

Recherche et identification des premiers sous-produits d'oxydation de l'isoproturon par le système ozone/peroxyde d'hydrogène

Identification of the initial isoproturon oxidation by-products resulting from the ozone/hydrogen peroxide system

H. ALLEMANE^{1, 2}, M. PRADOS-RAMIREZ², J.P. CROUÉ¹ et B. LEGUBE¹

Reçu le 25 octobre 1994, accepté le 20 décembre 1994**.

SUMMARY

The goal of our study was to identify the initial oxidation by-products (IOBP) of isoproturon (N-(isopropyl-4-phenyl)-N-N'-dimethylurea) formed during a combined ozone/hydrogen peroxide (peroxone system) treatment. Solution of isoproturon ($20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ or 10^{-4} M) were prepared in ultrapure water buffered with phosphate ions ($45.9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 457.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$) at an initial pH close to 8 and an ionic strength of about $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, and in the absence of radical scavengers (bicarbonate ions) and organic matter. Each experiment was conducted in a glass semi-continuous reactor (bubble column, capacity: 2.8 l, ID \approx 40 mm, H \approx 2 m) with recirculation of the aqueous phase ($60\text{-}65 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) counter current to the gaseous phase. Ozonized air produced in the laboratory (TRAILL-GAZ Labo 76 apparatus), was applied at the bottom of the column through a porous glass frit (porosity: 15 to 40 μm) at a flow rate of about $2.8 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ (ozone concentration in gas: 76 to 124 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$). The hydrogen peroxide solution (dilution from a 30 % solution FLUKA) was introduced at the level of the ozonized air entrance. The applied hydrogen peroxide/ozone molar ratio was equal to about 0.5 (or 0.4 g/g).

In the first phase of our work, primary experiments were conducted to determine the efficiency of peroxone oxidation (combined $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) in removing isoproturon and carbon. For these experiments, the analysis of isoproturon was performed by HPLC on a SUPELCOSIL C8 column (15 cm x 4.6 mm) with UV detection at 236 nm (WATERS Model 500 pump with SPECTROMONITOR 3100 detector), using a methanol/water carrier phase (50/50 v/v, $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Each five minute during the oxidation, total organic carbon (TOC) and total carbon

1. Université de Poitiers - Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances - URA CNRS 1468 - 40 avenue du Recteur Pineau - 86022 POITIERS cedex (FRANCE)
2. GIE Anjou Recherche - Centre de Recherche de la Compagnie Générale des Eaux - Chemin de la Digue - BP 76 - 78600 MAISONS-LAFFITTE (FRANCE)

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 2 mai 1996.

** Communication présentée au Colloque International du GRUTTEE « Les sous-produits de traitement et d'épuration des eaux » les 29 et 30 septembre à Poitiers.

(TC = TOC + mineral carbon) were controlled with DOHRMANN DC80 carbon analyser. The pH and ozone concentrations were also monitored (ozone introduced and in the off-gas by potassium iodure method, and dissolved ozone by indigotrisulfonate method). Calculation of consumed ozone was obtained by the following equation: consumed $O_3 = \text{introduced } O_3 - O_3 \text{ in off-gas} - \text{dissolved } O_3$.

The results are expressed as curves showing removals of isoproturon, TOC, TC versus the oxidation dosage (as moles of introduced ozone per mole of initial isoproturon). Their interpretation has shown that the complete disappearance of isoproturon is achieved in 12 minutes and requires about 10 moles of ozone per mole of pesticide. However, TOC was removed to only 50% for a three times higher ozone dose (27 moles per mole riched in 30 minutes). The presence of this remaining TOC ($6.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) for such high ozone dose indicates that some by-products remain in the solution. These by-products visualised on the HPLC chromatograms for the isoproturon dosage (4 well-separated and significant peaks), seem to be as reactive as pesticide itself because of their disappearance during oxidation.

In a second phase of our work, a similar experiment was conducted over a period of 7 minutes for having up to 90% removal of isoproturon. A 1.5 liter of oxidized isoproturon solution was collected for liquid-liquid extraction with methylene dichloride ((50 ml (2 min), 25 ml (2 min), 25 ml (2 min)) after adding acid (HCl to pH 2) and salt (NaCl). After dessication on anhydrous sodium thiosulfate (Na_2SO_4) and concentration under nitrogen flow, the methylene dichloride extract (extract A) was analysed by gas chromatography/mass spectrometry (VARIAN 3300 coupled with a FINNIGAN ITS 40, on-column injector: 280°C , carrier gas: helium) on DB5 capillary column (50°C to 250°C at $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}$), for structural identification of the oxidation by-products. Two other extracts were obtained by the same way and analysed as blanks: the initial isoproturon solution not oxidized (extract B), and the buffer solution without isoproturon oxidized under the same conditions as the pesticide solution (extract C). These two blanks have allowed to distinguish the peaks really appeared after oxidation of those either present before oxidation or produced by the oxidation/extraction of the buffer.

The GC/MS chromatogram of extract A has revealed 15 peaks really issued from the oxidation of isoproturon. The molecular weights given by the mass spectra have been correlated by chemical ionisation. The identified oxidation by-products (7 on the 15) are phenylated and/or nitrated compounds which are: 4-isopropylaniline, 4-amino-benzaldehyde, paraquinon, 4-isopropyl-nitrobenzene, 4-isopropylbenzene-N-for-mamide, N-(4-phenol)-N-N'-dimethylurea or « oxo-isoproturon » and N-(isopropyl-4-phenyl)-N-N'-(methyl-formyl) urea. Mechanisms are suggested for the formation of these products from isoproturon. It seems that the hydroxyl radicals (OH^\bullet) generated by the peroxone system attack either a C-N bond (as in the case of atrazine) or a C-H bond. The subsequent attacks (OH^\bullet or O_3 , $\text{O}_2 \dots$) lead to the formation of oxygenated molecules (alcohol, carbonyl groups).

Key-words : ozone, hydrogen peroxide, isoproturon, initial oxidation by-products (IOBP), identification, GC/MS.

