

Devenir des métabolites de chloridazone en présence de chlore

Mahdi BOURASSI^a, Théo MARTIN^{a,b}, Isaac OSEI SAFO^a, Héroïse BERTIN^c, Jérôme ENAULT^c,
François GROSJEAN^b, André ESTEVEZ-TORRES^a, Justine CRIQUET^{a,d}

^aUniversité de Lille, CNRS, UMR 8516 – LASIRE

^bSUEZ Hauts de France

^cCIRSEE, LePecq

^dInstitut Universitaire de France



Mahdi Bourassi Théo Martin



Isaac Osei Safo
Vincent Carlucci
David Dumoulin
André Estevez-Torres
Justine Crique



SUEZ EAU France (Hauts de France)

Olivier Wable
Franck Deproy
François Grosjean

CIRSEE

Héloïse Bertin
Naïke Noyon
Jérôme Enault
Isabelle Baudin
Emmanuelle Filloux

AAP Partenariat Public/privé CPER Ecrin

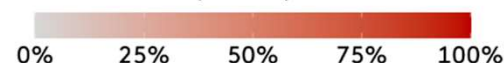


Contexte

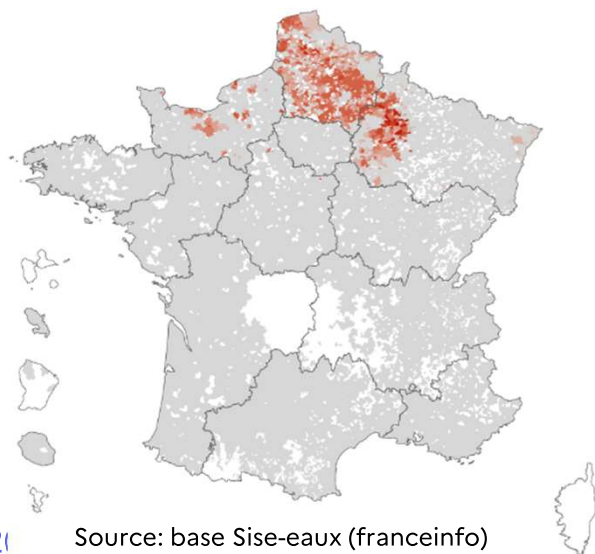
En 2022, l'ANSES a classé comme « pertinents » une vingtaine de métabolites de pesticides :

- concentration maximale : 0,1 µg/L au robinet
- seuil transitoire : 3 µg/L

Part des prélèvements où les substances actives ou leurs métabolites ont dépassé la limite de qualité, par commune



Chloridazone et ses métabolites



Source: base Sise-eaux (franceinfo)

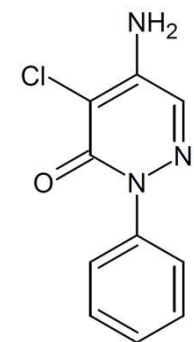
Chloridazone

Pesticide utilisé massivement pour la production de betteraves

- Interdiction commercialisation 2020
- Interdiction usage 2021

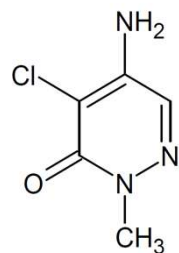
	% population	Seuil
France (2024)	19,2 millions d'habitants 28,5 %	> 0,1 µg/L tous métabolites confondus
Région HdF	3,8 millions hab. (65 %) 2200 communes	> 0,1 µg/L mét. chloridazone
	13 500 45 communes	> 3 µg/L

Objectifs

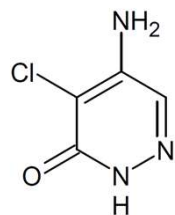


Chloridazone (CLZ)

