouches RP C₁₈ activées par deux remplissages successifs d'acétonitrile puis deux d'eau. Les cartouches sont ensuite séchées sous vide pendant une heure, puis sous jet d'azote pendant 15 minutes à 1,5 bars de pression. Les cartouches sèches sont éluées avec 4 mL d'acétonitrile et l'éluat obtenu est évaporé à la température maximum de 40 °C, sous jet d'azote (0,5 bar). Pour chromatographier le résidu ainsi obtenu nous effectuons, comme pour les étalons des sous-produits présumés (DCPMU, DCPU et DCA), une alkylation à l'aide d'iodure de butyle. La technique utilisée, développée au laboratoire par F. KARG, est une adaptation de celle proposée par LAWRENCE *et al.*, 1980. Le protocole d'alkylation est présenté sur la *figure 2*.

Les composés alkylés sont injectés en CG-SM selon les conditions opératoires présentées sur le *tableau 2*. Le profil de température est de 80 °C pendant 0,5 min puis une élévation de 10 °C/min jusqu'à un palier de 240 °C qui est ensuite maintenu pendant 15 min.

Tableau 2 Conditions opératoires de l'analyse en CG-SM des sous-produits organiques du diuron après oxydation.

Table 2 Experimental parameters for the GC-MS analysis of the by-products of O₃ and O₃-H₂O₂ induced by oxidation reactions.

Chromatographe	Hewlett Packard HP 5 890 série II
Injection	
- Passeur automatique	HP 7673
- Mode d'injection	Splitless, split à 45 secondes
- Volume injecté	1 µL
- Température	200 °C
Gaz vecteur	
- Débit	Hélium 1 mL/min
- Pression en tête de colonne	50 kPa
Colonne	
- Nom	DB ₁
- Type	apolaire (100 % polysiloxanne)
- Diamètre intérieur	0,25 mm
- Longueur	30 m
- Épaisseur de film	0,25 µm
Détection	
- Détecteur	HP MSD 5 970 B
- Mode de détection	SCAN, gamme massique de 50 à 400 uma et SIR (Spectral Ionic Recording)
- Énergie d'ionisation (EI Impact électronique)	70 eV
- Température	250 °C

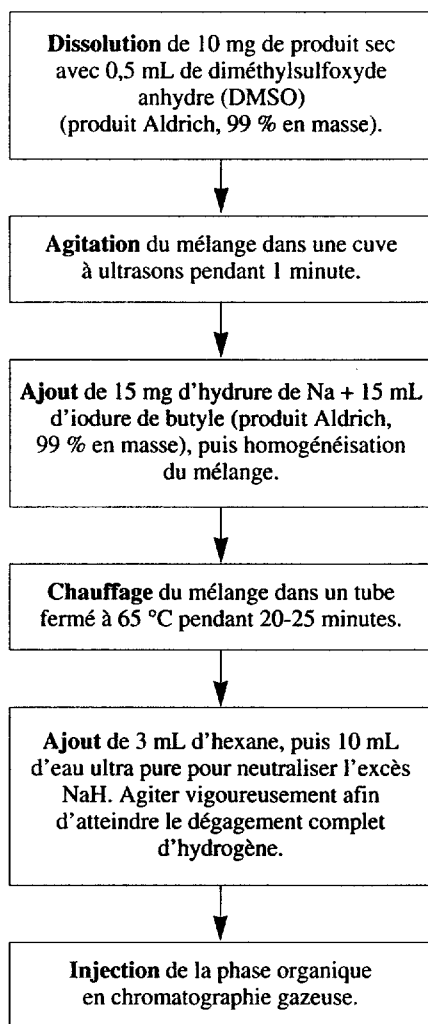


Figure 2 Protocole de dérivation du diuron et de ses sous-produits d'oxydation.

Derivatization protocol for Diuron and its by-products.

Dosage du diuron et des sous-produits organiques identifiés

Le dosage du diuron, du DCPMU, du DCPU et de la DCA est réalisé en chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à un détecteur à barette de diodes (HEWLETT PACKARD 1090 série M) sur une colonne C₁₈ ODS Hypersyl (4,6 mm de diamètre interne, 100 mm de longueur et 5 µm de diamètre de particule). L'éluion de 150 µL d'échantillon est effectuée en mode isochratique par une phase mobile CH₃CN-H₂O 40 %-60 % (V/V) au débit de 1 mL/min. La détection est réalisée à la longueur d'onde de 245 nm. L'appareil

utilisé est muni d'une station d'enregistrement de données par le logiciel PASCAL WORKSTATION.