RÉSUMÉ

Une solution aqueuse tamponnée par des phosphates (pH initial = 8) dopée en isoproturon (N-(isopropyl-4-phényl)-N-N'-diméthylurée) ($\approx 20 \text{ mg l}^{-1}$), a été oxydée par le système perozone, combinant l'ozone et le peroxyde d'hydrogène dans un rapport molaire de 0,5 à 0,6 moles de H_2O_2 par mole d'ozone. Les disparitions du composé parent, du carbone organique total (COT), du carbone total (CT) et de la consommation d'ozone, ont été suivies au cours de l'oxydation. Les premiers sous-produits d'oxydation, ceux susceptibles de conserver une formulation moléculaire proche de celle du composé initial, et par conséquent de posséder

encore une activité toxique, ont été isolés et caractérisés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Il a été trouvé que l'isoproturon requiert un taux d'oxydation molaire de 10 moles d'ozone par mole d'isoproturon introduit, pour obtenir une élimination complète de cet herbicide. En revanche, le COT n'est pratiquement pas minéralisé, même avec de très forts taux d'ozone, ce qui indique la présence dans le milieu de sous-produits rémanents.

La plupart des premiers sous-produits d'oxydation détectés conservent le cycle aromatique dans leur structure, et au moins un atome d'azote, et sont présents à des concentrations significatives. Ces composés semblent aussi réactifs que l'isoproturon vis-à-vis de la peroxydation puisqu'ils disparaissent lorsqu'on prolonge l'oxydation. De plus, l'identification de ces sous-produits laisse supposer que l'attaque des radicaux hydroxyyles générés par le procédé perozone, entraîne la rupture d'une liaison C-N ou d'une liaison C-H, conduisant à la formation de composés oxygénés.

Mots clés : ozone, peroxyde d'hydrogène, isoproturon, premiers sous-produits d'oxydation, identification, CG/SM.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, la présence des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine est un problème préoccupant dans de nombreux pays du fait de leur utilisation vaste et croissante. Ces quantités de pesticides répandues sur le sol sont susceptibles alors de se retrouver en concentration non négligeable dans les eaux. C'est pourquoi la dégradation complète de ce type de micropolluant est spécialement désirée, d'autant plus que la concentration maximale admissible recommandée par la CEE est de $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ par substance individualisée et $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ pour la totalité des substances.

La famille des pesticides regroupe plusieurs classes de molécules très diverses. SAXENA K.L. et CHAKRABARTI T. (1979) ont divisé cette famille en sept classes de composés selon le diagramme présenté dans la figure 1.

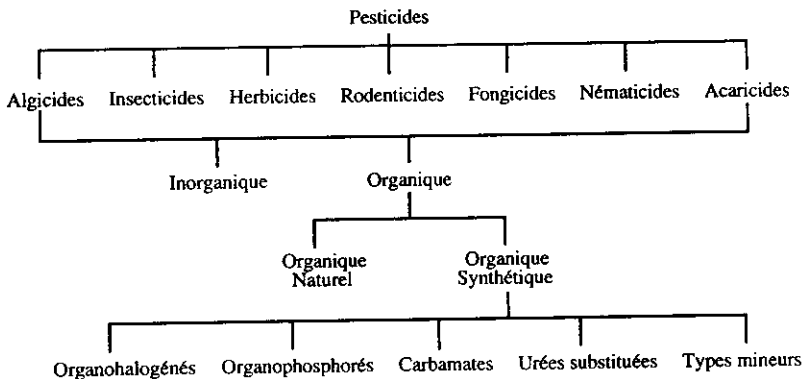


Figure 1 Classification des pesticides (d'après SAXENA K.L. et CHAKRABARTI T., 1979).
Classification of pesticides (after SAXENA K.L. et CHAKRABARTI T., 1979).

Parmi les pesticides, l'atrazine est indéniablement le composé qui a fait l'objet du plus grand nombre de sujets de recherche. Son élimination a été étudiée par tous les procédés connus : coagulation, filtration, adsorption, chloration, biodégradation, ozonation et oxydation avancée. De nombreux auteurs ont montré que l'ozonation seule ou combinée au peroxyde d'hydrogène sont deux procédés efficaces pour éliminer cet herbicide (LEGUBE *et al.*, 1987 ; DUGUET *et al.*, 1990 ; PAILLARD *et al.*, 1991), avec toutefois un meilleur rendement avec le second système. Les sous-produits d'oxydation de l'atrazine ont également été largement étudiés et identifiés (LEGUBE *et al.*, 1987 ; PAILLARD *et al.*, 1991 ; ADAMS-*et al.*, 1992 ; HAPEMAN-SOMICH *et al.*, 1992 ; CHRAMOSTA, 1993), de même que les constantes de vitesse de dégradation par l'ozone et les radicaux OH^* (YAO et HAAG, 1991 ; XIONG et GRAHAM, 1992 ; HAAG et YAO, 1992).

Les autres herbicides ont été beaucoup moins étudiés bien qu'ils soient aussi assez largement utilisés, et trouvés assez fréquemment dans les cours d'eau, comme c'est le cas de l'isoproturon (ou (N-(isopropyl-4-phényl)-N-N'-diméthylurée).

A notre connaissance, aucune étude n'a été entreprise sur l'oxydation de cet herbicide par ozonation ou ozonation combinée. Par contre, quelques auteurs ont identifiés des sous-produits de dégradation dans le sol et de photolyse (FOURNIER *et al.*, 1975 ; MUDD *et al.*, 1983 ; KULSHRESTHA et KHAZANCHI, 1985 ; KULSHRESTHA et MUKERJEE, 1986 ; LEBRUN *et al.*, 1993). Ces composés sont essentiellement les formes mono- et didéméthylées de l'isoproturon, et la 4-isopropylaniline.

Dans ce travail, nous avons essayé d'identifier les premiers sous-produits d'oxydation par le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ de l'isoproturon, ces produits étant susceptibles de conserver une formulation moléculaire proche de celle du composé initial, et par conséquent de posséder des caractéristiques toxicologiques propres.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Procédure d'oxydation

Les expérimentations ont été réalisées dans un réacteur semi-continu (figure 2) type colonne à bulles, avec recirculation de la phase aqueuse en contre-courant de la phase gazeuse. L'ozone est généré à partir d'oxygène de haute pureté par un ozoneur TRAILIGAZ type Labo 76 (pression : 0,5 bar ; courant : 1 A ; débit de production : 2,6 à 2,9 l h⁻¹ ; concentration d'ozone dans le gaz : 76 à 124 mg l⁻¹). Le flux ozoné est injecté à la base de la colonne à travers un fritté poreux (porosité entre 15 et 40 μm), au même niveau que l'injection de la solution de peroxyde d'hydrogène.

La solution d'isoproturon (environ 20 mg l⁻¹ soit 10⁻⁴ M) a été préparée dans de l'eau milli Q tamponnée par des phosphates (457,2 mg l⁻¹ de Na_2HPO_4 + 45,9 mg l⁻¹ de KH_2PO_4) à pH \approx 8 et à une force ionique de l'ordre de 10⁻² M.

