Photodégradation de l'estrone induite par la matière organique naturelle dissoute sous lumière solaire

Emilie Caupos, Patrick Mazellier, Jean-Philippe Croué

▶ **To cite this version:**

Emilie Caupos, Patrick Mazellier, Jean-Philippe Croué. Photodégradation de l'estrone induite par la matière organique naturelle dissoute sous lumière solaire. GRUTEE 2009, Oct 2009, Nancy, France. hal-00822554

HAL Id: hal-00822554

https://enpc.hal.science/hal-00822554

Submitted on 14 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PHOTODEGRADATION DE L'ESTRONE INDUITE PAR LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DISSOUTE SOUS LUMIERE SOLAIRE

Sous la direction de :

Patrick Mazellier
Jean-Philippe Croué
Bernard Legube

Emilie Caupos

GRUTTEE 2009 Nancy 26/10/09

Points abordés

- Données bibliographiques
- Matériel et Méthodes
- Photolyse estrone

  Photolyse directe

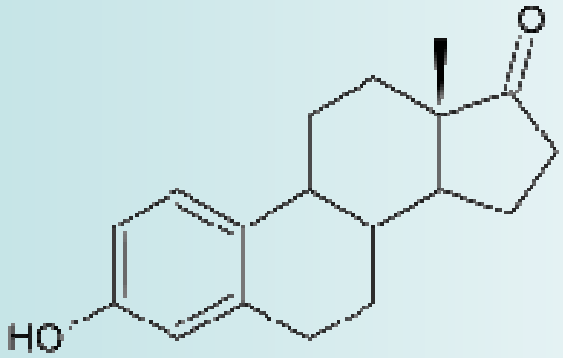
  Photolyse indirecte

  Photoproduit

- Conclusions - Perspectives

Données bibliographiques

L'estrone (E1)

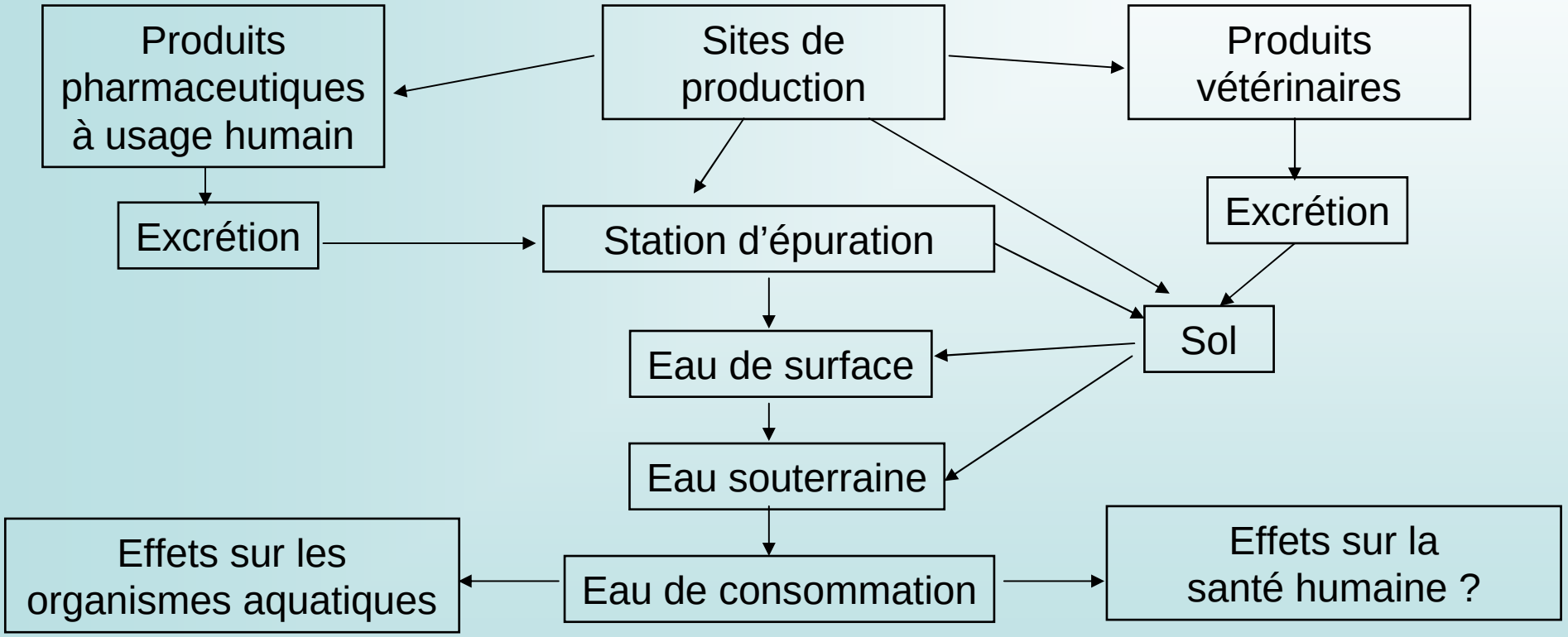


- Présence dans l'environnement
  - hormone stéroïdienne, se trouve naturellement dans les systèmes aquatiques (excrétée par les organismes aquatiques)
  - rejets des stations d'épuration (faible élimination)
  - biodégradation du 17β-estradiol (hormone de synthèse) en estrone
  - estrogène majoritaire dans les eaux continentales et marines (~ quelques ng/L, Hohenblum 2004, Zuo 2006)

Données bibliographiques

L'estrone (E1)

- Sources et Mécanismes de transport dans l'environnement



Données bibliographiques

L'estrone (E1)

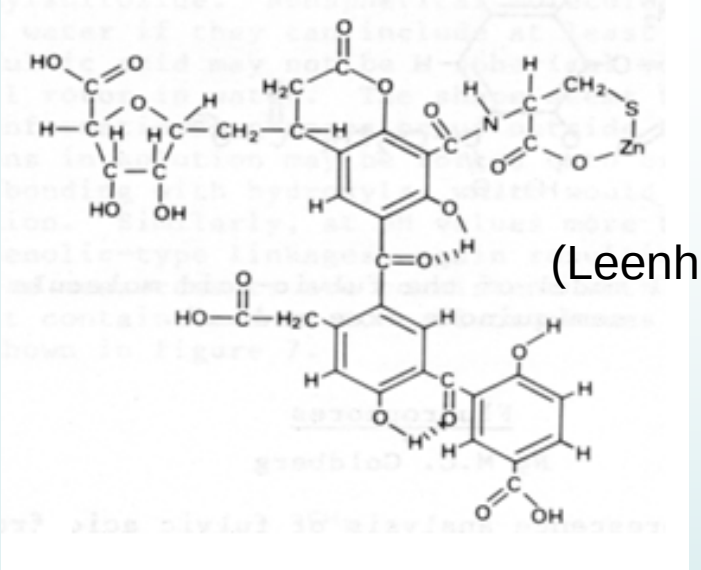
- Effets sur les organismes
  - impact sur la reproduction et le développement à des concentrations de 1 ng/L (Crews 2000)
  - démasculinisation à 25 ng/L (Routledge 1998)
  - effets estrogéniques chez les poissons : féminisation, diminution de la synthèse de testotérone, diminution de la taille des testicules, changement de sexe … (Orlando 2004, Lai 2002)
  - effets observés aussi chez les amphibiens et reptiles

