

Radicaux libres naturellement produits dans des sédiments. Mise en évidence et implications pour la dégradation des contaminants

Guillaume Morin, Elora Bourbon, Thierry Allard, Pierre le Pape, Georges Ona-Nguema,, Yushen HongE (Institut de Minéralogie, de Physique de Matériaux et Cosmochimie, IMPMC - UMR 7590)

Elodie Guigon, Fulvia Baratelli, Fabrice Alliot (Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols, METIS - UMR 7619)

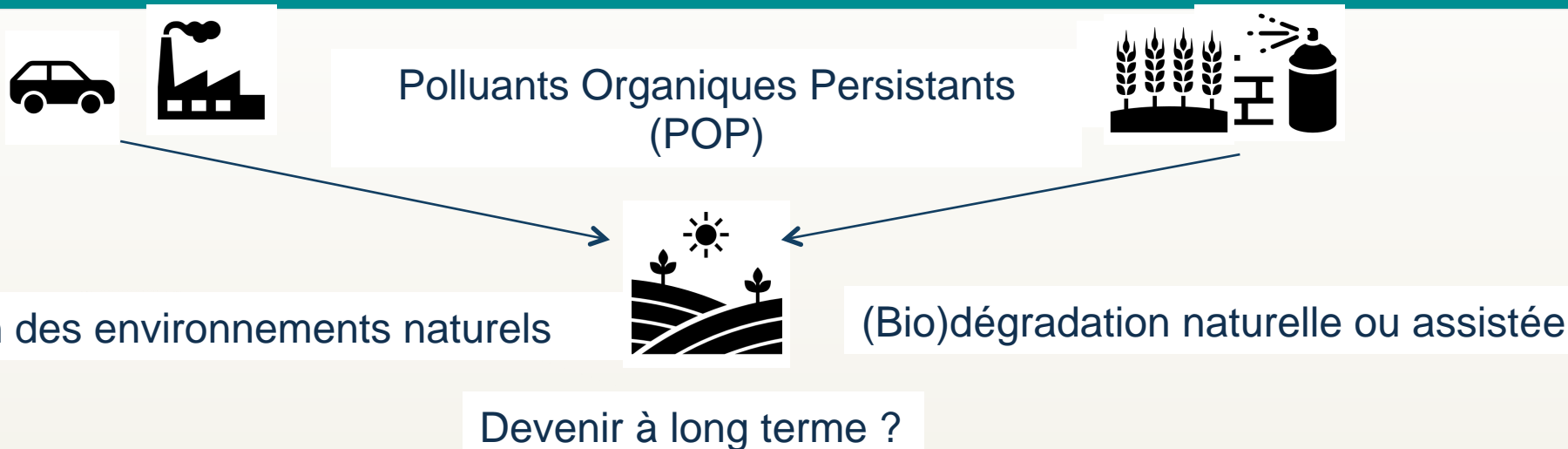
Sylvie Nélieu (Ecologie fonctionnelle et écotoxicologie des agroécosystèmes, ECOSYS - UMR 1402)

Frédéric Averseng (Laboratoire de Réactivité de Surface, LRS - UMR 7197)

Sophie Ayrault, Maëva Philippe (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'environnement, LSCE – UMR 8212)