Dégradation
dans
l'environnement

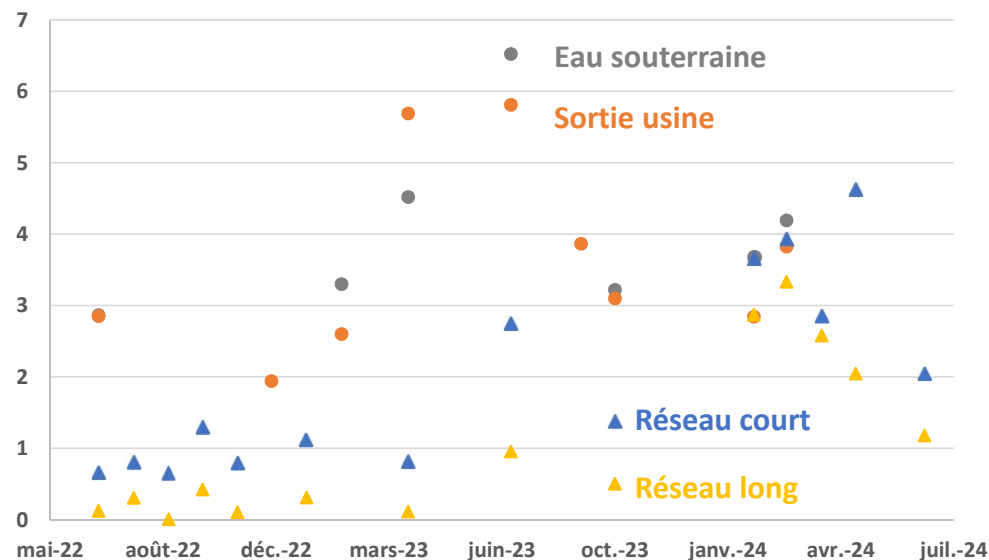


Methyl Desphenyl Chloridazone
(MDPC)



Desphenyl Chloridazone
(DPC)

DPC (µg/L) Evolution de la concentration de la DPC de l'eau brute au robinet



Réactivité avec le chlore :

Vitesse des réactions

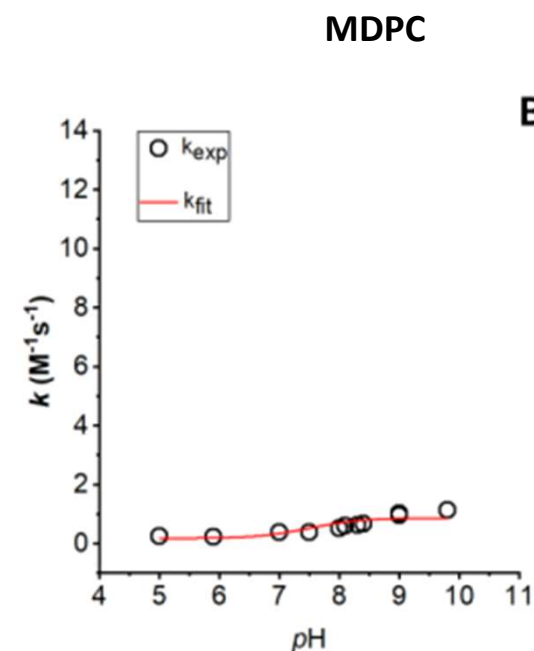
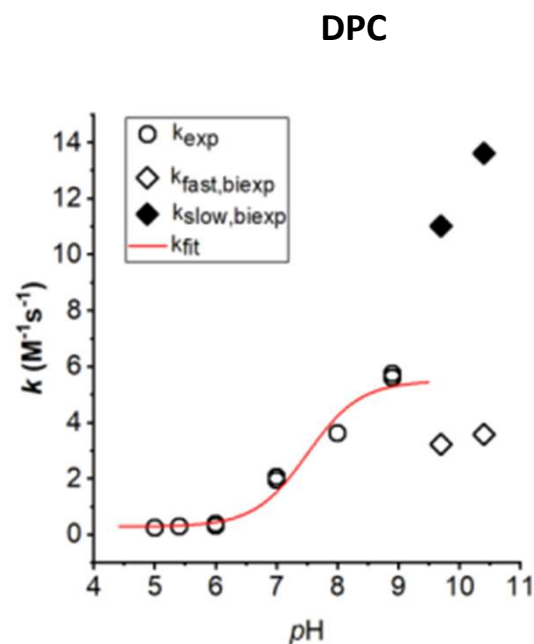
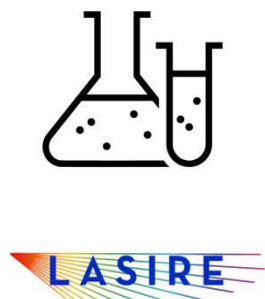
Effet du pH (HClO vs. ClO^-)

