



Etude des capacités photodégradantes des substances humiques naturelles extraites de deux sols cultivables du Togo

Moursalou KORIKO¹, Essey ZONVIDE¹, Gado TCHANGBEDJI¹, Ani Koffi KILI¹,
Gnon BABA¹ et Mohamed SARAHA²

¹ Laboratoire GTVD (Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets), Faculté des Sciences, Université de Lomé, B.P 1515 Lomé, Togo.

² Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR CNRS 6505, Ensemble Universitaire des Cézeaux, Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, 63177 Aubière Cedex, France.

*Auteur correspondant, E-mail: moursalou7@hotmail.com

RESUME

Sous l'effet de la lumière, les substances humiques peuvent avoir des aptitudes à dégrader les polluants organiques. Il peut se former ainsi des états excités, des oxygènes singulet (1O_2), des radicaux peroxyde (RO_2), (HO_2/O_2^-) et hydroxyle (OH) ou encore des électrons solvatés (e^-_{aq}) intervenant dans la dégradation des polluants organiques. Ces réactions interviennent dans l'environnement aquatique et à la surface des sols. Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés photodégradantes des acides humiques extraits de deux sols cultivables du Togo. A cet effet, nous avons utilisé les solutions aqueuses d'un tampon phosphate à pH = 6,5. L'objectif de ce travail a été donc, d'évaluer et de comprendre les propriétés photosensibilisatrices des acides humiques et notamment les rôles de quelques espèces réactives. La première étape de cette étude fut la réactivité photochimique des acides humiques avec une molécule modèle (2,6-diméthylphénol). La deuxième étape a consisté à utiliser le 2,4,6-triméthylphénol pour caractériser des états excités à caractère triplet ; l'acide téréphtalique pour la mise en évidence des radicaux hydroxyles et l'alcool furfurylique pour caractériser les oxygènes singulet. Le 2,6-diméthylphénol utilisé comme molécule modèle nous a prouvé les capacités photodégradantes de ces substances humiques. L'utilisation des molécules sondes a montré la formation des espèces réactives comme les oxygènes singulet, les états excités à caractère triplet et les radicaux hydroxyles. D'autres espèces pourraient être présentes.

© 2011 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés: Acide humique; espèces réactives; photodégradation; oxygène singulet; radicaux hydroxyles; états excités triplet.

INTRODUCTION

Les substances humiques sont parmi les principaux composants des sols susceptibles d'absorber la lumière solaire dans les milieux aquatiques et terrestres naturels (Jensen-Korte et al., 1987; Aguer et al., 1996; Vulliet et al., 2001; Maneger et al., 2009; Tajeddine et al., 2008, 2010). Sous l'effet des radiations

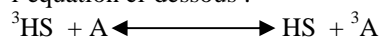
ultraviolet, elles peuvent être totalement dégradées et en même temps augmenter (Kamiya et al., 1998; Hustert et al., 1999) ou empêcher (Wang et al., 1995; Bachmann et al., 1999) la photodécomposition des polluants organiques. L'absorption de cette lumière par ces substances induit une grande variété de processus photochimiques (Khan et al., 1980;

© 2011 International Formulae Group. All rights reserved.

François et al., 2004; Feigenbrugel et al., 2006; Le Person et al., 2007). Plusieurs espèces ont été suggérées dans la littérature dont les radicaux hydroxyles, les états excités triplet et les oxygènes singulet (Cooper et al., 1989; Aguer et al., 2005; Whelan et al., 2004 ; VanLoon et al., 2005; Carrier et al., 2006; Fleming et al., 2006).

Le radical hydroxyle est l'un des plus forts oxydants, parmi ceux dérivés sur l'oxygène avec son potentiel $E^{\circ} = 2,7 \text{ V/ENH}$ (Buxton et al., 1988). En milieu alcalin fort, les radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}) existent sous leur forme déprotonnée: le radical anion oxygène $\text{O}^{\bullet-}$ ($\text{pK}_a = 11,9$) (Hogberg et al., 2009) réagissant plus lentement par attaque nucléophile. Plusieurs auteurs ont démontré que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques (Goi et al., 2002; Guivarch et al., 2003a, 2003b; Le Person et al., 2007). Leur pouvoir oxydant élevé permet des réactivités efficaces sur la plupart des espèces chimiques polluantes.