- Effets sur la santé humaine
  - pas de relation de cause à effet identifiée mais quelques observations
  - augmentation des cancers du sein, des testicules et de la prostate
  - diminution de la fertilité chez les hommes

- Photodégradation : temps de demi-vie
  - sous irradiation polychromatique : 60 et 68 min (Liu 2004, Coleman 2004)
  - sous lumière solaire (Suntest) : 4,7 h (Lin et Reinhard 2005)

Données bibliographiques

La Matière Organique Naturelle Dissoute (MOD)



(Leenheer 2000)

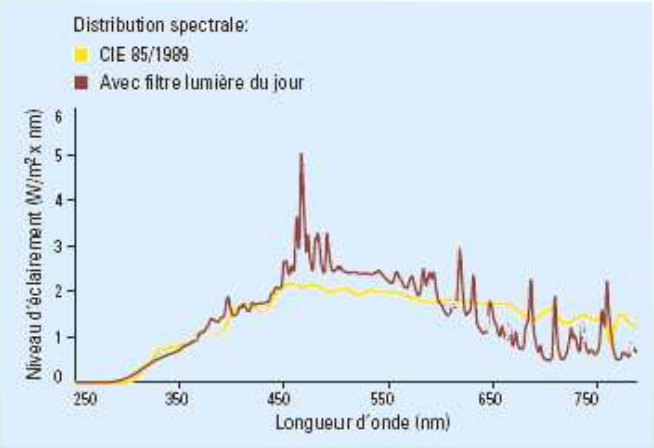
- Présence dans l'environnement
  - matrice complexe comprenant de nombreux groupements OH ainsi que des cycles aromatiques
  - processus naturel de décomposition des écosystèmes : origines terrestre et aquatique
  - composition et concentration (entre 5 et 50 mg/L) très diverses selon la nature du milieu d'origine (Thurman 1985)

- Photodégradation sous lumière solaire
  - décomposition, minéralisation
  - la MON sensibilisatrice : formation d'espèces réactives susceptibles d'engendrer une dégradation ($^1O_2$, OH°, électron solvatés, RO°, … Aguer 1999)

Matériel et Méthodes

Photolyse

- Photodégradation sous lumière solaire (simulateur solaire Suntest Atlas CPS+)



Analyses

- HPLC-UV
- SEC
- LC-MS
- Spectrophotomètre, Fluorimètre, COTmètre

Matériel et Méthodes

Protocoles de photolyse

- Solutions préparées par dissolution dans l'eau ultra-pure, puis filtrées sur 0,45 µm, pH amené au pH voulu par ajout de NaOH ou HCl

- Utilisation de vials en verre transparents exposés horizontalement à l'irradiation

- Témoins sous papier d'alu

- Ajout d'inhibiteurs d'espèces réactives : azoture de sodium (2 mM)
  propan-2-ol (0,26 M soit 2 % v/v)

Analyse HPLC

- Séparation sur colonne Kromasil C18, phase mobile : 30/70 H_2O/MeOH v/v, 1 mL/min, λ=220 nm

Photolyse estrone

Photolyse directe

- Variation de la concentration initiale

Objectif : diminuer la concentration initiale pour se rapprocher des concentrations environnementales

- Variation du pH

Objectif : se trouver au pH des eaux supercifielles

- Espèces réactives mises en jeu

Objectif : grâce à l'ajout d'inhibiteurs de radicaux spécifiques, identifier et évaluer les apports de chacune des espèces réactives étudiées

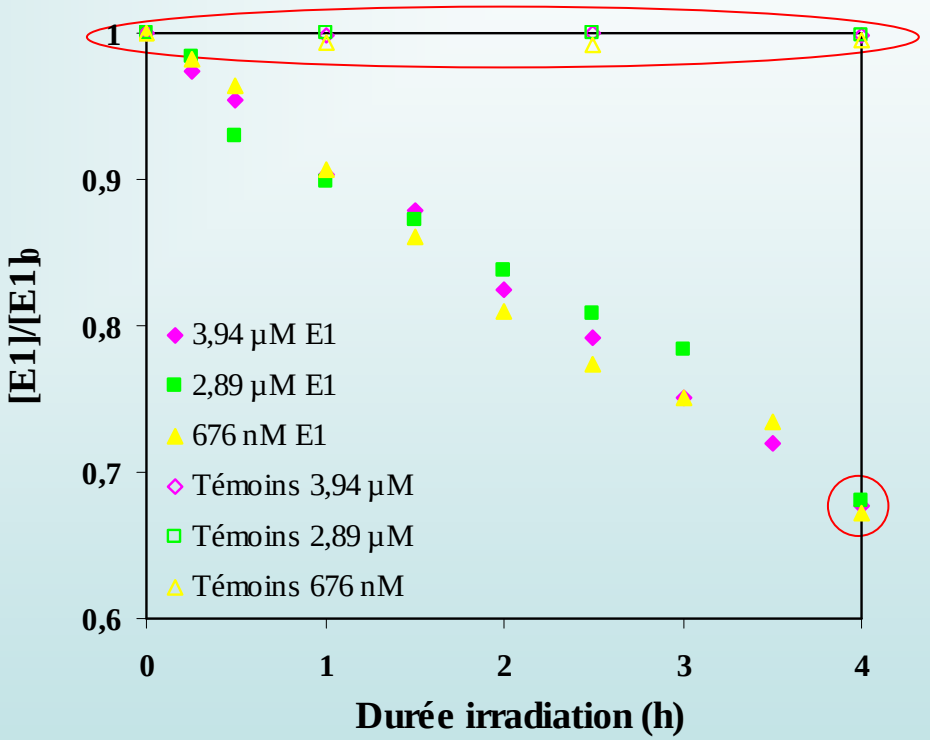
Photolyse estrone

Photolyse directe

➢ Variation de la concentration initiale

- Photodégradation de E1 efficace sous simulateur solaire (témoins sous papier alu ok)

- Peu de différences pour l'allure cinétique des photolyses directes de concentrations en E1 de 3,94, 2,89 et 0,67 µM (32 % environ photodégradés)



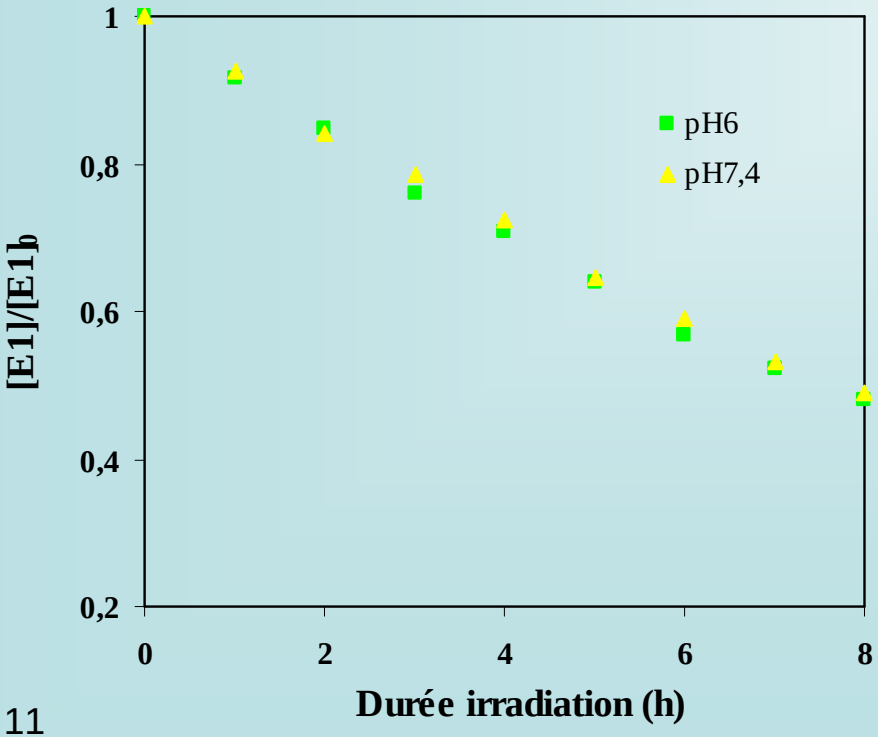
⇨ La suite des expériences sera réalisée à des concentrations <1µM