La solution de peroxyde d'hydrogène, préparée à partir d'une solution concentrée FLUKA à 30 % massique, a été injectée en continu à l'aide d'une pompe péristaltique au niveau de l'entrée du gaz ozoné. Le rapport H_2O_2/O_3 a été appliqué dans les conditions optimales précédemment décrites par PAILLARD *et al.* (1988), à savoir un rapport massique de 0,4 g/g (soit un rapport molaire de 0,56).

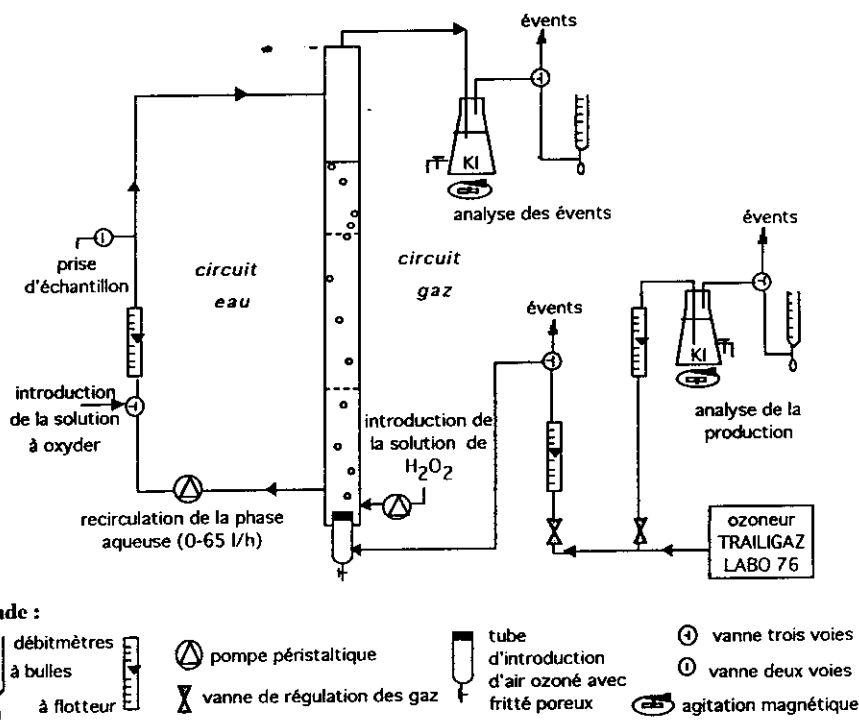


Figure 2 Montage d'oxydation.
Oxidation pilot plant.

Méthodes analytiques

L'évolution des expérimentations a été suivie par dosage des concentrations en ozone gazeux et dissous, en carbone organique et total, et en isoproturon.

La production d'ozone et le résiduel dans les événements a été mesurée en continu par la méthode iodométrique. Le résiduel dissous a été quantifié par la méthode à l'indigo trisulfonate préconisée par MASSCHELEIN (1989). Le calcul de l'ozone consommé a été obtenu par l'égalité suivante :

$$O_3 \text{ consommé} = O_3 \text{ introduit} - (O_3 \text{ résiduel dissous} + O_3 \text{ résiduel aux événements}).$$

Le carbone organique total (COT) et le carbone total (CT = COT + C minéral) ont été mesurés à l'aide d'un COTmètre DOHRMANN DC80. La méthode de dosage est basée sur l'oxydation du carbone en CO_2 , simultanément par du persulfate de potassium et par les UV. Le CO_2 formé est alors quantifié par un détecteur infra-rouge. Pour le dosage du COT les échantillons sont préalablement acidifiés avec de l'acide phosphorique (jusqu'à $\text{pH} \approx 2$) et dégazés ; ils ne subissent aucun traitement préalable pour la mesure du CT.

L'isoproturon a été quantifié par CLHP sur une colonne SUPELCOSIL C8 (15 cm x 4,6 mm). L'appareillage utilisé comprend une pompe à pistons WATERS Model 510 et un détecteur UV SPECTROMONITOR 3100 fixé à une longueur d'onde de 236 nm. La phase mobile utilisée est un mélange méthanol/eau milli Q (50/50 volume à volume) distribué à un débit de 1 ml min^{-1} .

Procédure d'identification des sous-produits

Afin d'identifier les sous-produits d'oxydation de l'isoproturon, nous avons procédé à une extraction liquide-liquide au dichlorométhane, de la solution d'isoproturon oxydée. Le barbotage de l'ozone et l'introduction de la solution de peroxyde ont été stoppés après 7 minutes de traitement, temps pour lequel nous avons obtenu plus de 90 % de dégradation de l'herbicide. Le protocole d'extraction (figure 3) mis en œuvre sur cette solution a également été réalisé sur deux autres solutions témoins : la solution initiale d'isoproturon non oxydée (extrait B), et la solution de sels de phosphates tamponnée à $\text{pH} 8$ oxydée dans les mêmes conditions que la solution d'isoproturon (extrait C). Ces deux concentrats témoins permettront ainsi de différencier les pics apparus réellement après oxydation, de ceux déjà présents soit en solution avant oxydation, soit provenant des différentes étapes de l'extraction liquide-liquide.

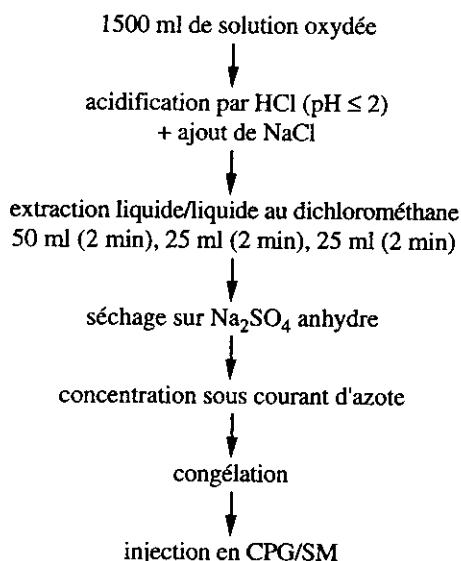


Figure 3 Protocole d'extraction et de concentration avant analyse en CPG/SM.
Extraction procedure used before GC/MS analyses.

Les trois extraits obtenus ont été analysés en Chromatographie Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (CG/SM).