Les états excités des substances humiques surtout à caractère triplet, peuvent être désactivés par transfert d'énergie. Dans ce cas, la substance humique agit comme sensibilisateur et un état électroniquement excité de l'accepteur est ainsi formé suivant l'équation ci-dessous :



Le dioxygène, qui peut inhiber aussi bien les états excités triplet que les états excités singulet, si la durée de vie de ces derniers permet une réaction biomoléculaire, est un accepteur d'énergie important dans les eaux superficielles (Canonica et al., 2007, 2008). Il se forme alors de l'oxygène singulet (${}^1\text{O}_2$ ou ${}^1\text{D}_2$) qui est un état excité de faible énergie (94 KJ.mol^{-1}). L'état singulet de plus basse énergie de l'oxygène moléculaire, appelé par souci de simplicité « oxygène singulet » et symbolisé par ${}^1\text{O}_2$ est une espèce chimique bien caractérisée (VanLoon et al., 2005). C'est un oxydant spécifique qui réagit principalement par addition sur les doubles liaisons éthyléniques, sur les systèmes diéniques et sur les composés

polyaromatiques comme les substances humiques. Il peut ainsi contribuer à la dégradation oxydante de la matière organique dans les milieux aquatiques, bien que l'eau soit un des solvants les plus efficaces pour sa désactivation.

Une autre caractéristique importante des substances humiques est leurs structures microhétérogènes : elles possèdent des zones hydrophiles et des zones hydrophobes (McCarthy et al., 1985; Gauthier et al., 1986; Mill et al., 1999). Ces dernières peuvent solubiliser des composés organiques non ioniques, comme des pesticides par exemple, et modifier ainsi leur mobilité dans l'environnement.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés photoinductrices des acides humiques naturels extraits des sols cultivables au Togo en caractérisant les espèces réactives capables de dégrader les polluants organiques.

La première étape de cette réflexion fut la photodégradation du 2,6-diméthylphénol sous excitations des acides humiques. Cette molécule modèle est largement utilisée pour déterminer le pouvoir inducteur de plusieurs substances, notamment les acides humiques. Pour une identification plus précise des espèces réactives impliquées, nous avons utilisé des molécules sondes connues pour réagir de manière efficace avec les espèces de courte durée de vie recherchées. L'acide téréphtalique a mis en évidence la formation des radicaux hydroxyles, l'alcool furfurylique pour l'oxygène singulet et le 2,4,6-triméthylphénol pour caractériser les états excités à caractère triplet.

MATERIELS ET METHODES

Matériels

Produits chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des molécules étudiées sont résumées dans le Tableau 1. Les produits utilisés sont en poudre à l'exception de l'alcool furfurylique qui est un liquide.

Les acides humiques

Nous avons utilisé des acides humiques extraits de deux sols d'origine différente du Togo. L'un des deux acides est extrait dans un sol savane du sud du Togo à Lomé, noté AHS_L. L'autre est extrait à Badou situé au sud-est du Togo, dans un sol très riche en humus sous culture cacaoyère nommé AHS_B. Les analyses élémentaires sont consignées dans le Tableau 2.

Méthodes

Préparation des différentes solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure (Millipore MilliQ) dont la résistivité était égale à 18,2 MΩ.cm. Les irradiations sont faites dans des solutions tampons d'ions phosphate à pH constant égal 6,5. Les pH des solutions sont mesurés avec un pH-mètre Orion équipé d'une électrode combinée. La précision est de l'ordre de 0,1 unité. Dans certaines conditions, l'ajustement du pH à la valeur requise a été réalisé en utilisant la soude ou de l'acide chlorhydrique.

Méthode d'irradiation des solutions en lumière polychromatique (300- 450 nm)

Au cours des irradiations, les solutions d'acide humique ont été préparées à une concentration de 50 mg par litre des solutions ci-dessus. Afin d'étudier le rôle du dioxygène dans le processus de phototransformation, certaines solutions ont été désoxygénées ou saturées en dioxygène par barbotage continu respectivement d'oxygène ou d'azote pendant toute la durée de l'irradiation dans un réacteur de 50 mL. Elles ont été réalisées dans une enceinte équipée de six tubes fluorescents de type TLAD 15W05 Philips (Eindhoven, The Netherland), présentant un maximum d'émission à 365 nm dans un réacteur en pyrex (320 nm - 450 nm).

Méthodes d'analyses des solutions irradiées

Le fluorimètre utilisé est du type Perkin Elmer LS 55 pour les mesures des intensités de fluorescence, et la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été utilisée pour suivre les cinétiques de disparition des substrats et la formation des produits de la dégradation.