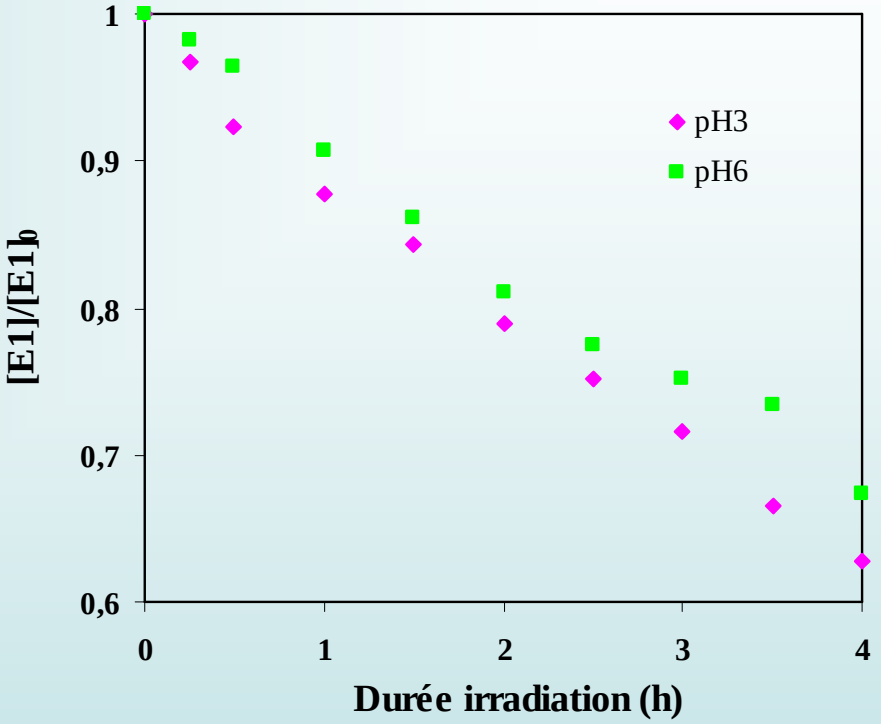
Photolyse estrone

Photolyse directe

➢ Variation du pH

- Que ce soit à pH acide ou pH neutre, peu de variation observable (5 %) même pour des temps d'iradiation plus longs (8 heures : 51 et 51 %)





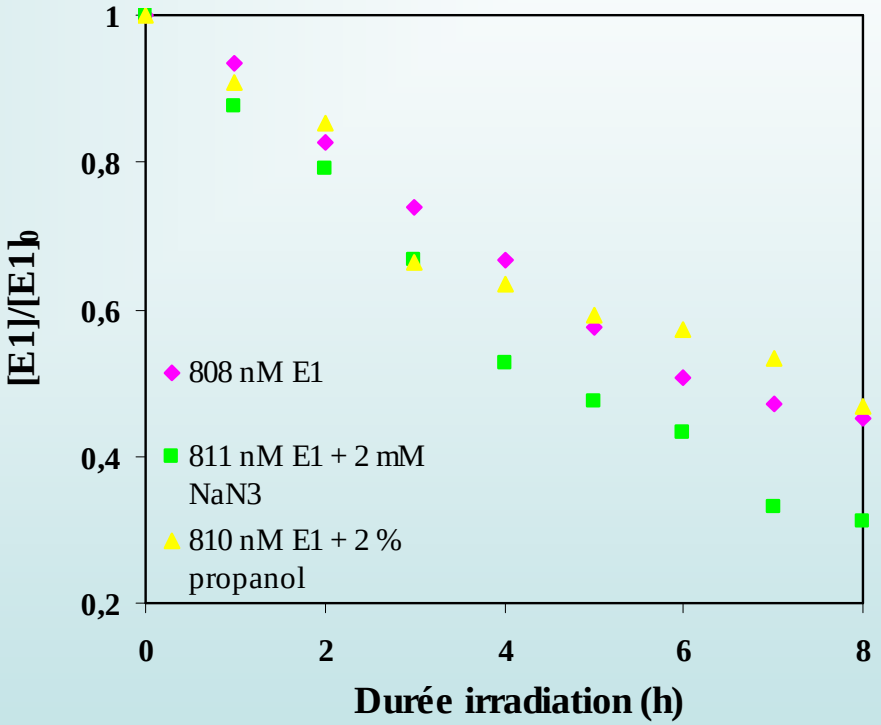
⇨ pH voisin du pH neutre choisi pour les expériences suivantes

Photolyse estrone

Photolyse directe

➢ Espèces réactives mises en jeu

- Ajout d'azoture de sodium NaN_3 pour l'oxygène singulet
- Ajout de propanol pour les radicaux hydroxyle



- Peu de différences pour la photodégradation de E1 en présence du propanol
- Pb.: l'ajout de NaN_3 favorise la dégradation (ions azoture en excès)

⇨ Pas d'identification possible du rôle de $^1O_2$
Radicaux OH° pas présents dans la réaction

Photolyse estrone

Photolyse indirecte

- Premiers tests

Objectif : observer un effet photoinducteur ou photoréducteur de la MOD

- Influence de la nature de la MOD

Objectif : photolyses induites réalisées à l'aide de différents extraits de MOD

- Espèces réactives mises en jeu

Objectif : grâce à l'ajout d'inhibiteurs de radicaux spécifiques, identifier et évaluer les apports de chacune des espèces réactives étudiées