Introduction

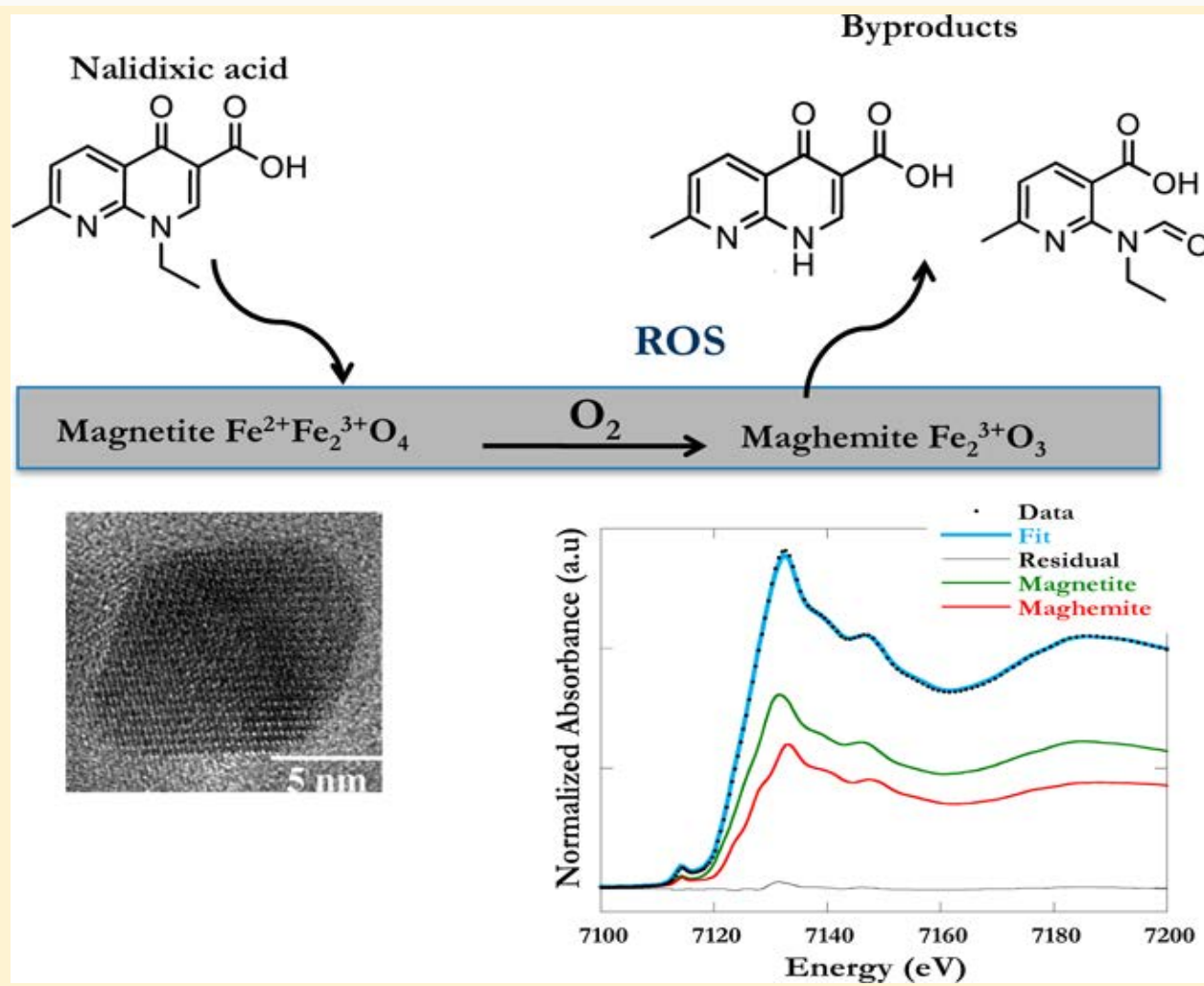


Réaction de Fenton (Haber & Weiss, 1934) : $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$

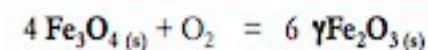
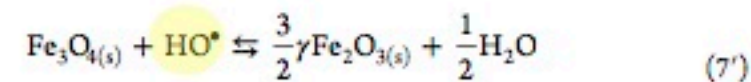
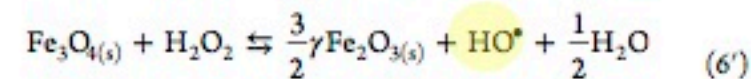
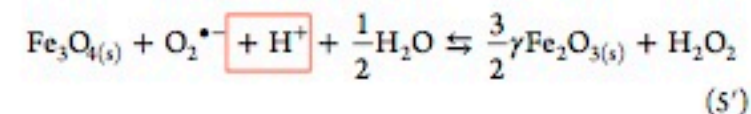
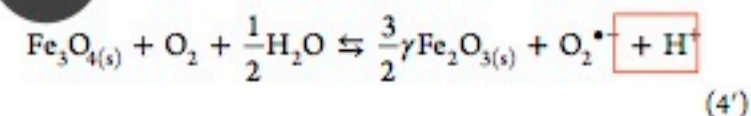
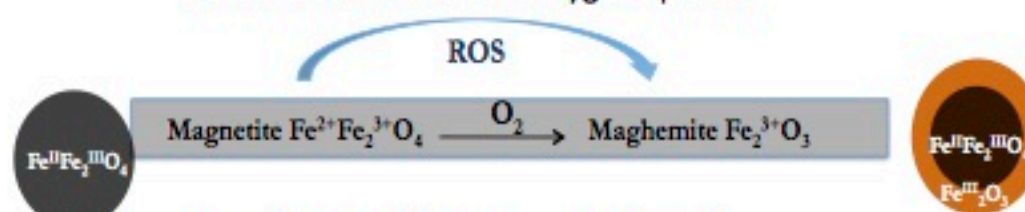
Evolution récente dans la recherche sur les procédés d'oxydation avancés:

- **Substrat solide** de type minéraux porteurs de fer
- Espèces réactives produites en présence de **O₂** remplaçant le H₂O₂ et à **pH neutre**
Tong et *al.* (2016) ; Ardo et *al.* (2015) ; Fang et *al.* (2013)

Introduction

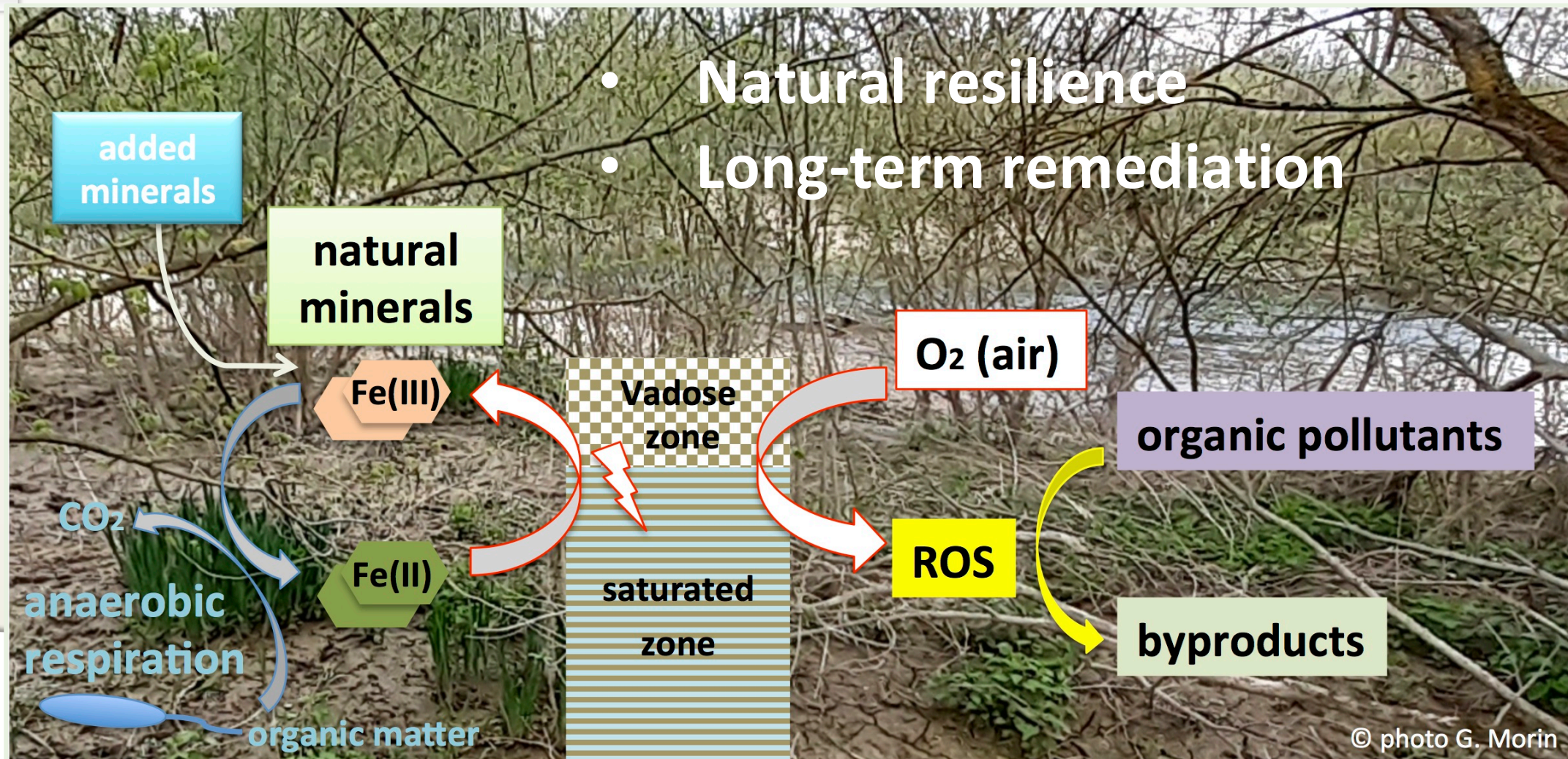