RESULTATS

Dégradation du 2,6-diméthylphénol (2,6-DMP) sous excitation des acides humiques

Le spectre d'absorption des acides humiques est représenté sur la Figure 1. Il montre clairement que pour une même concentration massique (50 mg L⁻¹), AHS_B présente une absorption nettement plus importante que celle de AHS_L. Cet aspect montre que les deux acides humiques ne contiennent pas les mêmes chromophores et/ou en proportions différentes. Sur l'ensemble de la gamme spectrale, 200 nm – 800 nm, un facteur d'environ deux est obtenu sur les absorptions et ceci en faveur de l'acide humique AHS_B.

Les Figures 2(a) et 2(b) représentent l'évolution de la concentration du 2,6-DMP sous excitation de l'acide humique dans le domaine 300- 400 nm. Une première approche montre clairement que les deux substances humiques induisent la dégradation du diméthylphénol.

Caractérisation des espèces réactives des acides humiques

Phototransformation du 2,4,6-triméthylphénol (2,4,6-TMP) photosensibilisé par les acides humiques

Des solutions contenant du 2,4,6-TMP (2,010⁻⁴ M) et des acides humiques à 50 mg.L⁻¹ ont été irradiées en lumière polychromatique, dans un intervalle 300 à 450 nm en milieu aéré, oxygéné et désoxygéné.

Dans tous les cas, le taux de conversion du substrat organique a pu être déterminé par HPLC. Le 2,4,6-triméthylphénol a été employé comme sonde pour étudier les propriétés photoinductives des substances humiques parce qu'il est susceptible d'être oxydé principalement par les états excités triplets des acides humiques (Aguer et al., 1996, 2005).

Mise en évidence de la formation des radicaux hydroxyles avec l'acide téréphtalique

Comme précédemment, des mélanges des acides humiques (AHS_L ou AHS_B) à 50 mg.L⁻¹ et de l'acide téréphtalique à 2,0x10⁻⁴

mol.L⁻¹ ont été irradiés, puis analysés en fonction du temps d'irradiation par spectrofluorimétrie (Figures 4a et 4b).

L'intensité de l'émission de fluorescence dans le domaine 350 nm- 600 nm augmente dès les premiers instants d'irradiation. L'émission observée avec un maximum à 433 nm, et cette fois-ci de forte intensité, démontre la formation du 7-hydroxytéréphtalique et donc l'intervention des radicaux hydroxyles dans le processus.

Mise en évidence de la production d'oxygène singulet par les acides humiques

La mise en évidence de l'oxygène singulet, comme dans le cas des radicaux

hydroxyles, nécessite l'utilisation d'une sonde appropriée capable de réagir avec l'oxygène singulet en formant un produit spécifique. L'alcool furfurylique a longtemps été utilisé pour jouer ce rôle. Son oxydation par l'oxygène singulet conduit de manière spécifique à la formation de la 6-hydroxypyran-3-one (nommé dans la suite du manuscrit : pyranone) (Haag and Hoigné, 1986).

Lorsqu'on s'intéresse à la formation de la pyranone (Figure 6), la vitesse de formation augmente avec la concentration d'oxygène et elle est environ double pour l'acide humique AHS_B que pour AHS_L.

Tableau 1: Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produits chimiques	Origine	Puretés	Masse molaire (en g.mol ⁻¹)
Acide téréphtalique (C ₈ H ₆ O ₄)	Aldrich	98,0%	166,14
Alcool furfurylique (C ₅ H ₆ O ₂)	Aldrich	100,0%	98,10
Coumarine (C ₉ H ₆ O ₂)	Sigma	100,0%	146,15
2,6-Diméthylphénol (C ₈ H ₁₀ O)	Aldrich	99,0%	122,7
2,4,6-Triméthylphénol (C ₉ H ₁₂ O)	Fluka	99,0%	136,19

Tableau 2: Composition élémentaire des deux acides humiques extraits des sols.

Acides humiques	Composition élémentaire				
	C	H	O	N	S
AHS _L	38,42	4,24	30,49	2,96	0,72
AHS _B	40,03	3,00	31,18	1,89	0,74

Tableau 3 : Effet de la concentration d'oxygène sur la vitesse initiale de dégradation du 2,6-DMP sous excitation du mélange 2,6 DMP (2,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹)/acides humiques (50 mg.L⁻¹).

Vitesse initiale	Milieux		
	désoxygéné	aéré	suroxygéné
V _{initiale} AHS _L (μmol L ⁻¹ h ⁻¹)	2,3	9,6	17,5
V _{initiale} AHS _B (μmol L ⁻¹ h ⁻¹)	3,0	15,0	23,3

Tableau 4: Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration d'oxygène dans le milieu.