Dosage des sous-produits inorganiques

Les ions chlorure et nitrate sont dosés par HPLC couplée à un détecteur conductimétrique. La chaîne chromatographique (HPLC) comprend une pompe péristaltique WATERS 590, un détecteur conductimétrique WATERS 490 et un injecteur automatique WATERS 712. L'élution de 50 μL d'échantillon a été réalisée en mode isocratique à un débit de 1,2 mL/min par une phase mobile constituée par :

- 510 mg L^{-1} d'acide borique ;
- 0,26 mL L^{-1} d'acide D-gluconique ;
- 144 mg L^{-1} d'hydroxyde de lithium monohydraté ;
- 120 mL L^{-1} d'acétonitrile ;
- q.s.p. à un litre d'eau distillée.

La séparation des différents ions à doser est effectuée sur une colonne WATERS IC Pak A (diamètre intérieur 4,6 mm, longueur 50 mm, diamètre de particule 10 μm , capacité $30 \pm 3 \mu\text{e L}^{-1}$).

Le COT est dosé à l'aide d'un appareil DOHRMAN DC80 selon le principe d'oxydation simultanée du carbone par du persulfate de potassium et par les UV en CO_2 . Le gaz carbonique formé est alors quantifié par un détecteur infrarouge.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans les conditions expérimentales choisies : $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ($2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mole L}^{-1}$) ; temps de réaction = 30 min ; ozone appliqué = 6 mg L^{-1} ; pH = 7 ; rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,35$ le diuron est dégradé par l'ozone seul avec un rendement de 80 % alors qu'il atteint 90 % en présence de peroxyde d'hydrogène.

Nous avons obtenu des résultats analogues avec des solutions de diuron de 0,01 mg L^{-1} pour des temps de réaction de 8 min et une concentration en ozone appliquée de 2 ml L^{-1} .

À l'issue de chaque essai, nous avons déterminé la teneur en diuron résiduel et identifié par chromatographie les principaux produits de la réaction.

Identification des produits organiques d'oxydation du diuron

Pour l'identification, nous avons tout d'abord déterminé les spectres de masse (CG-SM) des étalons butylés du DCPMU, du DCPU et la DCA, dans des conditions analytiques précisées dans le tableau 2. Les spectres ont été établis dans l'intervalle de 50 à 400 u.m.a.

Ensuite, dans des conditions d'analyse identiques, nous avons recherché par CG-SM, la présence de ces composés dans les extraits butylés des échan-

tillons d'eau traités. Les critères retenus pour l'identification des substances sont le temps de rétention ($\pm 0,05$ min) et le pourcentage de vraisemblance (> 80 %) entre le spectre ionique du produit étalon et celui du sous-produit obtenu sur le chromatogramme à analyser.

Le chromatogramme obtenu dans l'intervalle de masses de 50 à 400 u.m.a. de l'échantillon du diuron traité par l'ozone-peroxyde d'hydrogène, est représenté sur la *figure 3*. Nous observons un résiduel de diuron (pic 1) et la présence, parmi les produits de réaction, du DCPMU et du DCPU, pics référencés 2 et 3.

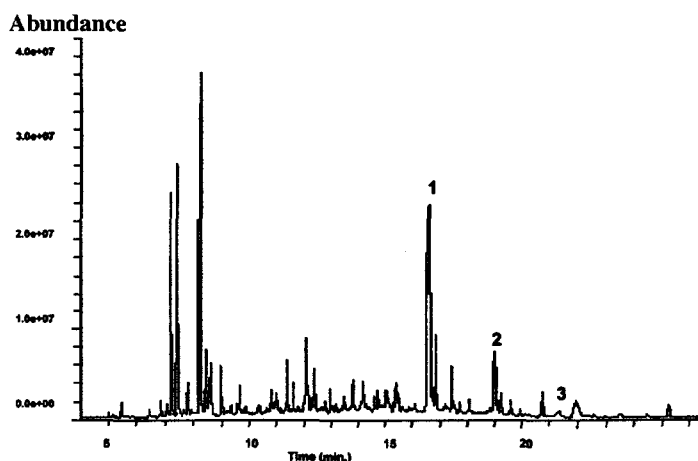


Figure 3 Chromatogramme en mode SCAN (50-400 u.m.a.) de l'extrait butylé de la solution du diuron après traitement par le couple ozone-peroxyde d'hydrogène.