Photolyse estrone

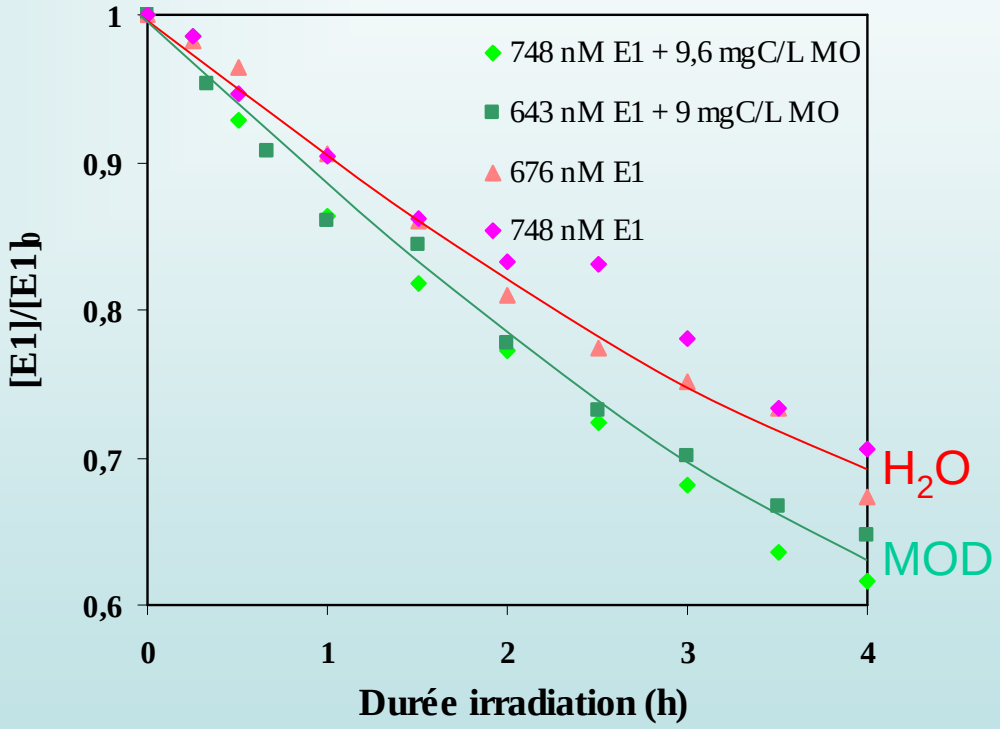
Photolyse indirecte

➢ Effet photoinducteur de la MOD

- Photolyse en présence de MOD > H_2O (35 et 30 % respectivement)

- Variation faible cependant

⇨ Légère photosensibilisation de la MOD
A vérifier sur une plus longue durée d'irradiation

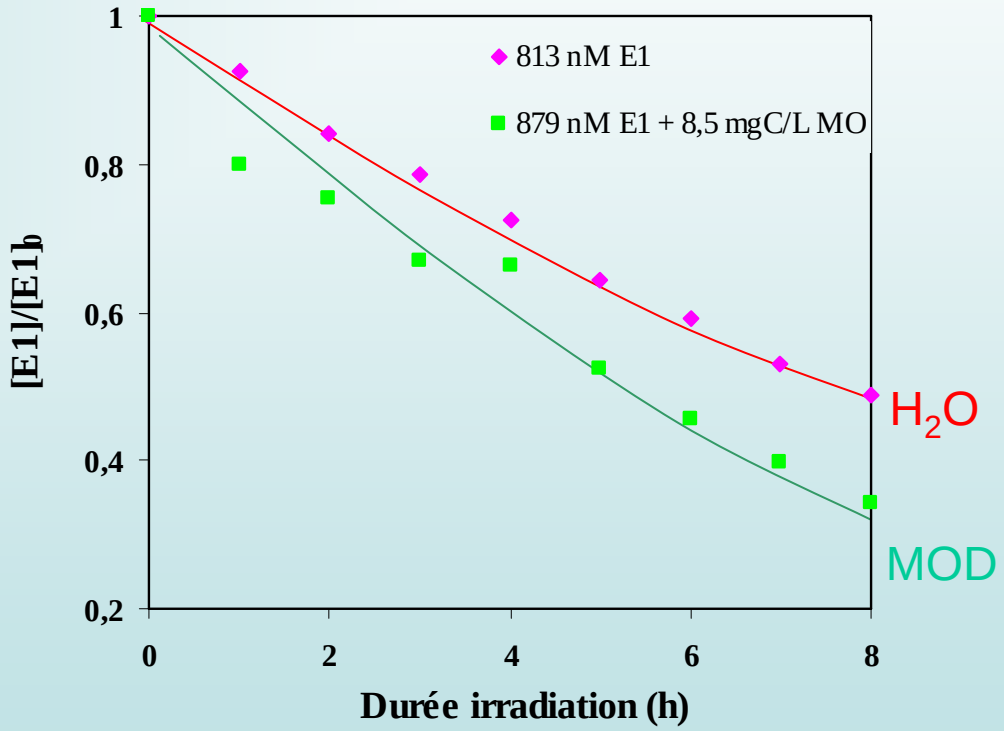


Photolyse estrone

Photolyse indirecte

- Effet photoinducteur de la MOD

- Au bout de 8 heures : 66 % E1 dégradés (51 % dans l'eau UP)



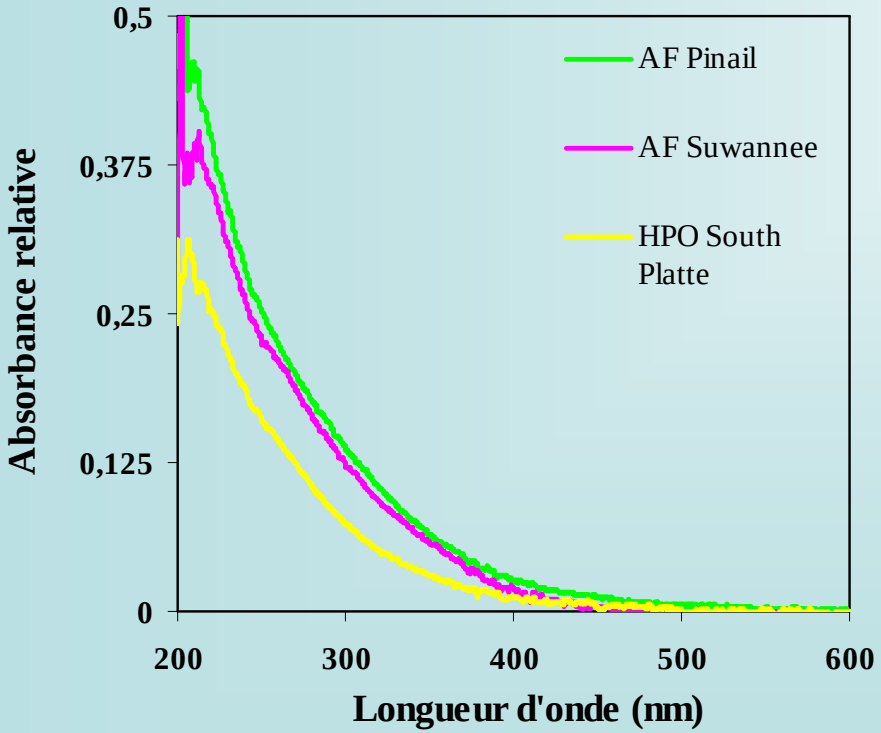
⇨ La MOD, un photosensibilisateur

Photolyse estrone

Photolyse indirecte

➢ Influence de la nature de la MOD

3 extraits utilisés : acides fulviques du Pinail, acides fulviques de Suwannee et HPO de South Platte (20 mg MOD/L soit 10 mg C/L)



Ordre d'absorbance UV-Visible :