Vitesse initiale	Milieux		
	désoxygéné	aéré	suroxygéné
V _{initiale} AHS _L (μmol L ⁻¹ h ⁻¹)	34	70	110
V _{initiale} AHS _B (μmol L ⁻¹ h ⁻¹)	30	115	134

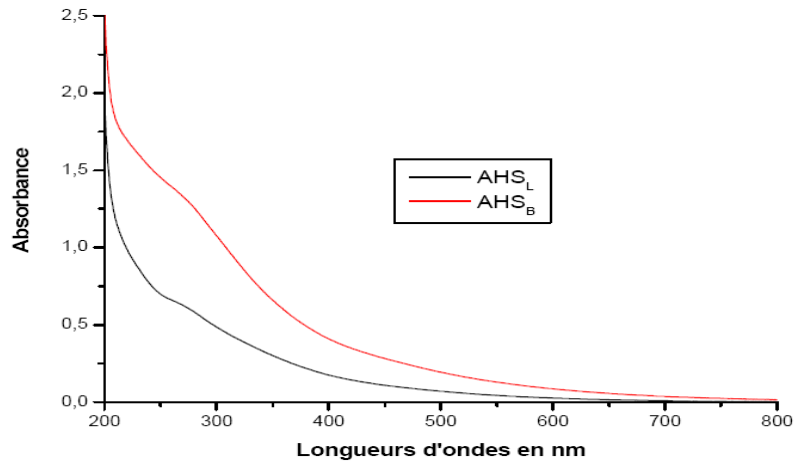
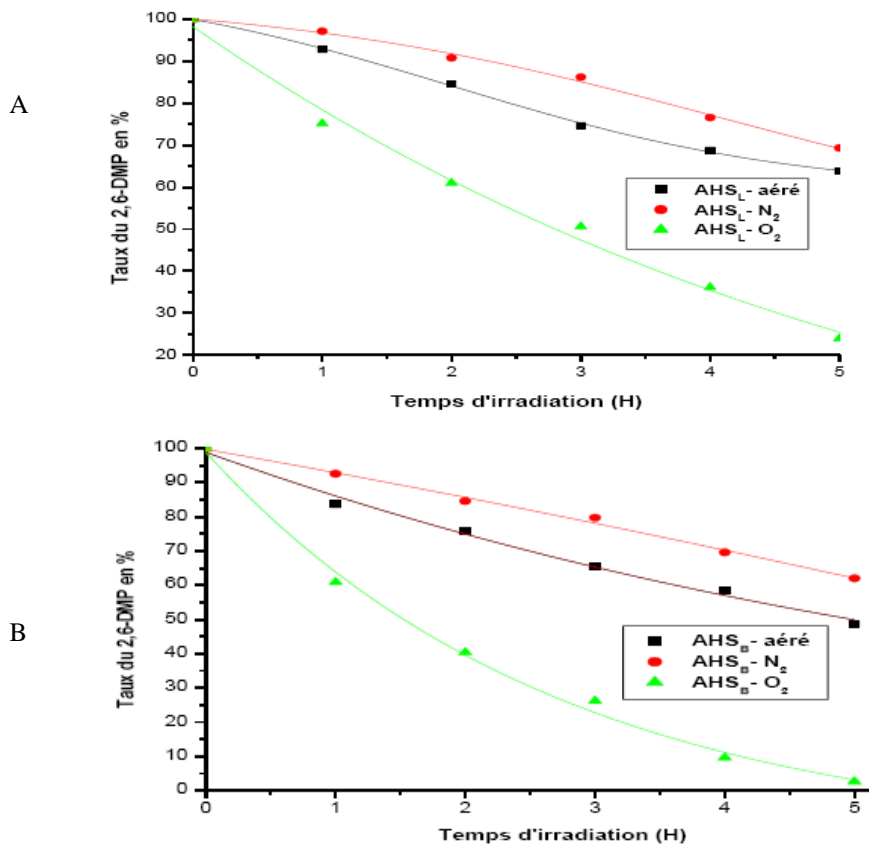
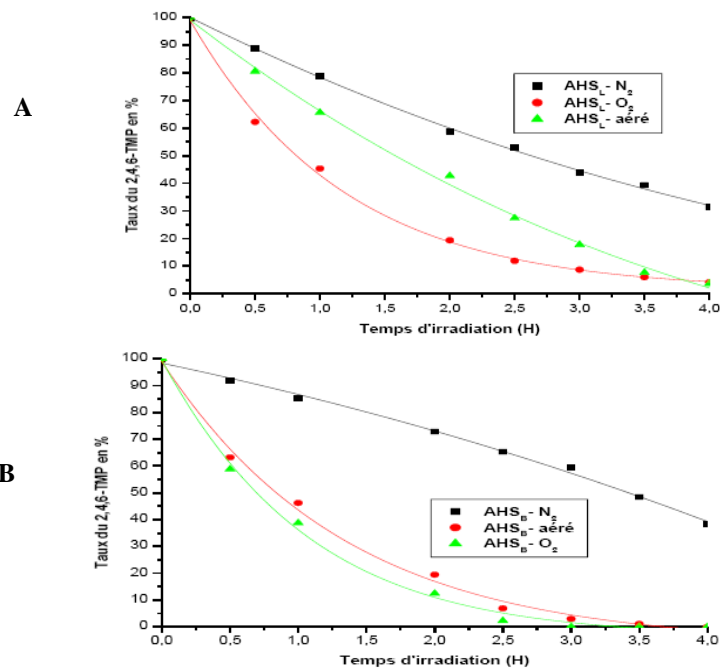