Production of Reactive Oxygen Species



Objectifs

- Natural resilience
- Long-term remediation



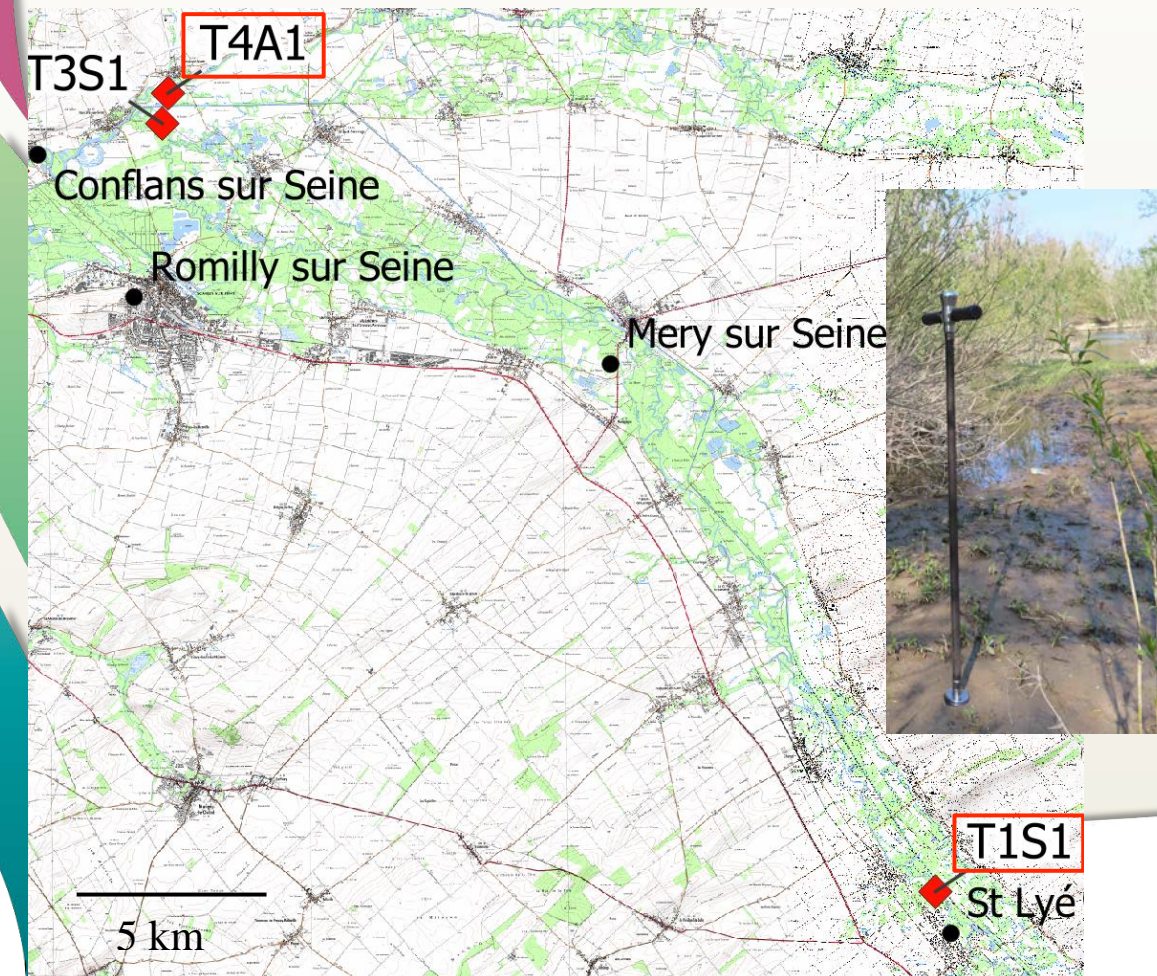
Capacité de sols et sédiments naturels à produire naturellement des espèces radicalaires et à dégrader des polluants organiques