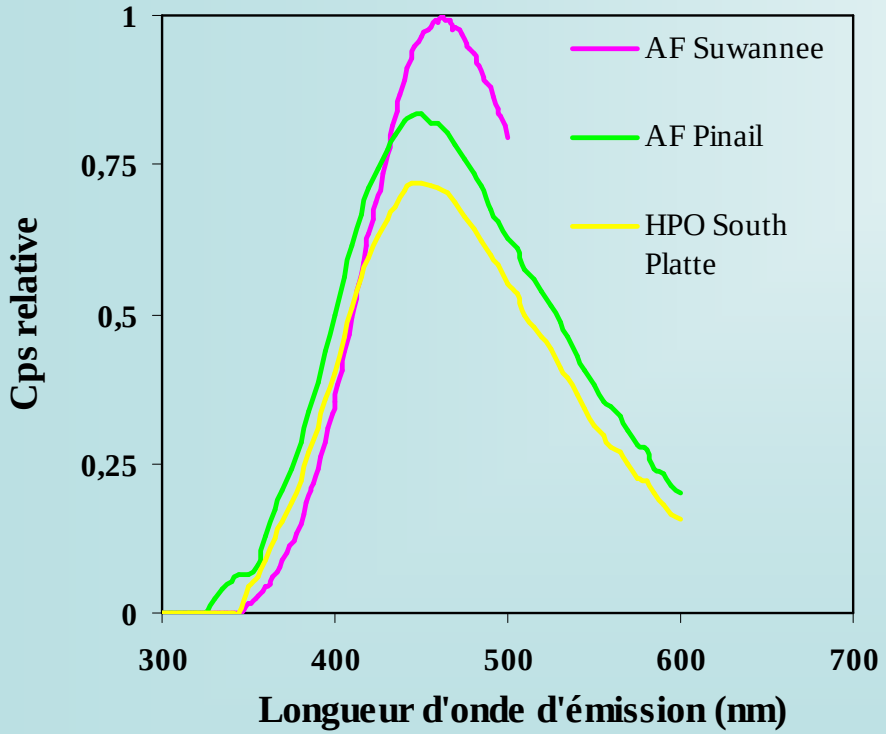
AF Pinail>AF Suwannee>>HPO South Platte

Photolyse estrone

Photolyse indirecte

➢ Influence de la nature de la MOD

3 extraits utilisés : acides fulviques du Pinail, acides fulviques de Suwannee et HPO de South Platte (20 mg MOD/L soit 10 mg C/L)



Ordre d'émission de fluorescence :

AF Suwannee>AF Pinail>HPO South Platte

⇨ AF Pinail et Suwannee plus aromatiques que HPO South Platte

Photolyse estrone

Photolyse indirecte

➢ Influence de la nature de la MOD

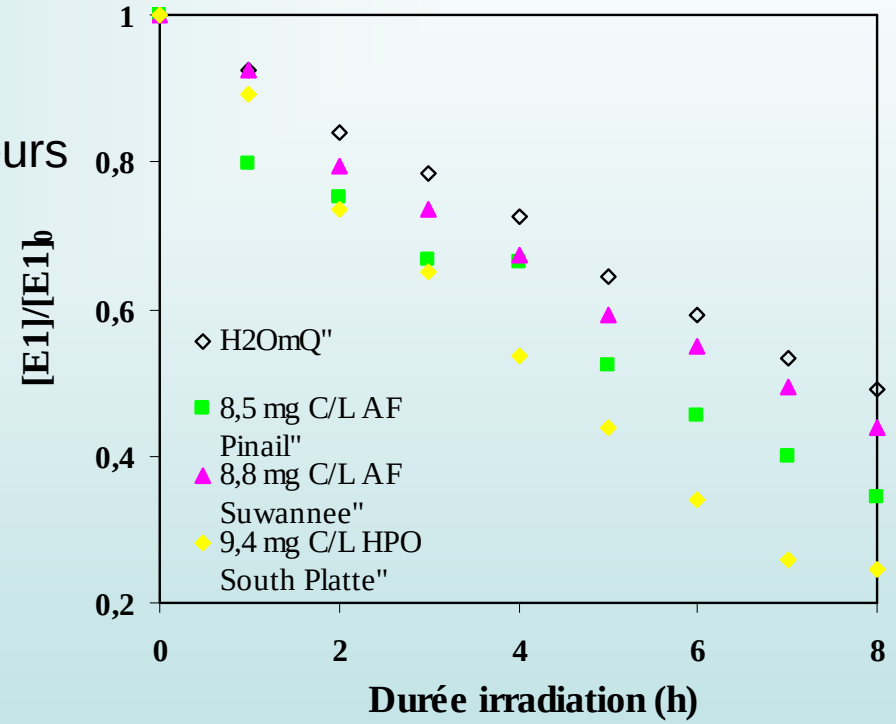
- Chacun des extraits = photosensibilisateurs

- Ordre d'efficacité photoinductrice :

HPO SP>AF Pinail>AF Suwannee
76% 66% 56%

⇨ Relation nature de la MOD – efficacité photoinductrice

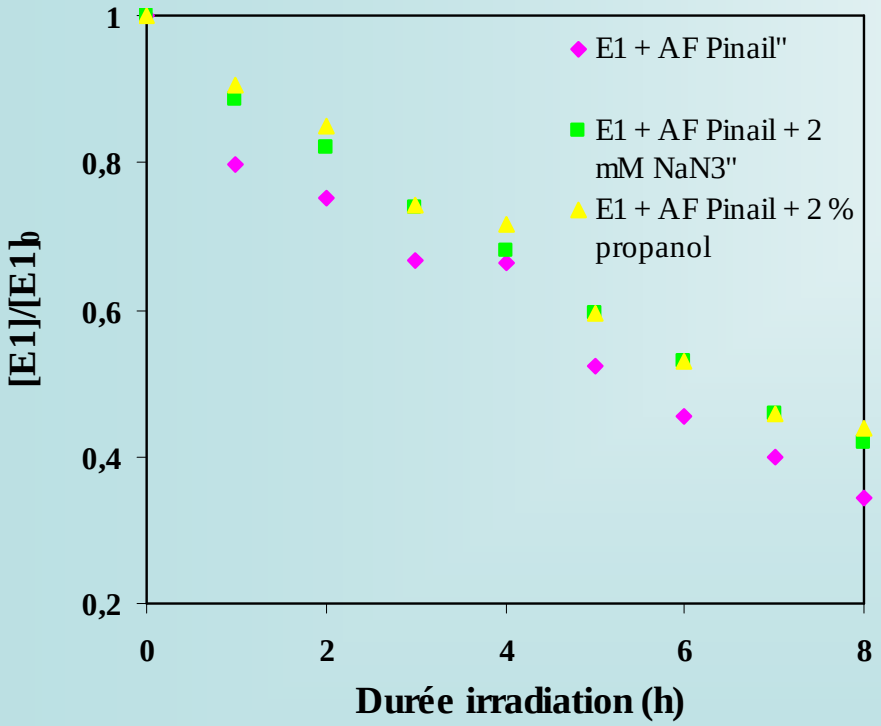
Ordre inverse de l'émission de fluorescence