($C_o = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 7$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ (mole/mole) = 0,35 ; temps de réaction = 30 min et ozone appliqué = 6 mg L^{-1})

Chromatogram (SCAN mode, 50-400 a.m.u.) of the butylated extract of the diuron solution after ozone-hydrogen peroxide oxidation treatment.
($C_o = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ mol/mol = 0.35, reaction time 30 min., ozone dose = 6 mg L^{-1}).

La fragmentation du DCPMU butylé conduit aux ions spécifiques de masse : 114, 287 et 330, alors que pour le DCPU nous avons retenu les ions spécifiques : 156, 329 et 372.

La *figure 5* montre que l'abondance relative des ions principaux du pic 2 est identique à celle des ions spécifiques de l'étalon butylé du DCPMU.

Nous avons également comparé les spectres de masse du pic 3 et de l'étalon du DCPU-butylé (*figure 6*). Dans ce cas, l'abondance relative des ions spécifiques du DCPU (156, 329 et 372) est comparable à celle observée pour le pic 3. Le temps de rétention (21,32 min) est comparable à celui du DCPU (21,3 min).

La dichloroaniline n'a pas été détectée dans les conditions précédentes. Pour augmenter la sensibilité de détection nous avons réalisé l'acquisition sur la base des ions spécifiques majoritaires de son spectre de masse. La fragmentation de la DCA butylée montre que l'on peut utiliser les ions de masse 188, 230 et 273 comme ions spécifiques de ce composé.

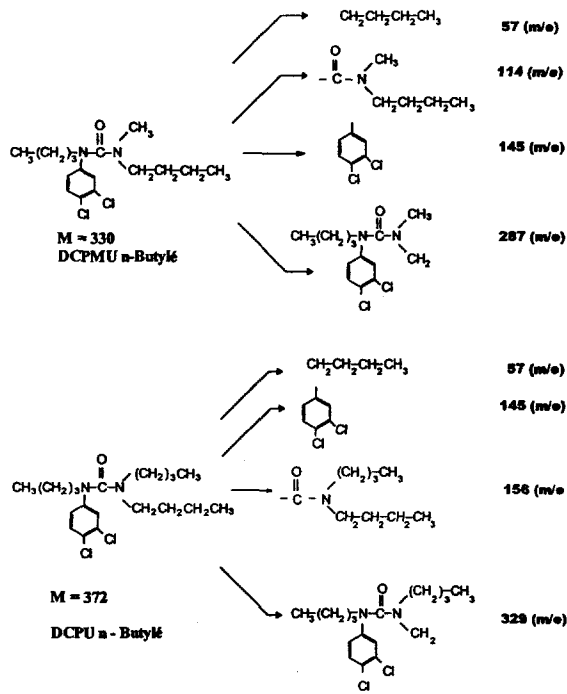


Figure 4 Fragmentation ionique en CG-SM du DCPMU et du DCPU n-butylés.
Ionic fragmentation of n-butylated DCPMU and DCPU on GC-MS.

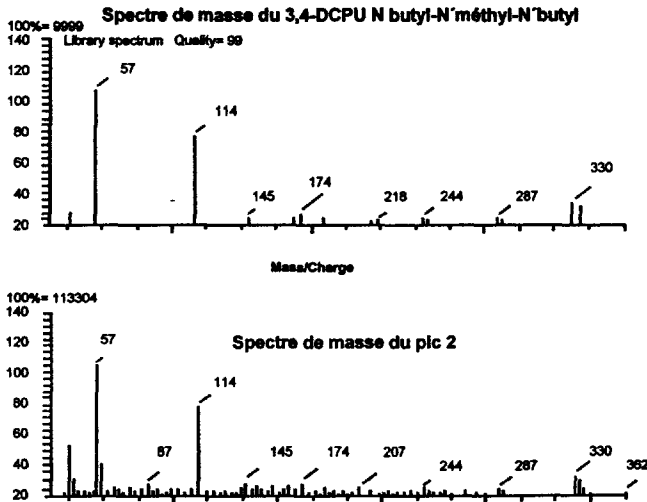


Figure 5 Comparaison des spectres de masse du pic 2 de la solution traitée et de l'étalon du DCPMU n-butylé.
Mass spectra comparison between peak 2 and the standard of n-butylated DCPMU.