Expériences d'oxydation à l'air de sols alluviaux ou sédiments soumis à des fluctuations hydrologiques

Etudier certains effets possibles de l'oxydation des échantillons naturels

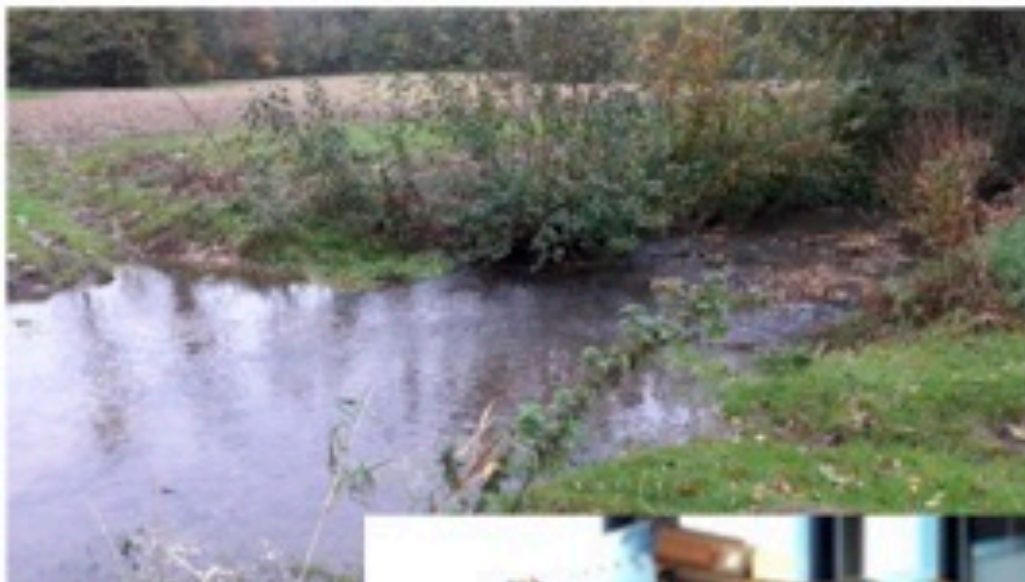
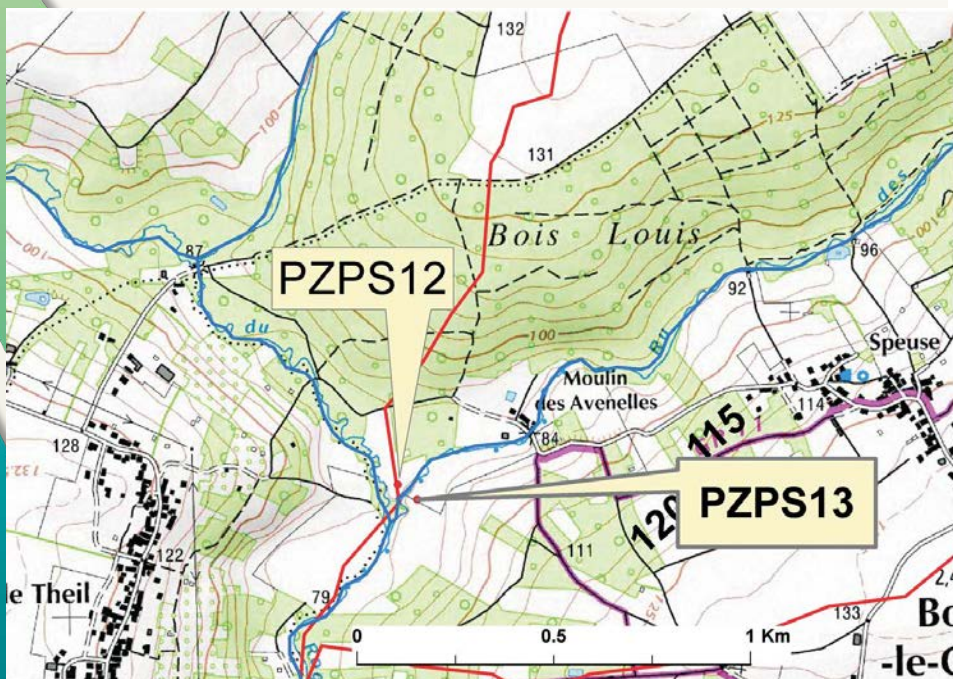
- Mesurer les radicaux libres
- Evaluer l'impact éventuel sur des polluants (HAP, pesticides, produits pharmaceutiques)