L'appareillage utilisé est un ensemble chromatographique VARIAN 3300 couplé à un spectromètre de masse FINNIGAN ITS 40. La séparation des sous-produits d'oxydation de l'isoproturon a été réalisée par injection d'1 μl d'extrait sur une colonne capillaire DB5 30m, dont les conditions d'utilisation sont listées ci-dessous :

- gaz vecteur : hélium
- injecteur on-column : 280°C
- ligne de transfert : 280°C -
- colonne : 50°C (1 min) $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250 °C

Nous avons utilisé les modes de fractionnement impact électronique et ionisation chimique afin de confirmer les pics moléculaires des composés identifiés.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Avant d'entreprendre la recherche et l'identification des sous-produits d'oxydation, nous avons procédé à un essai d'oxydation de l'isoproturon par $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ afin de suivre ce que nous avons nommé les paramètres globaux, c'est-à-dire le pH, le carbone et l'isoproturon lui-même.

Evolution des paramètres globaux

Les résultats de la peroxydation de l'isoproturon (O_3 introduit en 30 minutes = 3,5 mmole à 2,7 l h^{-1} ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,62 \text{ g/g}$; $[\text{isoproturon}]_0 = 20 \text{ mg l}^{-1}$ soit $9,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) sont présentés dans le tableau 1 et la figure 4.

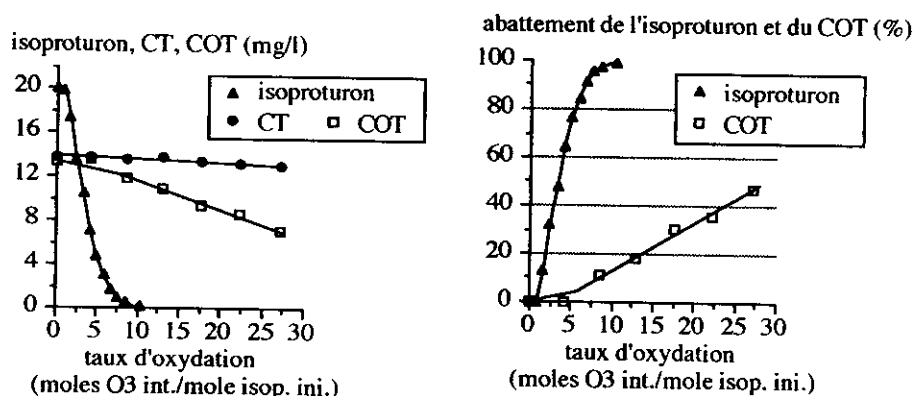


Figure 4 Evolution des concentrations, et des pourcentages d'abattement en isoproturon et carbone, au cours de l'oxydation par $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. (a) Evolution of isoproturon, total organic carbon and total carbon concentrations as a function of the quantity of ozone introduced. (b) Removal of isoproturon and total organic carbon under the same conditions.

Tableau 1 Résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de l'isoproturon par O_3/H_2O_2 .

Table 1 Experimental results obtained for the oxidation of isoproturon by O_3/H_2O_2

Conditions d'oxydation			Paramètres suivis		
Temps (minutes)	Taux (mole O_3 /mole isop.)	pH	Isoproturon ($mg\ l^{-1}$)	COT ($mg\ l^{-1}$)	CT ($mg\ l^{-1}$)
0	0	8	20	13,3	13,8
1	0,8		20		
2	1,6		17,5		
3	2,4		13,5		
4	3,3		10,5		
5	4,1	7,8	7,2	13,5	13,8
6	5		4,8		
7	5,8		3		
8	6,7		1,8		
9	7,6		0,9		
10	8,4	7,7	0,5	11,8	13,7
12	10,2		0,1		
15	12,9	7,6		10,9	13,7
20	17,6	7,5		9,3	13,4
25	22,4	7,4		7,1	13
30	27,3	7,4		6,5	13,3

Ce mode d'oxydation permet une dégradation complète de l'isoproturon pour un taux molaire de 10, alors que seulement 50 % du carbone sont minéralisés pour un taux 3 fois plus conséquent (30 moles O_3 /mole isoproturon).

Identification des premiers sous-produits d'oxydation

La technique de chromatographie liquide haute pression (CLHP), utilisée dans ce cas préférentiellement à la CPG, a permis non seulement de déterminer les concentrations en isoproturon au cours de l'oxydation, mais également de visualiser de nombreux pics chromatographiques qui n'étaient pas présents au stade initial. Ainsi l'expérience de peroxydation réalisée ci-dessus, a été renouvelée dans le but de mieux visualiser ces pics. Ce nouvel essai a dévoilé 4 pics d'une intensité relativement élevée qui évoluaient différemment au cours de l'oxydation (O_3 introduit : $4,6\ mmol\ h^{-1}$ à $2,9\ l\ h^{-1}$; $H_2O_2/O_3 = 0,37\ g/g$; $[isoproturon]_0 = 21\ mg\ l^{-1}$ soit $10,3\ 10^{-5}\ M$). L'empreinte chromatographique pour un taux de 2,4 moles/mole, et le suivi des aires des pics en question sont représentés dans les figures 5 et 6.

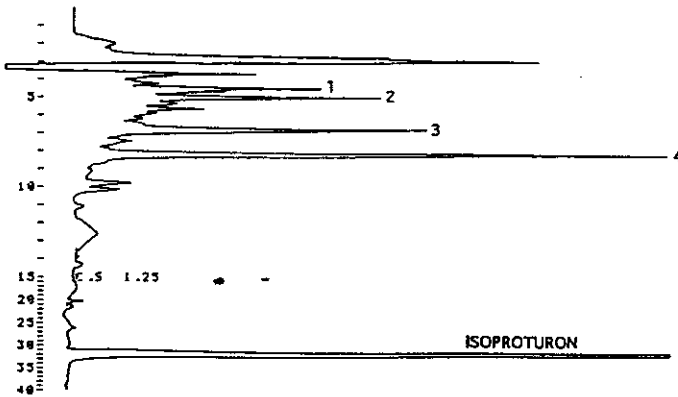


Figure 5 Empreintes chromatographiques en CLHP au cours de l'oxydation de la solution d'isoproturon O_3/H_2O_2 .
Typical chromatogram obtained by HPLC during the course of the oxidation of isoproturon by O_3/H_2O_2