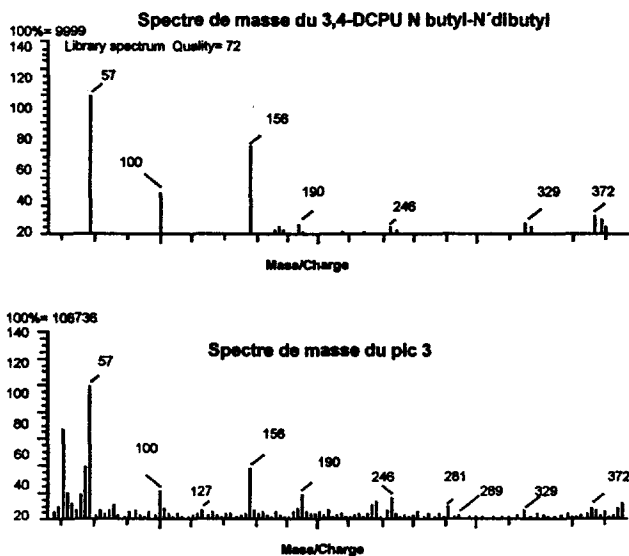


Figure 6 Comparaison des spectres de masse du pic 3 de la solution traitée et de l'étalon du DCPU n-butylé.
Mass spectra comparison between peak 3 and the standard of n-butylated DCPU.

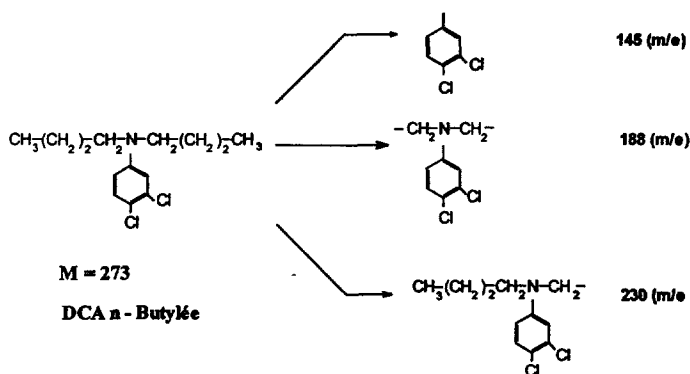


Figure 7 Fragmentation ionique en CG-SM de la DCA n-butylée.
Ionic fragmentation of n-butylated DCA on GC-MS.

Ainsi le composé dont le temps de rétention est de 16,507 min a pu être attribué à la DCA (figure 8).

Ces trois sous-produits (DCPMU, DCPU et DCA) ont également été identifiés dans les extraits alkylés des solutions du diuron à faible concentration (0,01 mg L⁻¹) traitées par les deux systèmes d'oxydation (l'ozone et l'ozone-peroxyde d'hydrogène).