Photolyse estrone

Photolyse indirecte

- Espèces réactives mises en jeu



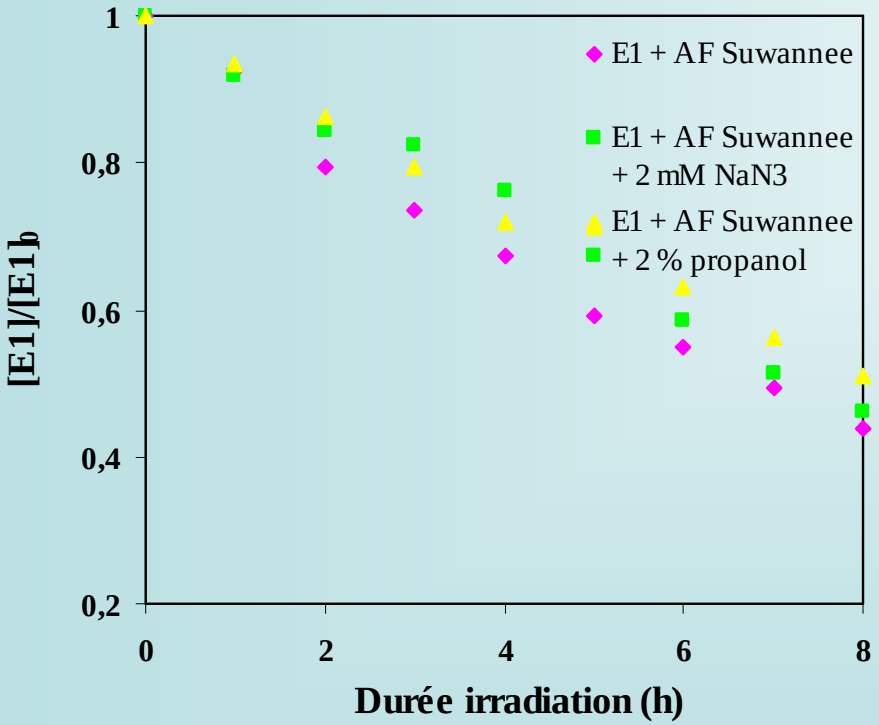
- Diminution de la photodégration en présence de NaN_3 et du propanol (58 et 56 % de E1 dégradés)

⇨ $^1O_2$ = 8 % de la photolyse induite
OH° = 10 %

Photolyse estrone

Photolyse indirecte

- Espèces réactives mises en jeu



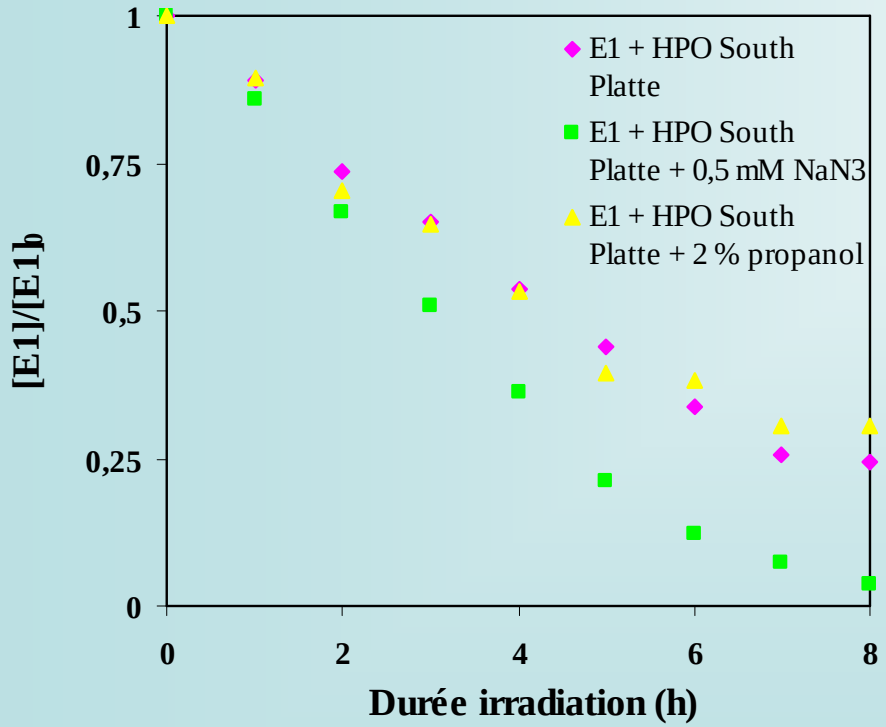
- Diminution de la photodégration en présence de NaN_3 et du propanol (54 et 49 % de E1 dégradés)

⇨ $^1O_2$ = 2 % de la photolyse induite
OH° = 7 %

Photolyse estrone

Photolyse indirecte

- Espèces réactives mises en jeu



- Peu de modification en présence du propanol (70 % de E1 dégradés)

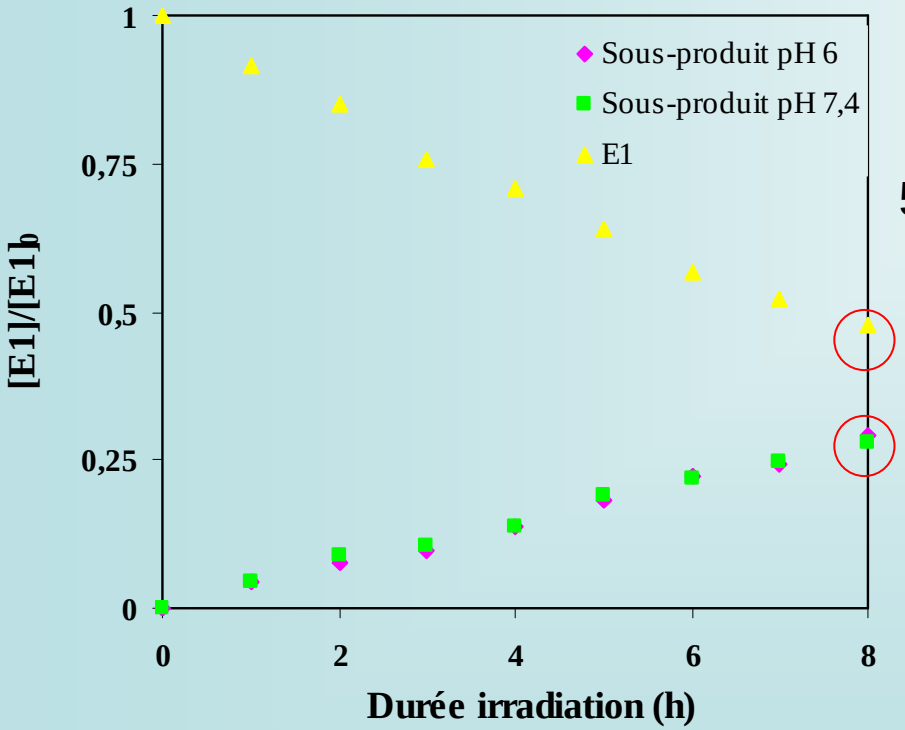
- NaN_3 : même effet observé qu'au cours de la photolyse directe (augmentation due à l'ion azoture)

⇨ OH°= 6 % de la photolyse induite

Photolyse estrone

Photoproduit

➢ Cinétiques de formation (photolyse directe)