Echantillons – Plaine de la Bassée



Echantillons – Site de l'Orgeval (Avenelles)

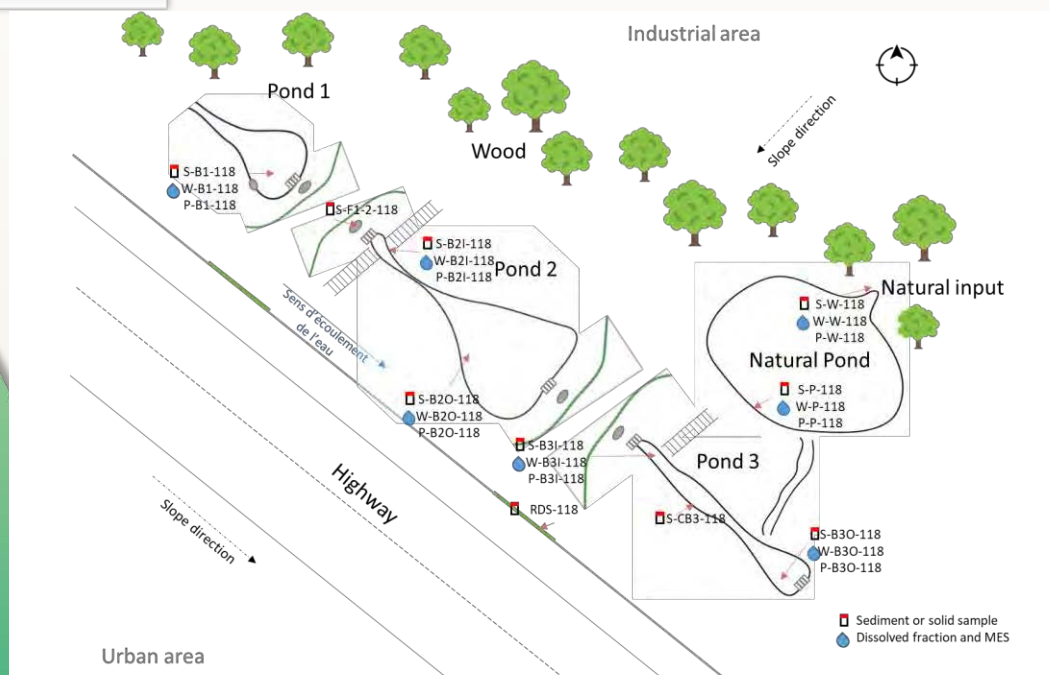
Rive gauche et rive droite du ru des Avenelles



Anoxic
glove-box



Echantillons – Bassin rétention N118 (Orsay)



PIREN-Seine phase 8 - Rapport 2021 – L'antimoine, un polluant émergent dans les sols et rivières urbaines

**L'antimoine, un polluant émergent dans les sols et rivières urbaines :
Géochimie élémentaire, isotopique et spéciation sur le continuum
route – bassins routiers, premières études sur la biogéochimie de Sb**

Maëva Philippe^{1,2}, Pierre Le Pape², Claire Da Costa⁵, Yannick Colin⁵, Thierry Berthe^{5,6}, Gautier Landrot³,
Eléonore Resongles⁴, Corinne Casiot-Marouani⁴, Rémi Freyrier⁴, Camille Baya², Louise Bordier¹, Sophie
Ayrault^{1*}