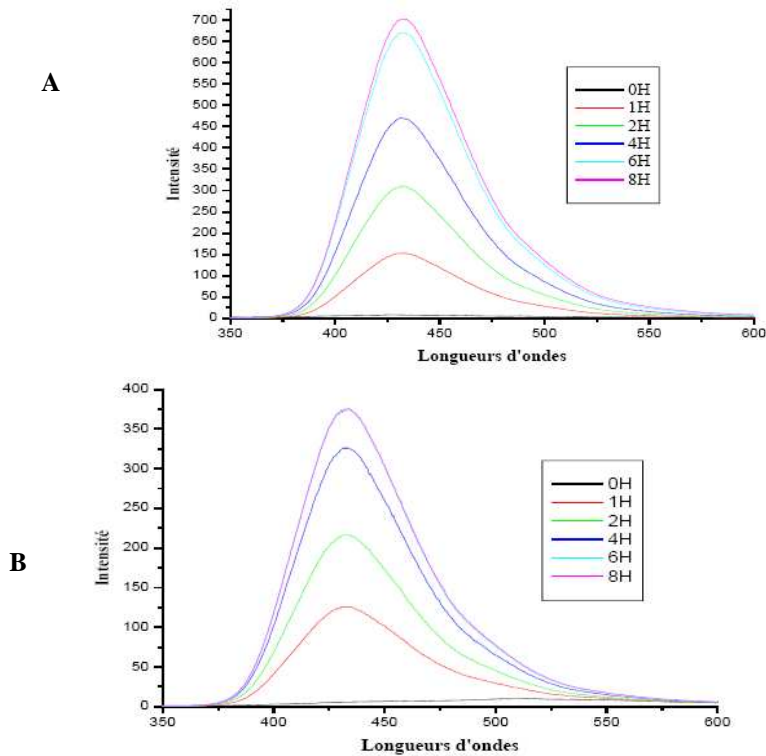
Figure 1: Spectres UV-Visible des deux acides humiques, AHS_L et AHS_B , à 50 mg.L^{-1} .



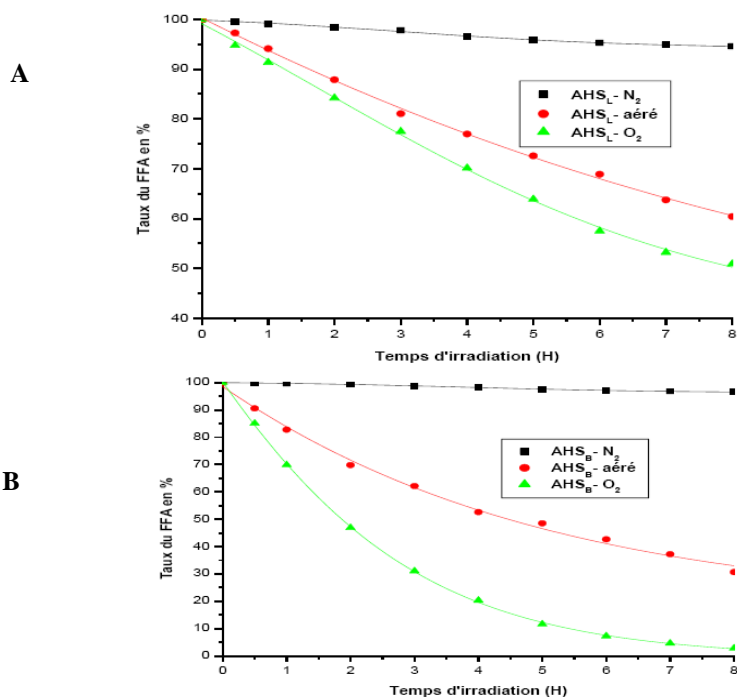
Figures 2(a) et 2(b): Cinétique de dégradation du 2,6-DMP ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) par AHS_L et AHS_B (50 mg.L^{-1}) dans les milieux aérés, saturés en oxygène et désoxygénés, en fonction du temps d'irradiation.