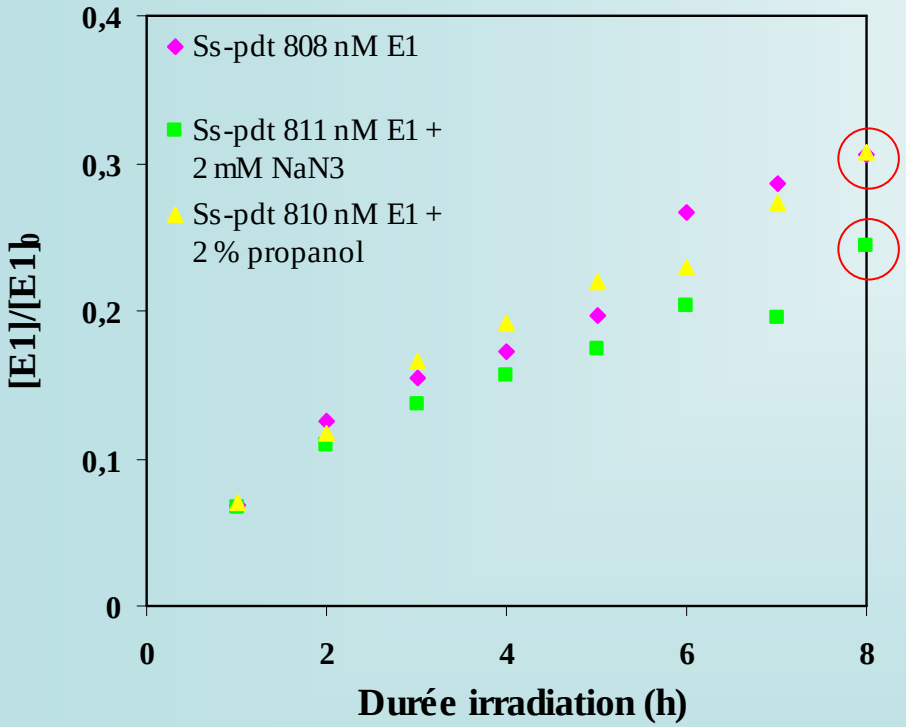
51 % de E1 dégradés ⟶ 28 % de P1 formés

⇨ Réaction de formation pas totale

Photolyse estrone

Photoproduit

➢ Cinétiques de formation (photolyse directe)



- Pas de modification en présence du propanol

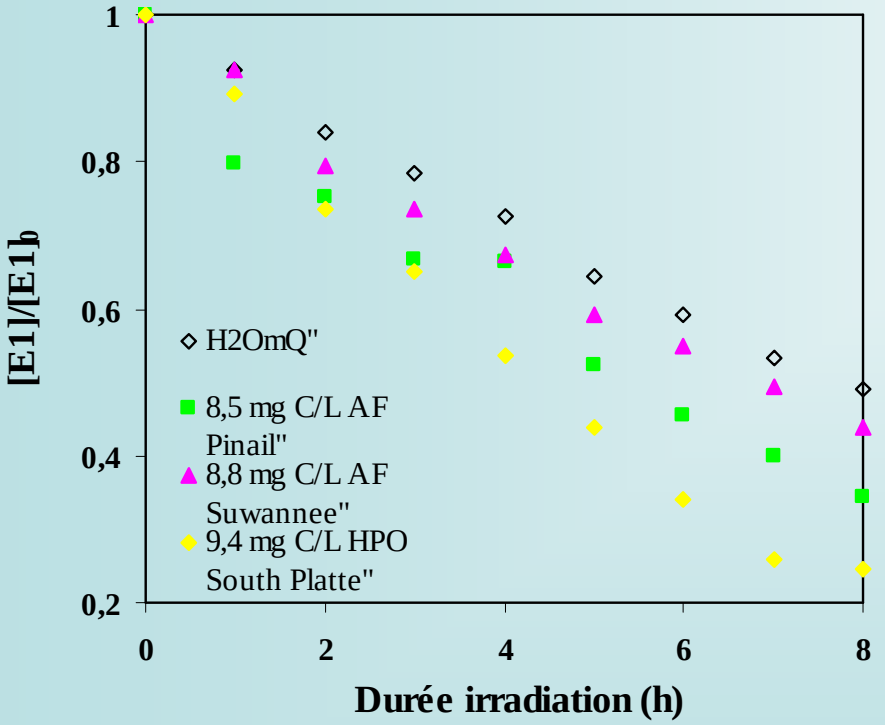
- Légère diminution de la formation en présence de NaN_3

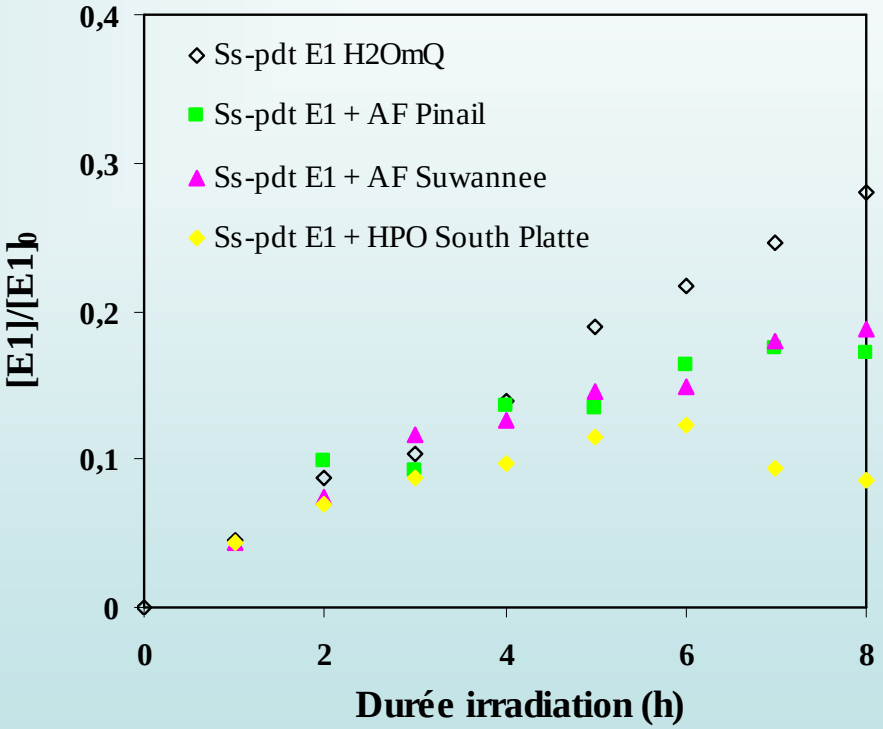
⇨ Pas de participation des radicaux OH°

Photolyse estrone

Photoproduit

➢ Cinétiques de formation (photolyse induite)





Photolyse estrone

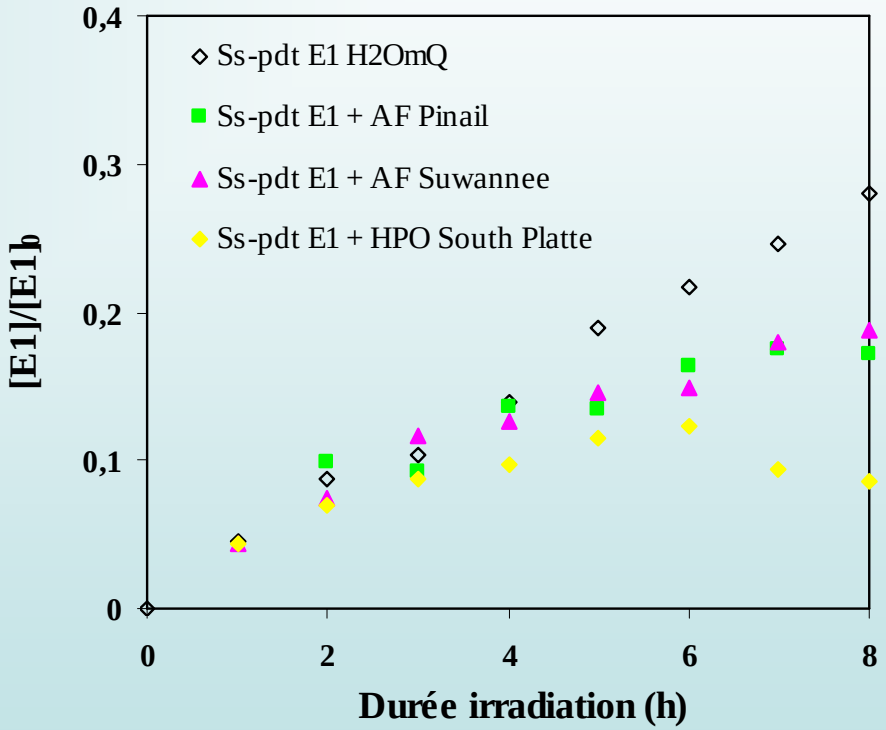
Photoproduit

➢ Cinétiques de formation (photolyse induite)