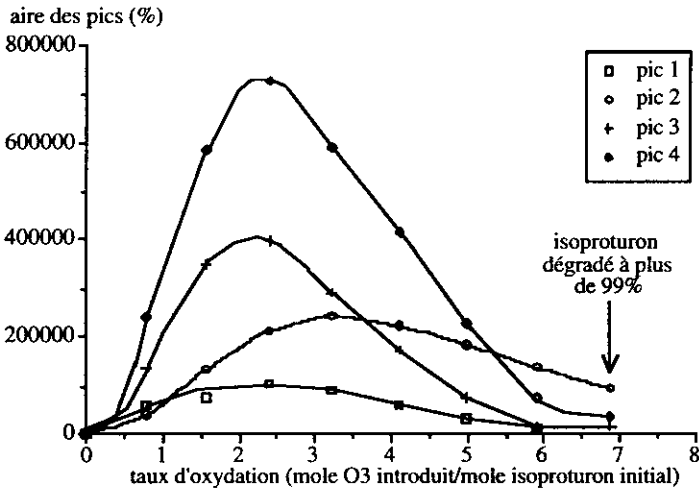


Figure 6 Evolution des sous-produits de l'isoproturon au cours de l'oxydation par O_3/H_2O_2 .
Behaviour of oxidation by-products during the oxidation of isoproturon by O_3/H_2O_2 . Peaks 1 to 4 are identified in fig. 5,

Ces suivis permettent de constater qu'il existe de nombreux sous-produits d'oxydation de l'isoproturon qui sont d'une réactivité vis-à-vis de l'oxydant semblable à celle du composé parent, puisque leur disparition totale du milieu intervient presque au même moment que celle du pesticide (soit pour un taux légèrement supérieur à 7 moles/mole).

Analyses en CG/SM

Nous avons obtenu des chromatogrammes satisfaisants en CG/SM, dont celui de l'extrait (c) (solution d'isoproturon oxydée) qui est représenté sur la figure 7.

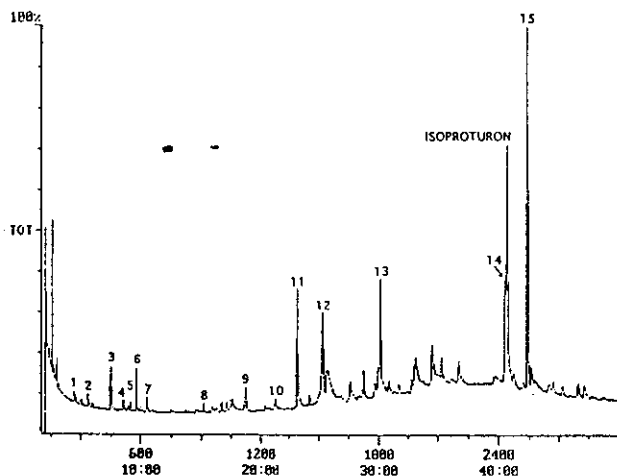


Figure 7 Empreinte chromatographique en CPG/SM de l'extrait (c).
Chromatogram of extract (c) as obtained by GC/MS.

Après avoir repéré les pics communs aux trois extraits, nous avons retenus 15 pics qui sont apparus véritablement après oxydation de l'isoproturon. Les spectres de masse des pics qui ont pu être identifiés, de même que celui de l'isoproturon, sont présentés dans les figures 8 à 15. Les masses molaires des composés identifiés ont été confirmées par analyse CPG/SM en ionisation chimique.

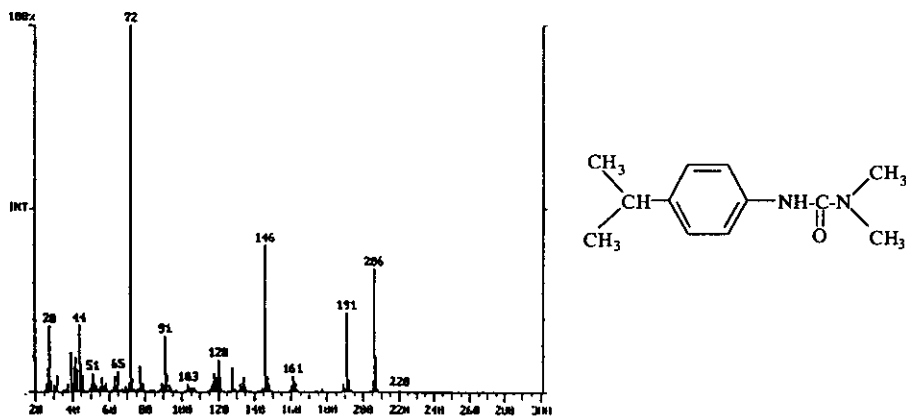
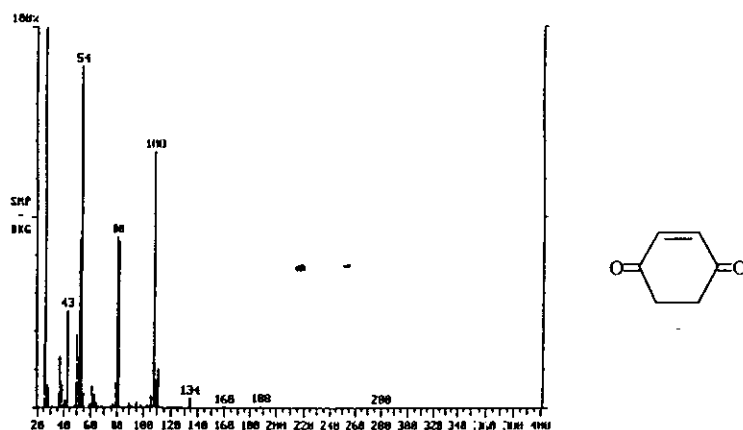


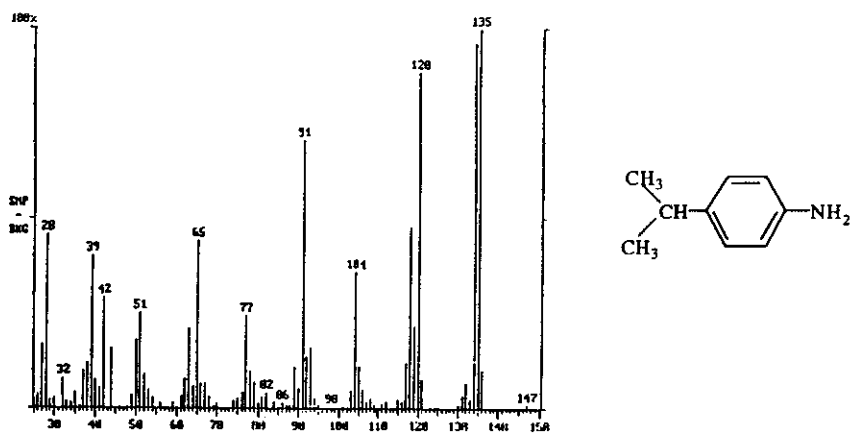
Figure 8 Spectre de masse et structure moléculaire de l'isoproturon.
Mass spectrum and molecular structure of isoproturon.



paraquinone

M = 108 g mole⁻¹

Figure 9 Spectre de masse et structure moléculaire du composé relatif au pic 1.
Mass spectrum and molecular structure for peak 1.