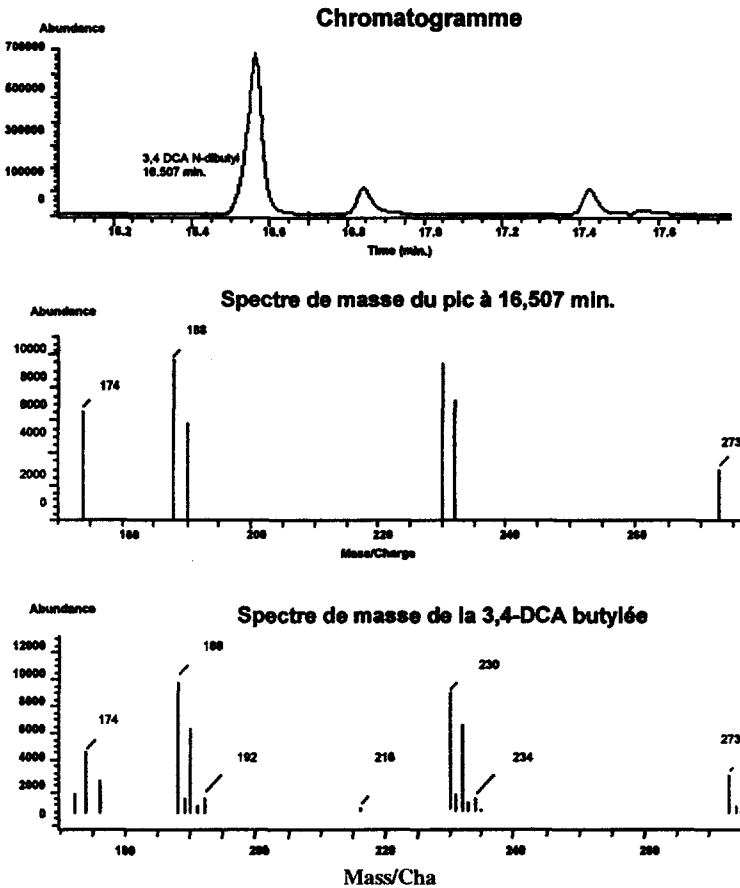


Figure 8 Chromatogramme en mode de détection SIR des extraits de la solution du diuron traitée par l'ozone-peroxyde d'hydrogène et spectres de masse du pic à 16,507 min et de la 3,4-DCA butylée.

Chromatogram (SIR mode) of (a) the extract of the Diuron solution after ozone-hydrogen peroxide treatment. Mass spectra of (b) the peak obtained at the chromatogram in (a) at 16,507 min and of (c) n-butylated 3,4-DCA.

Dosage des sous-produits organiques identifiés

À l'issue d'essais réalisés sur les solutions à 5 mg L^{-1} de diuron ($2,15 \cdot 10^{-5} \text{ mole L}^{-1}$), nous avons dosé les produits identifiés de la réaction d'oxydation. Le dosage est effectué par chromatographie liquide haute performance. Les résultats obtenus sont donnés dans le *tableau 3*.

Dans les conditions expérimentales utilisées ces résultats montrent que la production du DCPMU est nettement plus élevée que celle du DCPU alors que la formation de DCA est négligeable. Si les produits de la réaction sont les mêmes dans les deux procédés, leur niveau résiduel est moindre lorsque l'oxy-

Tableau 3 Concentrations du DCPMU, du DCPU et de la DCA formés lors de l'oxydation O_3 et $O_3-H_2O_2$. $(C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 7$; ozone appliqué = 6 mg L^{-1} ; temps de réaction = 30 min).**Table 3** DCPMU, DCPU and DCA concentrations generated after treatment of Diuron solutions after treatment by O_3 and $O_3-H_2O_2$. $(C_0 = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ mole L}^{-1}$; $pH = 7$; treatment rate = $6 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$; contact time = 30 min)

Procédé appliqué	Concentration de sous-produit (mole L ⁻¹)		
	DCPMU	DCPU	DCA
O_3	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$< 6,2 \cdot 10^{-10}$
$O_3-H_2O_2$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$< 6,2 \cdot 10^{-10}$

ation radicalaire domine et le rendement de la réaction de transformation du diuron en DCPMU représente entre 5 et 7 % de la quantité de diuron dégradé selon que l'on utilise l'ozone ou le couple ozone-peroxyde d'hydrogène.

Dosage des sous-produits inorganiques identifiés

Pour apprécier la part de minéralisation lors de ces réactions nous avons effectué le dosage du COT dans les échantillons traités, avant et après oxydation. Les résultats montrent que lors du traitement du diuron par l'ozone et par le couple ozone-peroxyde d'hydrogène le COT diminue respectivement de 40 % et de 60 %. Cette diminution est due à la transformation de la molécule du diuron en CO_2 . En considérant les pourcentages de dégradation du diuron (80 % par l'ozone et 90 % par l'ozone-peroxyde d'hydrogène), on en déduit que 30 à 40 % des quantités initiales subissent des évolutions de structures qui conduisent à des sous-produits intermédiaires que nous n'avons pas pu identifier.

Tableau 4 Carbone organique total (COT) des solutions de diuron avant et après oxydation par O_3 et $O_3-H_2O_2$. $(C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 7$; ozone appliqué = 6 mg L^{-1} ; temps de réaction = 30 min).**Table 4** Total organic carbon (TOC) of Diuron solutions before and after treatment by O_3 and $O_3-H_2O_2$. $(C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 7$; treatment rate = $6 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$; contact time = 30 min).