Effet des ions bromure

Identification des sous-produits

Mesures sur sites

Cinétique de dégradation : chloration

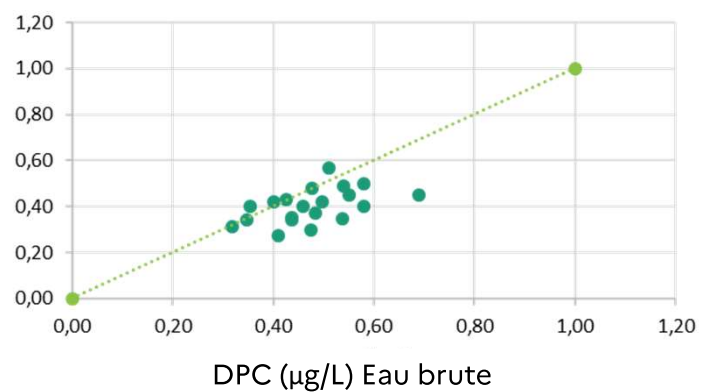


- La réaction est plus rapide en milieu basique
 - ➔ Contraire de la plupart des micropolluants
 - spécificité de la fonction amide (Zhang and von Gunten 2023)
- DPC plus réactive que MDPC
 - ➔ Cohérent avec les données de surveillance
- Contraire aux objectifs de désinfection

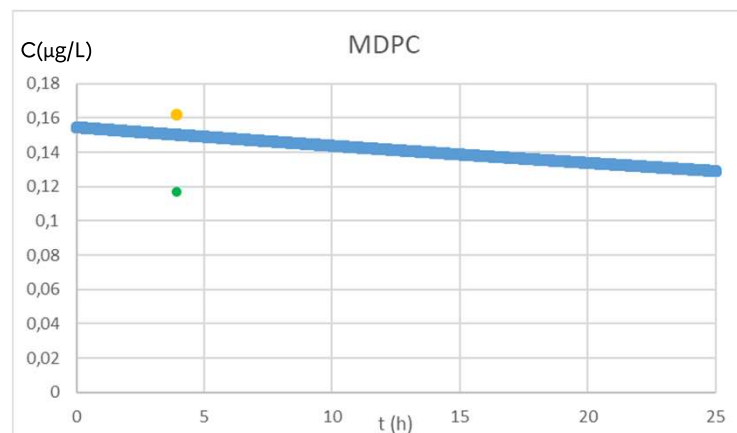
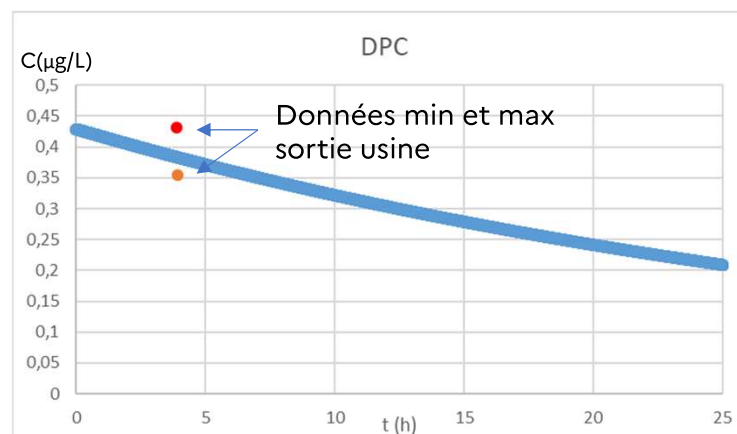
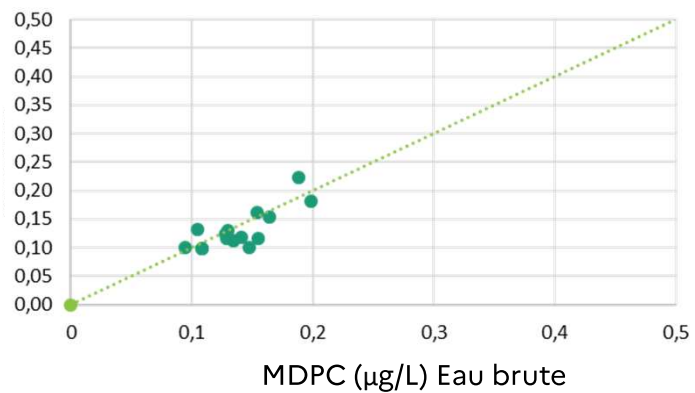
Données usines et simulation