4-isopropylaniline

M = 135 g mole⁻¹

Figure 10 Spectre de masse et structure moléculaire du composé relatif au pic 5.
Mass spectrum and molecular structure for peak 5.

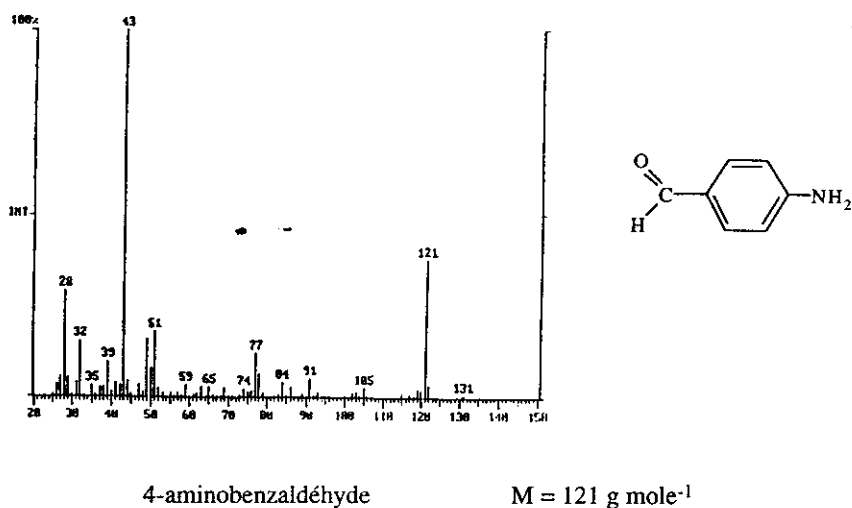


Figure 11 Spectre de masse et structure moléculaire du composé relatif au pic 6.
Mass spectrum and molecular structure for peak 6.

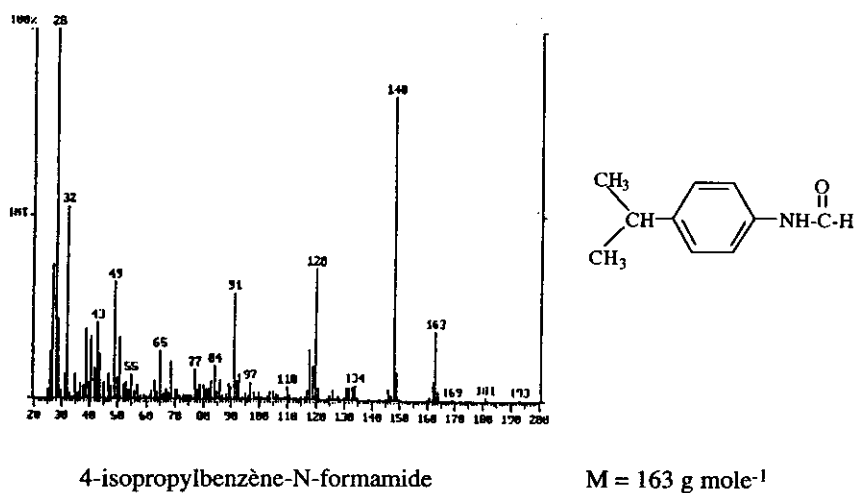


Figure 12 Spectre de masse et structure moléculaire du composé relatif au pic 9.
Mass spectrum and molecular structure for peak 9.

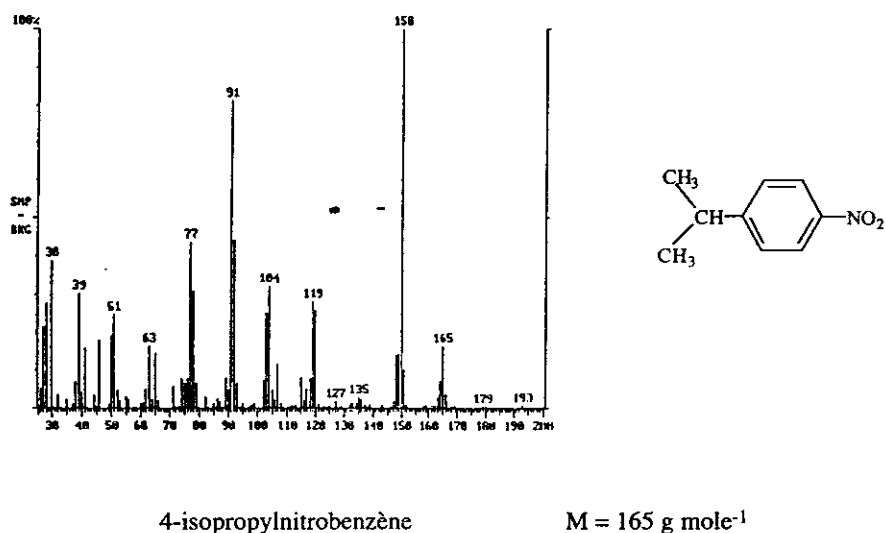


Figure 13 Spectre de masse et structure moléculaire du composé relatif au pic 10.
Mass spectrum and molecular structure for peak 10.