- Formation de P1 plus faible en présence de la MOD et quelle que soit la nature de la MOD

- En présence des AF Pinail et Suwannee : 17 et 19 % formés

- En présence de HPO South Platte : 10 % formés et dégradation de P1 à partir de 6 heures d'irradiation

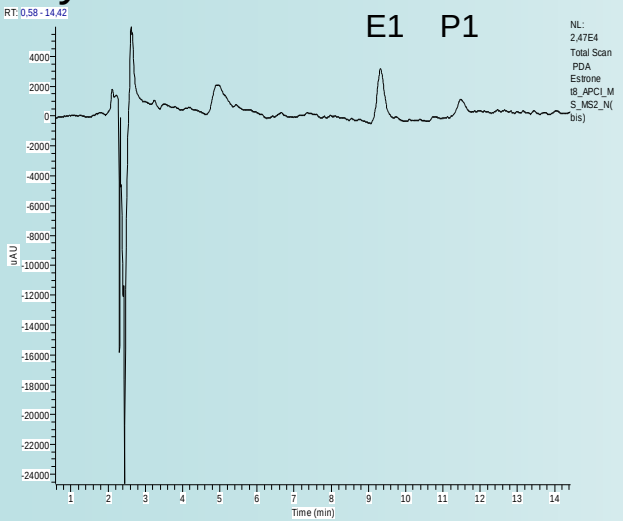


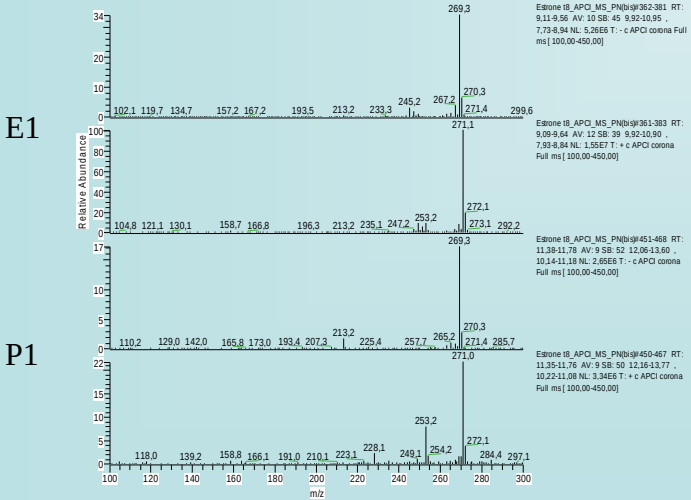
⇨ P1 issu de la photolyse directe
Effet écran de la MOD ⟶ diminution de la formation

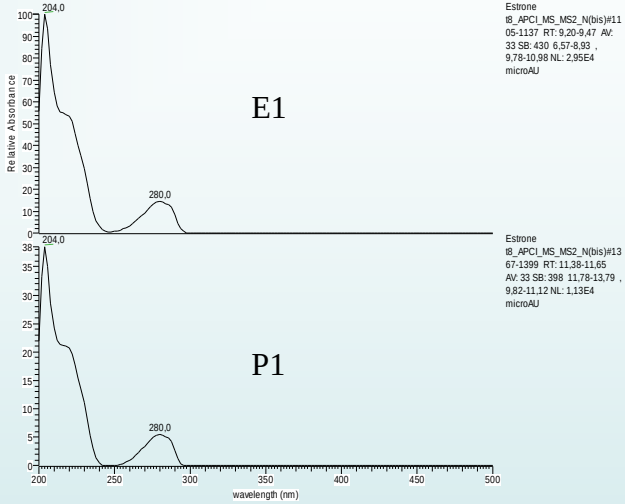
Photolyse estrone

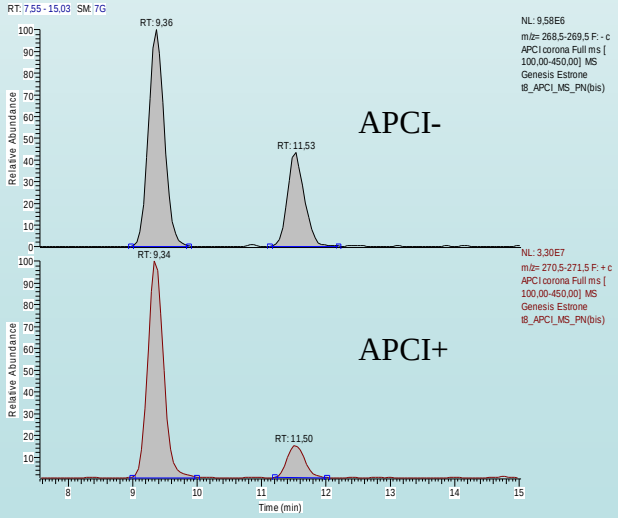
Photoproduit

- Analyse LC-MS









Photolyse estrone

Bilan cinétique

- Photolyses directe et indirecte

Tableau : Constantes de vitesse de pseudo premier ordre pour la photodégradation de l'estrone dans différentes solutions

Susbtrat	k_{O2} (h^{-1})		$k_{O2+NaN3}$ (h^{-1})		k_{O2+Pro} (h^{-1})	
H_2OmQ	0,1052	R^2=0,989	0,1484	R^2=0,989	0,0975	R^2=0,954
AF Pinail	0,1303	R^2=0,977	0,1070	R^2=0,994	0,1035	R^2=0,984
AF Suwannee	0,1018	R^2=0,997	0,0889	R^2=0,964	0,0795	R^2=0,986
HPO South Platte	0,1759	R^2=0,981	0,3511	R^2=0,935	0,1610	R^2=0,978

Conclusions - Perspectives

- Photodégradation par le rayonnement solaire possible de E1 dans le milieu naturel

- Temps de demi-vie observé : 8 heures (eau UP)

- Mise en évidence de la capacité de la MOD à photoinduire sa dégradation

- Observation du rôle joué par les espèces réactives oxydantes telles que l'oxygène singulet et les radicaux hydroxyle mais d'autres espèces rentrent en jeu (états triplets excités de la MOD, …)

- Un sous-produit observé et identifié par LC-MS

- La relation entre caractérisation chimique de la MOD et capacité photoinductrice à développer, notamment grâce à l'analyse par RMN du C des extraits utilisés

- Toxicité du photoproduit

Merci pour votre attention