Modélisation avec données usines
[Cl₂]
[métabolites]

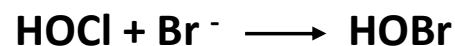
DPC (µg/L) Eau traitée



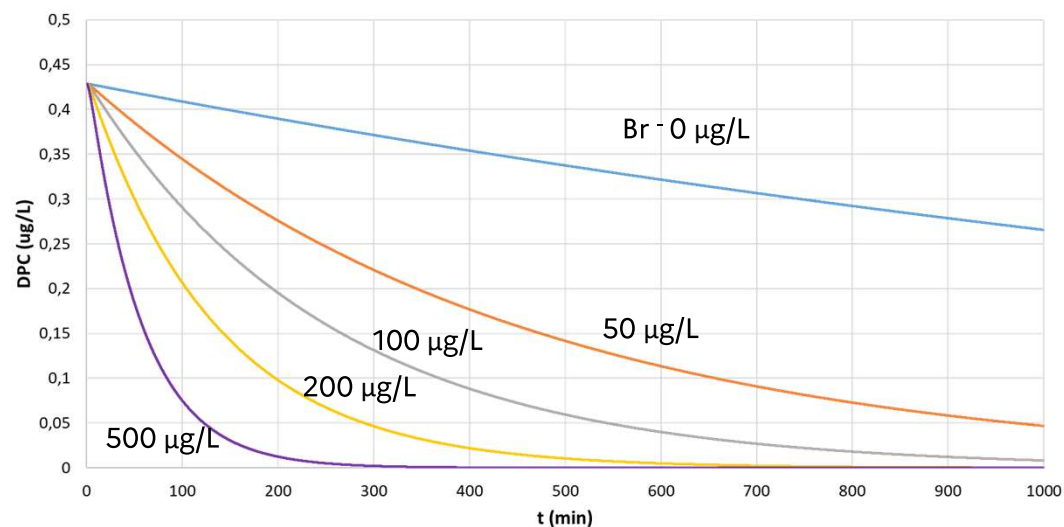
MDPC (µg/L) Eau traitée



Effet des ions bromure



Les ions bromures sont connus pour accélérer les vitesses de transformation lors de la chloration