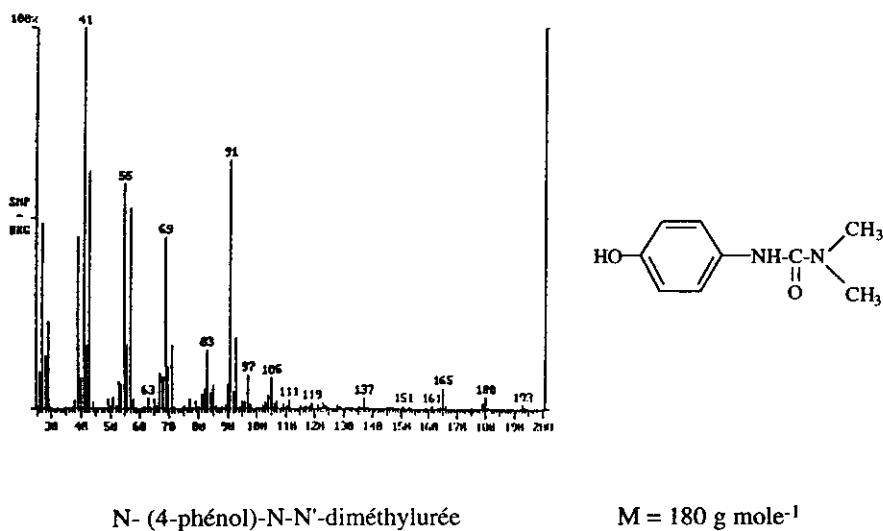
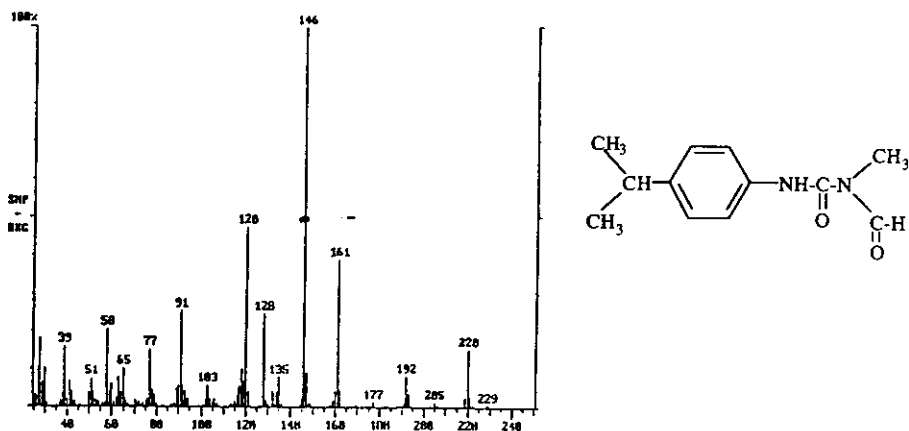


Figure 14 Spectre de masse et structure moléculaire du composé relatif au pic 12.
Mass spectrum and molecular structure for peak 12.



N- (isopropyl-4-phényl)-N,N'- (méthyl-formyl) urée
ou « oxo-isoproturon »

M = 220 g mole⁻¹

Figure 15 Spectre de masse et structure moléculaire du composé relatif au pic 14.
Mass spectrum and molecular structure for peak 14.

Le spectre du pic 15 a été délibérément omis car il s'agit vraisemblablement d'un mélange de deux composés dont l'un d'eux est assurément un phtalate qui masque complètement le spectre du sous-produit. Ces composés phtaliques sont fréquemment rencontrés en spectrométrie de masse et proviennent essentiellement d'impuretés pendant la phase d'extraction.

La plupart des composés identifiés ont conservé la structure aromatique originelle, ainsi qu'au moins un atome d'azote. Il semble que l'oxydation ait porté sur les groupements isopropyl et diméthylurée plutôt que sur le cycle benzénique, du moins sur ces composés présumés.

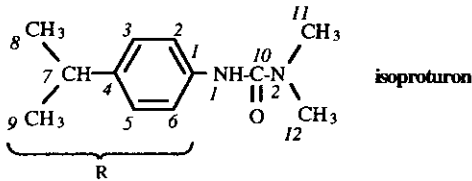
Bien que nous n'ayons pas identifié tous les pics visualisés, il n'est pas exclu que certains sous-produits puissent être composés de plusieurs cycles aromatiques du fait de la formation d'anilines (pics 5 et 6), qui sont des molécules qui peuvent se recombinaison entre elles comme l'ont montré LEGUBE *et al.* (1981), et plus récemment par CHAN et LARSON (1993).

Proposition de mécanisme de formation des sous-produits d'oxydation de l'isoproturon

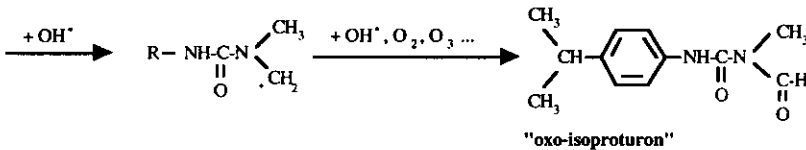
A notre connaissance, aucune étude n'a été reportée concernant les sous-produits de l'isoproturon par un mode d'oxydation mettant en jeu l'ozone. En revanche, comme indiqué dans l'introduction, ses sous-produits de dégradation dans le sol et par photolyse, tels que la 4-isopropylaniline et les formes

mono- et di-déméthylées de l'isoproturon, ont été identifiés. Notons que ces deux derniers composés n'ont pas été identifiés dans cette étude, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'oxydation générée par O_3/H_2O_2 est beaucoup plus oxydante que celle qui peut se produire dans les sols.

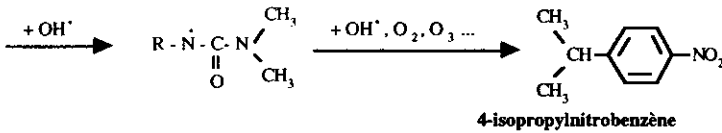
Les sous-produits d'oxydation de l'isoproturon qui ont pu être identifiés ont tous conservé dans leur structure le noyau aromatique (à l'exception de la paraquinone, très minoritaire), et au moins un atome d'azote du composé parent. Pour générer de telles molécules, l'oxydation de l'isoproturon a pu porter sur différents atomes, sans que l'on puisse dégager d'ordre logique ou préférentiel dans les attaques. Les mécanismes proposés pour la formation de la plupart des composés identifiés (certaines formations sont difficilement explicables), sont présentés ci-dessous.