Point de prélèvement	O_3/H_2O_2 (0,35 mole/mole)		O_3	
	COT (mg L ⁻¹)	COT (mole L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	COT (mole L ⁻¹)
Entrée	2,6	$2,16 \cdot 10^{-4}$	2,5	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Sortie	1,1	$9,2 \cdot 10^{-5}$	1,5	$1,2 \cdot 10^{-4}$

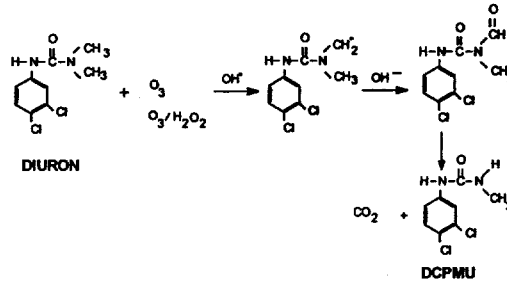
Pour examiner globalement l'évolution de l'urée et des halogènes du cycle, nous avons dosé les ions nitrate et les ions chlorure dans les solutions, préparées à la concentration de $2,15 \cdot 10^{-5}$ mole L^{-1} , avant et après les traitements d'oxydation. Le dosage de ces ions effectué par chromatographie ionique pour avoir une bonne sensibilité permet d'observer une augmentation de la concentration de chacun d'eux.

Dans ces conditions, la production d'ions chlorure est de $0,8 \cdot 10^{-5}$ mole L^{-1} après oxydation par l'ozone et de $1,5 \cdot 10^{-5}$ mole L^{-1} après oxydation par le couple ozone peroxyde d'hydrogène. Quant à la production d'ions nitrate, elle est respectivement de $2,9 \cdot 10^{-5}$ mole L^{-1} et de $4,9 \cdot 10^{-5}$ mole L^{-1} .

Or la molécule de diuron comporte deux atomes d'azote et deux atomes de chlore. Ces résultats montrent que la dégradation de l'urée est quasi quantitative sous l'action des radicaux. On obtient, en effet, sensiblement la production de nitrate correspondant à la nitrification de $4,3$ mole L^{-1} d'azote. En revanche, la perte des halogènes du cycle est plus réduite, même si elle est deux fois plus importante sous l'action des radicaux que sous l'action de l'ozone seul.

Ces résultats montrent que la dégradation de la fonction urée précède celle du cycle aromatique, plus résistant. Compte tenu du poids que représente le cycle dans la valeur du COT de la molécule de diuron (75 %) on comprend alors mieux la différence de diminution de COT entre l'ozonation simple (40 %) et le couple $O_3-H_2O_2$ avec lequel on obtient 60 %.

– Deshydrogénation d'un groupement méthyle puis oxydation



– Deshydrogénation d'un deuxième groupement méthyle puis oxydation

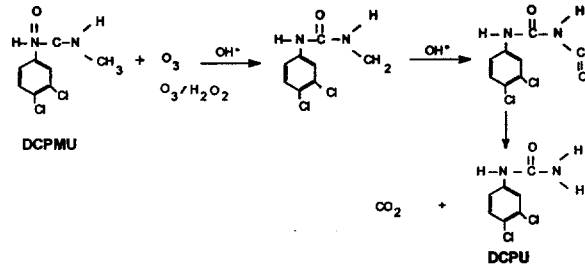


Figure 9 Propositions de mécanismes de formation des sous-produits identifiés du diuron oxydé par attaque radicalaire (pH = 7).

Proposed mechanisms for the formation of Diuron oxidation by-products, by means of radical attack (pH = 7).

Ainsi, le DCPMU et le DCPU pourraient être les premiers intermédiaires de la réaction de dégradation du diuron et le dérivé cyclique final est probablement trop polaire pour être extrait du milieu aqueux. Pour l'identifier il aurait été nécessaire de disposer d'un couplage HPLC – SM.

Le DCPMU se formerait lors de l'attaque des radicaux OH° sur l'hydrogène du N'-méthyle du diuron (R-CH_3). Le radical R-CH_2° serait ensuite oxydé en aldéhyde $\text{R-CH} = \text{O}$ qui perdrait du CO_2 pour donner le DCPMU. Le DCPU à partir du DCPMU serait obtenu selon un mécanisme analogue.