Modélisation en condition industrielle
de l'influence des ions bromure

DPC = 0,43 µg/L
[Chlore] = 0.46 mgCl₂/L
pH 7

(M ⁻¹ s ⁻¹)	kHOCl	kClO ⁻	kHOBr	kBrO ⁻
DPC	0,29	5,5	61	554
MDPC	0,18	0,88	20	401

Formation de sous-produits

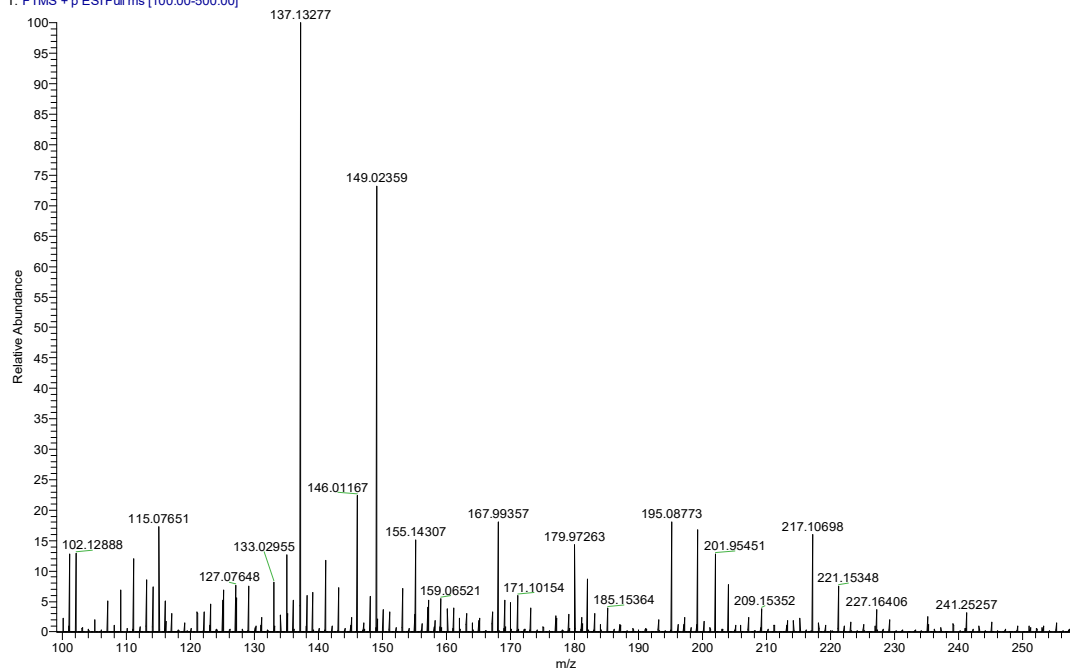
Stoechiométrie $[\text{Cl}_2]:[\text{DPC}]$ 1:1