Figures 3(a) et 3(b): Cinétique de dégradation du TMP ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) par AHS_L et AHS_B (50 mg L⁻¹) dans les milieux aérés, saturés en oxygène et désoxygénés en fonction du temps d'irradiation.



Figures 4(a) et 4(b): Evolution de l'intensité du signal de la fluorescence de l'acide téréphthalique avec AHS_L et AHS_B en fonction du temps d'irradiation.



Figures 5(a) et 5(b): Cinétique de dégradation de l'alcool furfurylique ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) par AHS_L et AHS_B (50 mg L⁻¹) dans les milieux aérés, saturés en oxygène et désoxygénés en fonction du temps d'irradiation.

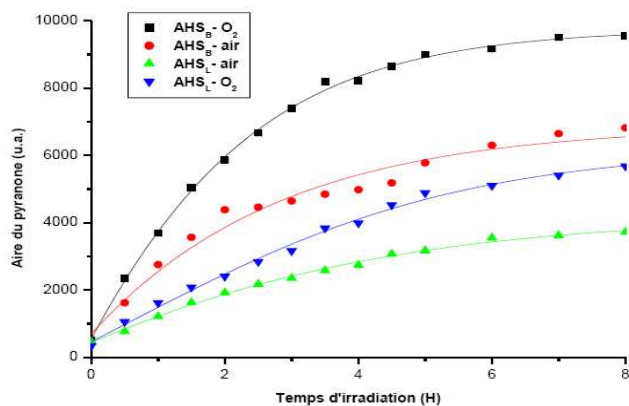


Figure 6 : Evolution des aires du pyranone formé dans les milieux aérés et oxygénés des AHS_L et AHS_B en fonction du temps d'irradiation.

DISCUSSION

Parmi les processus photochimiques, ceux impliquant les substances humiques jouent un rôle important et peuvent donc conditionner le devenir des polluants dans l'environnement. Les substances humiques peuvent générer, sous excitation lumineuse, des espèces réactives capables de dégrader les

contaminants organiques (Maneger et al., 2009).

Nous avons, dans un premier temps, étudié les propriétés photoinductives des acides humiques en utilisant le rayonnement 300- 400 nm et le 2,6-diméthylphénol comme molécule modèle (Figure 2). Etant donnée la forte absorption de l'acide humique dans le domaine 300- 600 nm, empêchant le suivi de

la dégradation du diméthylphénol, la technique de chromatographie HPLC a été choisie pour suivre cette dégradation. Après 4 heures d'irradiation du 2,6-diméthylphénol, une conversion de 41,42% et de 31,23% a pu être obtenue respectivement pour AHS_B et AHS_L. Un rapport d'environ 2 a pu être obtenu sur les vitesses initiales de disparition: $V_{\text{initiale AHS}_L} = 9,1 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et $V_{\text{initiale AHS}_B} = 17 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. L'efficacité observée dans le cas de AHS_B semble être due à une meilleure absorption des photons.

Dans ces conditions, les vitesses initiales de dégradation obtenues sous excitation à 365 nm du mélange (Tableau 3) montrent un effet important de l'oxygène. La transformation du 2,6-DMP diminue lorsque la concentration d'oxygène diminue. Par contre l'irradiation du mélange en présence de l'anion N_3^- à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (connu pour être un excellent piège de l'oxygène singulet) montre une très légère diminution de la vitesse de dégradation. L'intervention de l'oxygène singulet semble être mineure avec le 2,6 DMP.

Devant la multiplication des voies de dégradation, dans cette deuxième partie, nous avons caractérisé les quelques espèces réactives produites avec les deux acides humiques utilisés et comparé les vitesses de formation dans les deux cas.

L'irradiation du mélange 2,4,6-triméthylphénol ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)/acides humiques (50 mg.L^{-1}) dans le domaine 300-400 nm conduit à une dégradation efficace du 2,4,6-TMP.