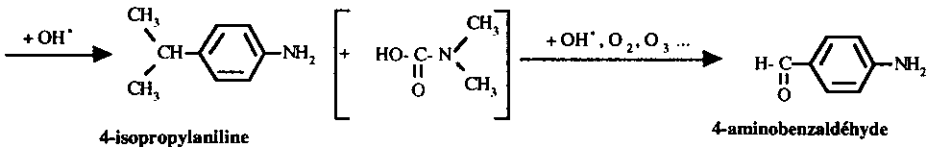
* déshydrogénation d'un groupement méthyl (C11 ou C12) puis oxydation



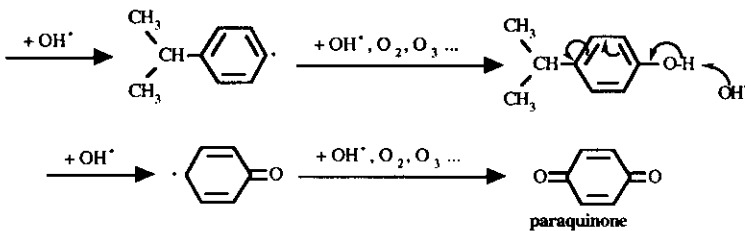
* déshydrogénation de l'amine secondaire (N1) puis oxydation avec perte du groupement



* désubstitution de l'amine secondaire (N1) puis oxydation du groupement isopropyl



* perte des groupements urée et isopropyl puis oxydation



CONCLUSION

La peroxydation ($H_2O_2/O_3 \approx 0,4$ g/g soit 0,56 mole/mole) de l'isoproturon en solution aqueuse dans de l'eau milli Q tamponnée par des phosphates (pH ≈ 8), a montré que :

- l'isoproturon nécessite un taux d'oxydation de 10 moles/mole pour disparaître complètement,
- la minéralisation du carbone organique (COT) n'est jamais complète, même avec de forts taux d'ozone.
- Les principaux premiers sous-produits d'oxydation par peroxydation de l'isoproturon sont des composés phénylés et/ou azotés divers, qui se forment au cours de l'oxydation en concentration significative, mais qui semblent aussi réactifs que l'isoproturon vis-à-vis de la peroxydation.

Au vu de ces résultats, il semble que l'attaque des radicaux OH^* entraîne essentiellement la rupture de la liaison C-N. Par la suite, le radical ainsi formé semble être attaqué par un autre radical hydroxyle, ou par l'ozone, voire même par l'oxygène, pour conduire à un composé oxygéné (fonction alcool -OH, carbonyle C = O).

Ce type d'oxydation a déjà été observé pour le cas de l'atrazine par attaque de la liaison C-N par l'ozone ou les radicaux hydroxyles, conduisant en particulier à la formation de la désisopropylatrazine et de la déséthylatrazine (LEGUBE *et al.*, 1987 ; KEARNY *et al.*, 1988 ; PELIZZETTI *et al.*, 1990 ; PAILLARD *et al.*, 1991 ; CHRAMOSTA, 1993).

De plus, la liaison C-H peut également être attaquée (groupement méthyle) pour conduire de la même manière à des composés oxygénés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMS C.D., RANDTKE S.J., 1992. Ozonation byproducts of atrazine in synthetic and natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2218-2227.
- CHAN W.F., LARSON R.A., 1993. Formation of mutagens from the aqueous reactions of aniline derivatives with ozone. *ACS, Washington DC, August 26-31*, 79-83.
- CHRAMOSTA N., 1993. Etude de l'oxydation de s-triazines en milieu aqueux par ozonation en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. Sous-produits de dégradation de l'atrazine et réactivité de quelques s-triazines vis-à-vis des radicaux hydroxyles, *Thèse présentée à l'université de Poitiers*, N° 25, Octobre.
- DUGUET J.P., BERNAZEAU F., MALLEVIALLE J., 1990. Research note : removal of atrazine by ozone and ozone-hydrogen peroxide combinations in surface water. *Ozone Sci. & Eng.*, **12**, 2, 195-197.
- FOURNIER J.C., SOULAS G., CATROUX G., 1975. Dégradation microbienne de l'isoproturon dans des modèles de laboratoire. *Chemosphere*, **4**, 207-214.
- HAAG W.R., YAO C.C.D., 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 5, 1005-1013.
- HAPEMAN-SOMICH C.J., GUI-MING Z., LUSBY W.R., MULDOON M.T.,

- WATERS R., 1992. Aqueous ozonation of atrazine. Product identification and description of degradation pathway. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 2294-2298.
- KEARNY P.C., MULDOON M.T., SOMICH C.J., RUTH J.M., VOADEN D.J., 1988. Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system. *J. Agr. Food Chem.*, **36**, 1301-1306.
- KULSHRESTHA G., KHAZANCHI R., 1985. Reversed-phase high-performance liquid chromatographic method for the simultaneous microquantitative determination of the herbicide isoproturon and its possible degradation products in soil. *J. of Chromatography*, **318**, 144-148.
- KULSHRESTHA G., MUKERJEE S.K., 1986. The photochemical decomposition of the herbicide isoproturon. *Pestic. Sci.*, **17**, 489-494.
- LE BRUN O., MERLET N., CROUÉ J.-P., DORÉ M., 1993. Phototransformations de composés phytosanitaires en milieu aqueux. *Sciences et Techniques de l'Eau*, **26**, n° 2, 97-101.
- LEGUBE B., GUYON S., DORE M., 1987. Ozonation of aqueous solutions of nitrogen heterocyclic compounds: benzotriazoles, atrazine and amitrole. *Ozone Sci. & Eng.*, **9**, 233-246.
- LEGUBE B., LANGLAIS B., SOHM B., DORÉ M., 1981. Identification of ozonation products of aromatic hydrocarbon micropollutants: effect on chlorination and biological filtration. *Ozone Sci. & Eng.*, **3**, 33-48.
- MASSCHELEIN W.J., 1989. Present state of standardization of ozone measurements in Europe, *IOA Standardization Committee Europe*, 562-573.
- MUDD P.J., HANCE R.J. and WRIGHT S.J.L., 1983. The persistence and metabolism of isoproturon in soil. *Weed Research*, **23**, 239-246.
- PAILLARD H., BRUNET R. et DORE M., 1988. Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène, *Water Research*, **22**, n° 1, 91-103.
- PAILLARD H., LEGUBE B., ALLEMANE H., DORE M., 1991. Oxidation of atrazine and simazine by combined ozone/hydrogen peroxide process. *AWWA Congress-Poster session, ORLANDO 1991*.
- PELIZZETTI E., MAURINO V., CARLIN V., PRAMAURO E., ZERBINATI O., TOSATO M.L., 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1559-1565.
- SAXENA K.L., CHAKRABARTI T., 1979. Organic pesticides and their removal from aqueous system. *Indian J. Environ. Health*, **20**, n° 4, 334-353.
- XIONG F., GRAHAM N.J.D., 1992. Rate constants for herbicide degradation by ozone. *Ozone Sci. & Eng.*, **14**, 283-301.
- YAO C.C.D., HAAG W.R., 1991. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Wat. Res.*, **25**, 7, 761-773.