1h de réaction

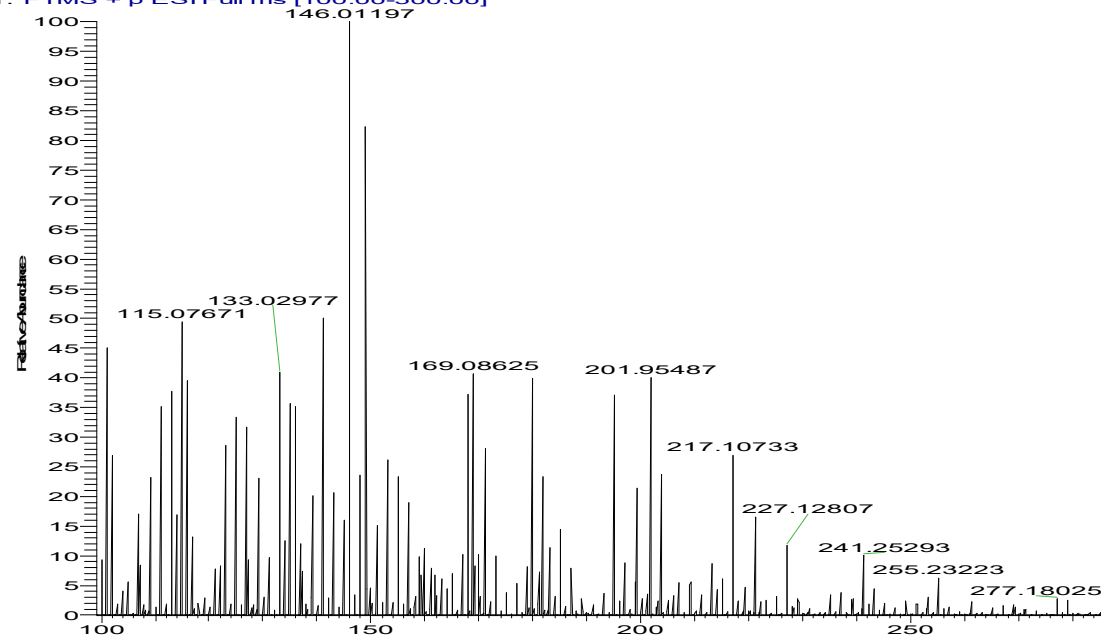


24 h de réaction

051124 DPC eq1 1h 10 pmol uL pos mode #1-20 RT: 0.00-0.47 AV: 20 NL: 3.28E5
T: FTMS + p ESI Full ms [100.00-500.00]



051124 DPC eq1 24h 10 pmol uL pos mode 2 #1-21 RT: 0.00-0.48 AV: 21 NL: 2.08E5
T: FTMS + p ESI Full ms [100.00-500.00]



Sous-produits chlorés :

- ne sont pas DPC + xCl
- faible intensités

Peu / pas stables : nombreux pics après quelques heures de temps de réaction

0,4 mgCl₂/L
1 µg/L DPC
Stoechiométrie : 800

Formation de sous-produits

Recherche de « petits » sous-produits de désinfection par GC-MS-MS : 50 composés chlorés, bromés et iodés

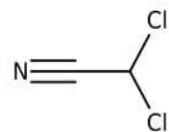
Class	Functional Group
THMs (THM4 + I-THMs)	$-CX_3$
HAAs	$-COOH$
Haloacetamides	$-CONH_2$
Haloacetonitriles	$-C\equiv N$
Haloacetaldehydes	$-CHO$
Haloketones	$-CO-$
Halonitromethanes	$-NO_2$
Nitrosamines	$-N-N=O$



- Extraction liquide-liquide pour expérimentation laboratoire
- Extraction SPE pour les échantillons terrain
- MultiMode Inlet (MMI Agilent) pour programmation d'une rampe de température de l'injecteur
- Méthode décrite dans Osei Safo et al. ES&T Water 2026

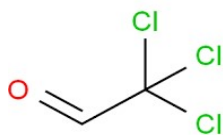
Formation de sous-produits

4 composés majoritaires (chloration seule) :



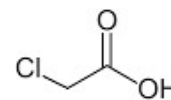
Dichloroacetonitrile

0,20 µg/µgDPC (0,20 mol/mol)



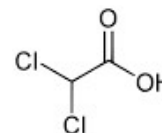
2,2,2-Trichloroacetaldehyde

0,15 µg/µgDPC (0,16 mol/mol)



Acide acétique mono chloré (HAA5)

0,13 µg/µgDPC (0,19 mol/mol)



Acide acétique di chloré (HAA5)

0,09 µg/µgDPC (0,11 mol/mol)



Quantité potentiellement formées
 $\ll \Sigma \text{HAA5} = 60 \text{ µg/L}$

- Avec réactif de bromation : détection de dibromoacétonitrile et tribromoacétaldéhyde

Analyse des sous-produits sur les eaux en sortie d'usines et réseaux

Site 1 (30/06/25)

Prélèvement sortie d'usine

Simulation du réseau (vieillessement de l'eau en bouteilles car mélange de plusieurs TTP dans UDI)

Bromures : 150 µg/L

Iode : 11 µg/L

COT 1,1 - 1,4 mgC/L

pH 7,7

T° 13,1-13,7 °C

µg/L	Eau Brute	Sortie usine	24h	48h
DPC	0,583	0,547	0,209	0,195
MDPC	0,139	0,149	0,075	0,073

HAA5 : 3 µg/L (acide dibromoacétique)

Haloacétonitrile :