La vitesse initiale de disparition varie avec la quantité d'oxygène présente dans la solution (Tableau 4). Elle augmente lorsque la quantité d'oxygène augmente pour les deux acides humiques AHS_L et AHS_B. La concentration d'oxygène est donc un facteur important dans la transformation photochimique des composés organiques induits par la matière organique. Comme dans le cas précédent, la vitesse est plus importante dans le cas de AHS_B qui serait due à une meilleure absorption de la lumière dans le domaine d'irradiation pour une même quantité

d'acides humiques. Les irradiations en milieu désoxygéné par barbotage d'azote donnent une diminution nette de la vitesse de dégradation. Ceci s'explique soit par la présence d'oxygène résiduel malgré le barbotage continu durant l'irradiation, soit par des processus de disparition ne mettant pas en jeu l'oxygène moléculaire. La disparition efficace du 2,4,6-TMP montre que les acides humiques produisent des concentrations non négligeables d'états excités triplets. Ces derniers sont probablement produits par excitation de chromophores types carbonyles, qui sont des précurseurs efficaces d'états excités triplets.

Afin de mettre en évidence la formation des radicaux hydroxyles dans nos conditions expérimentales, nous avons utilisé l'acide téréphtalique. La réaction conduit à la formation du 7-hydroxytéréphtalique. Ce dernier conduit à une émission importante avec un spectre qui s'étend de 350 à 600 nm avec un maximum à 433 nm. Les résultats montrent que la production des radicaux hydroxyles atteint un plateau après 6 à 8 heures d'irradiation et montrent ici que l'acide humique AHS_L produit de manière plus efficace les radicaux hydroxyles que l'acide AHS_B malgré sa faible absorption de lumière (Figures 4(a) et 4(b)). Ce résultat est en désaccord avec ce qui a été trouvé précédemment et qui montre que l'acide AHS_B est plutôt plus efficace que AHS_L dans le processus de photodégradation induite du 2,4-diméthylphénol et du 2,4,6-triméthylphénol.

La disparition de l'alcool furfurylique (FFA) a été suivie par chromatographie HPLC afin de mettre en évidence la formation de l'oxygène singulet. En présence d'oxygène, l'irradiation de mélanges contenant les acides humiques (50 mg.L^{-1}) et FFA ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH = 6,5 conduit à une disparition efficace de l'alcool. Cette disparition est presque totalement inhibée lorsque l'irradiation est entreprise en milieu désoxygéné. En milieu suroxygéné, le pourcentage de conversion est d'environ 30 % avec l'acide humique AHS_L et de 80% avec l'acide humique AHS_B au bout

de 4 heures d'irradiation. L'absorbance à la longueur d'onde d'irradiation est environ deux fois plus importante pour AHS_B que pour AHS_L. L'utilisation de l'alcool furfurylique dans ces expériences montre sans ambiguïté la formation de l'oxygène singulet par excitation des acides humiques AHS_L et AHS_B. Ce qui confirme l'évolution des aires de la formation du pyranone dans les milieux aérés et oxygénés des AHS_L et AHS_B en fonction du temps d'irradiation (Figure 6).

Conclusion

Nous pouvons clairement avancer que les acides humiques utilisés sont des inducteurs efficaces et permettent la photodégradation de polluants organiques sous excitation solaire. Cette photodégradation est due à la formation d'espèces réactives par la matière organique : l'oxygène singulet, les radicaux hydroxyles et des états excités à caractère triplet. Les deux acides humiques étudiés semblent se comporter de manières différentes. La présence de chromophores différents en termes de proportions et/ou de structures chimiques pourrait expliquer un tel comportement. Les applications en photodégradation induites par excitation de ces substances humiques permettent de voir si ces espèces sont capables de transformer les polluants organiques. Ainsi, en perspective nous allons étudier la transformation d'un insecticide très utilisé dans l'agriculture du cotonnier au Togo sous excitation des acides humiques.

REFERENCES

Aguer JP, Richard C. 1996. Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids. *Pestic. Sci.*, **45**: 151-155.

Aguer J-P, Claire R, Daté T. 2005. Humic substances mediated phototransformation of 2,4,6-trimethylphenol: a catalytic reaction. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**: 451-453.

Bachman J, Patterson H. 1999. Photodecomposition of the carbamate

pesticide carbofuran: kinetics and the influence of dissolved organics matter. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 874-881.

Buxton GU, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. 1988. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data*, **17**(2): 513-759.

Canonica S. 2007. Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states. *Chimia*, **61**: 641-644.

Canonica S, Laubscher HU. 2008. Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet-induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **7**: 547-551.