CONCLUSION

La dégradation de la molécule de diuron se fait, pour les premières étapes au moins, avec des rendements assez peu différenciés entre l'ozone seul et le couple ozone peroxyde d'hydrogène. Par ailleurs l'oxydation de la fonction urée avec production de nitrate, est quasi quantitative en présence de peroxyde d'hydrogène.

Mais l'évolution du carbone organique total au cours des réactions montre que le stade de minéralisation est nettement moins avancé lorsque l'ozone est utilisé seul.

Enfin, le cycle aromatique apparaît plus réfractaire, si l'on prend comme indicateurs de sa dégradation, la production d'ion chlorure, mais là encore le couple $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a des performances très supérieures à celle observée avec l'ozone seul.

Les sous-produits organiques que nous avons identifiés en CG-MS conservent tous le noyau aromatique dans leur structure : N-(3,4 dichlorophényl)-N'-(méthyl)-urée (DCPMU), N-(3,4 dichlorophényl)-urée (DCPU) et 3,4 dichloroaniline (DCA). Le DCPMU et le DCPU issus des réactions de déméthylation en série des groupes méthyle en position N', N' de la molécule du diuron sont probablement les premiers termes de la réaction d'oxydation.

Le dosage des trois sous-produits identifiés montre que le DCPMU domine, avec un résiduel final qui est de 5 à 7 % de la quantité initiale de diuron.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALLEMANE H., 1994. Oxydation de quelques composés organiques en milieu aqueux par ozonation et ozonation catalytique, *Thèse de Docteur présentée à l'université de Poitiers*, Juillet.
- DE KOK A., VAN GARDEREN C., DE JONG T., VAN OPSTAL M., FREI R.W., GEERDINK R.B. et BRINKMAN U. A. Th., 1984. Chromatographic determination of phenylurea herbicides and their corresponding degradation products in environmental samples, *J. of Chromatog.*, 288, 71-89.
- HART J. et JONES J.H., 1989. Removal of pesticides from water: a literature survey, *WRc Report UM 1005*, WRc Swindon, June.
- HOIGNE J. et BADER H., 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Wat. Res.*, 10, 377.
- HOPMAN R., JANSSEN H.M.J. et PUIJKER L.M., 1993. The influence of the use and production of pesticides on surface, bank-filtered and drinking-water quality in the Netherlands, *Water Supply IWSA, Special. Confer. Quality Aspects of Water Supply*, 11(3/4), 73-88.
- KARG F., 1993. Determination of phenylurea pesticides in water by derivatization with heptafluorobutyric anhydride and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 634, 87-100.
- LAWRENCE J.F., VAN BUREN C., BRINKMAN U.A. Th et FREI R.W., 1980. Use of ethylation for the gas and liquid chromatographic determination of linuron, diuron and metoxuron and two of its degradation products: application to soil analysis, *J. Agric. Food Chem.*, 28, 630-632.
- MANSOUR M. et MAMOUNI A., 1992. Elimination of metoxuron and carbetamide in the presence of oxygen species in aqueous solutions, *The Sci. of the Total Environ.*, 123-124, 183-193.
- MILTNER R.J., BAKER D.B., SPETH T.F., et FROCK C.A., 1989. Treatment of seasonal pesticides in surface waters, *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1, 43-52.
- PORTAL, J.M., BABUT M. et SCHIAVON M., 1992. État de contamination des eaux de captage de Sainte Genéviève (54), par différents produits phytosanitaires, dans *Colloque Phyt'Eau Eau-Produits Phytosanitaires à Usages Agricoles et Connexes*, 19-24.
- RAMIREZ ZAMORA R.M., SEUX R. et CLEMENT M., 1996. Recherche et identification des sous-produits d'oxydation du diuron, *12^e Journées Information Eaux*, Poitiers 18-20 septembre 1996.
- ROBERTS S. J., WALKER A., PAREHK N. et WELCH S., 1993. Studies on a mixed bacterial culture from soil with the herbicide linuron, *Pest. Sci.*, 39, 71-78.
- STAEHELIN et BADER H., 1982. Decomposition of ozone in water rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Env. Sci. Technol.*, 16(10), 676.
- SUZUKI T. et CASIDA E., 1981. Metabolites of diuron, linuron and methazole formed by livermicrosomal enzymes and spinach plants, *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1027-1.