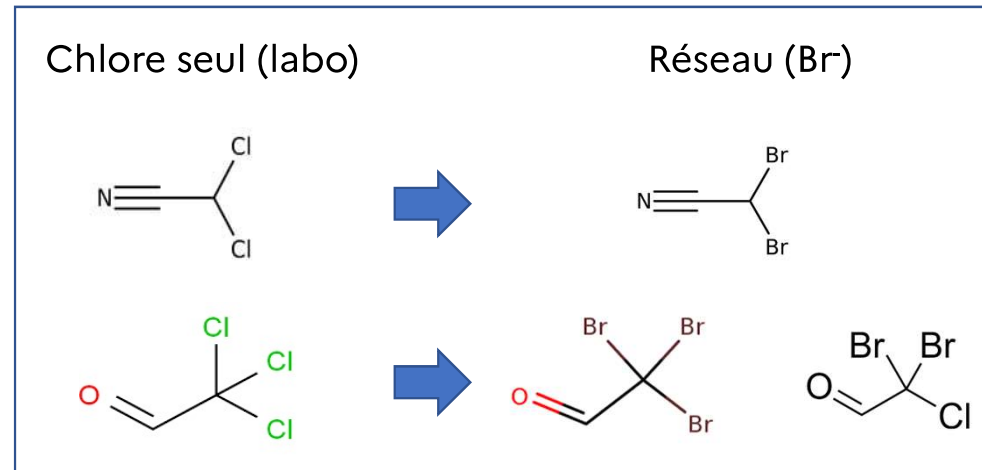
µg/L	Site 1 Usine	Site 1 24 H	Site 1 48 H
BAN	<LQ	0,12	0,09
DCAN	<LQ	<LQ	<LQ
CAN	<LQ	<LQ	<LQ
DBAN	<LQ	1,24	0,42

Composé bromé majoritaire

Haloacétaldéhydes :

µg/L	Site 1 Usine	Site 1 24 H	Site 1 48 H
DCAL	<LQ	<LQ	<LQ
TCAL	<LQ	<LQ	<LQ
CAL	<LQ	<LQ	<LQ
TBAL	2,5	10,8	10,2
DBCAL	0,03	6,8	4,7

Composé bromé et chloré-bromé majoritaires



À partir des concentrations de métabolites et sous-produits et les rendements déterminés en laboratoire :

Site 1
et 2

Haloacétonitriles : 0,13 à 0,50 µg/L DBAN pourraient provenir de la dégradation des métabolites : 5 à 30 %

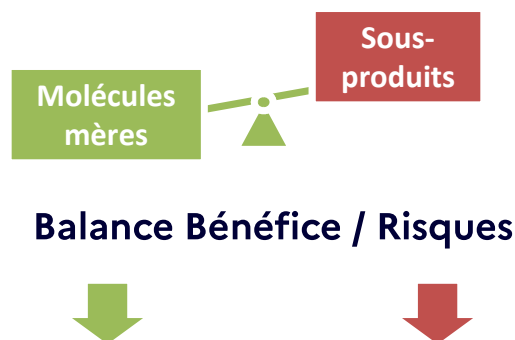
Haloacétaldéhydes : la dégradation des métabolites représente < 1% à 6 %

Dibromoacétonitrile (DBAN) :

- haloacétonitrile le + fréquemment quantifié à la fois dans les eaux traitées d'origine surface et souterraines (50%, Anses 2011)
- Forte toxicité relative avérée des sous-produits azotés
- Sous-produit de désinfection utilisé comme référence pour les tests de stress oxydatif (le + fort)
- Corrélation entre la présence de DBAN et réponse globale aux bioessais (Escher et al. 2024)
- Substance candidate à régulation (CCL5 US EPA : DCAN et DBAN)

Conclusion

- Dégradation faible à modérée des métabolites de chloridazone au droit des usines de potabilisation
- Rôle important du pH et des ions bromure
- Poursuite des réactions dans le réseau
- Sous-produits primaires non stables et formation de sous-produits de désinfection
- Part substantielle des sous-produits de désinfection formés



Nécessité d'élimination avant l'étape de chloration

Devenir des métabolites de chloridazone en présence de chlore

Mahdi BOURASSI^a, Théo MARTIN^{a,b}, Isaac OSEI SAFO^a, Héroïse BERTIN^c, Jérôme ENAULT^c,
François GROSJEAN^b, André ESTEVEZ-TORRES^a, Justine CRIQUET^{a,d}

^aUniversité de Lille, CNRS, UMR 8516 – LASIRE

^bSUEZ Hauts de France

^cCIRSEE, LePecq

^dInstitut Universitaire de France