Carrier M, Perol N, Herrmann JM, Bordes C, Horikoshi S, Paise JO, Baudot R, Guillard C. 2006. Kinetics and reactional pathway of Imazapyr photocatalytic degradation Influence of pH and metallic ions. *Appl. Catal. B.*, **65**: 11-20.

Cooper WJ, Zika RG, Petasne RG, Fischer AM. 1989. Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. *Adv. Chem. Ser.*, **219**: 333-349.

Feigenbrugel V, Le Calvé S, Mirabel P. 2006. Near-UV molar absorptivities of acetone, alachlor, metolachlor, diazinon and dichlorvos in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **174**: 76-81.

Fleming ZL, Monks PS, Rickard AS, Heard DE. 2006. Peroxy radical chemistry and the control of ozone photochemistry at Mace Head, Ireland during the summer of 2002. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**: 2193-2214.

François S, Sowka I, Monod A, Temime-Roussel B, Laugier JM, Wortham H. 2004. Development of an online analyzer of atmospheric H₂O₂ and several organic hydroperoxides for field campaigns. *Atmospheric Research*, **74**: 252-245.

Gauthier TD, Shane EC, Guerin WF, Seitz WR, Grant CL. 1986. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constant for polycyclic

- aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, **20**: 1162-1166.
- Goi A, Trapido M. 2002. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, **46**: 913-922.
- Guivarch E, Trevin S, Lahitte C, Oturan MA. 2003a. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.*, **1**: 38-44.
- Guivarch E, Oturan N, Oturan MA. 2003b. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.*, **1**: 165-168.
- Haag WR, Hoigné J. 1986. Singlet oxygen in surface waters. 3 photochemical formation and steady state concentrations in various types of waters. *Environ. Sci. Technol.*, **20**: 341-348.
- Hogberg HT, Kinsner-Ovaskainen A, Hartung T, Coecke S, Bal-Price AK. 2009. Gene expression as a sensitive endpoint to evaluate cell differentiation and maturation of the developing central nervous system in primary culture of rat cerebellar granule cells (CGCs) exposed to pesticides. **253**: 268-286.
- Hustert K, Moza PN, Kettrup A. 1999. Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humics substances and soil. *Chemosphere*, **38**: 3423-3429.
- Jensen-Korte U, Anderson C, Spiteller M. 1987. Photodegradation of pesticides in the presence of humic substances. *Sci. Total Environ.*, **62**: 335-340.
- Kamiya M, Kameyama K. 1998. Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticide. *Chemosphere*, **36**: 2337-2344.
- Khan SU. 1980. *Pesticides in the Soils Environment*. Elsevier scientific publishing company: 9.
- Le Person A, Mellouki A, Muñoz A, Borrás E, Martín-Reviejo M, Wirtz. 2007. Trifluralin : Photolysis under sunlight conditions and reaction with HO radicals. *Chemosphere*, **67**: 376-383.
- Menager M, Siampiringue M, Sarakha M. 2009. Photochemical behaviour of phenylbenzoquinone at the surface of the clays: Kaolinite, bentonite and montmorillonite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **208**(2-3): 159-163.
- McCarthy JF, Jimenez BD. 1985. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation. *Environ. Sci. Technol.*, **19**: 1072-1076.
- Mill Th. 1999. Predicting photoreaction rates in surface waters. *Chemosphere*, **38**: 1379-1390.
- Tajeddine L, Mountacer H, Sarakha M. 2008. Sorption of monuron in some selected mineral sorbents. *Research Journal of Chemistry and Environment*, **12**: 83-89.
- Tajeddine L, Mountacer H, Sarakha M. 2010. Effect of iron and humic acid on photodegradation of some pesticides adsorbed on clay surfaces. *Arabian Journal of Chemistry*, **3**: 73-78.
- vanLoon GW, Duffy SJ. 2005. *Environmental Chemistry-A Global Perspective* (2nd edn). Oxford University Press: New York; 515 p.
- Vulliet E, Emmelin C, Scranò L, Bufo SA, Chovelon JM, Meallier P, Grenier-Loustalot MF. 2001. Photochemical Degradation of Acifluorfen in Aqueous Solution. *J. Agric. Food Chem.*, **49**(10): 4795-4800.
- Wang CX, Yediler A, Peng A, Kettrup A. 1996. Photodegradations of phenanthrene in the presence of humic substances and oxygen peroxide. *Chemosphere*, **30**: 501-510.
- Whelan MJ, Estrada E, Van Egmond RA. 2004. Modeling assessment of the atmospheric fate of volatile methyl siloxanes and their reaction products. *Chemosphere*, **57**: 1427-1437.