Echantillons

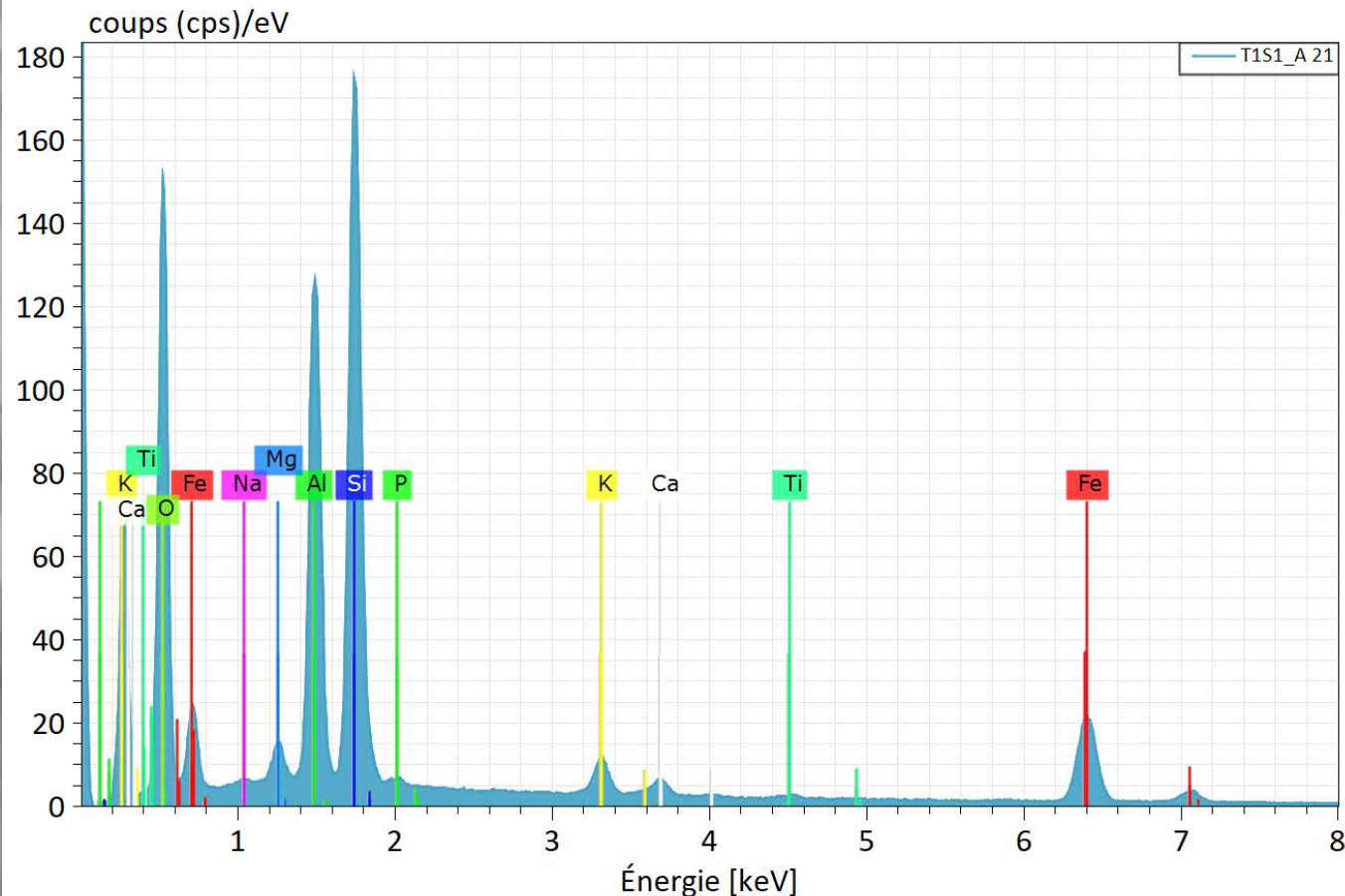
Echantillons			Minéralogie	Fe _{total} (% pds)	pH	Cond. (μS/cm)	O ₂ sat. (%)
Orsay	N118	Sédiment bassin de rétention	Quartz, calcite, feldspaths, argiles	1.5	7.9	670	98
Moulin des Avenelles (Orgeval)	Av_CRG1	Sol alluvial, <i>rive gauche champ cultivé</i>	Quartz, feldspaths, argiles, calcite,	0.7 – 1.2	7.3	670	10-15
	Av_CRD3	Sol alluvial <i>rive droite prairies</i>					
La Bassée	T1S1	Sol alluvial <i>sous bois</i>	Calcite, quartz, argiles	0.9 - 1.6	8.4	700	0-5

Minéraux porteurs du fer

Phyllosilicates alumineux

illite: $(K,Na,Ca)(Al,Fe,Mg)Si_4O_{10}(OH)_2$

+ oxyhydroxydes de fer



1 μ m

EHT = 15.00 kV

WD = 7.6 mm

Signal A = AsB

Width = 11.80 μ m

Date : 14 Mar 2022

Mag = 9.69 K X



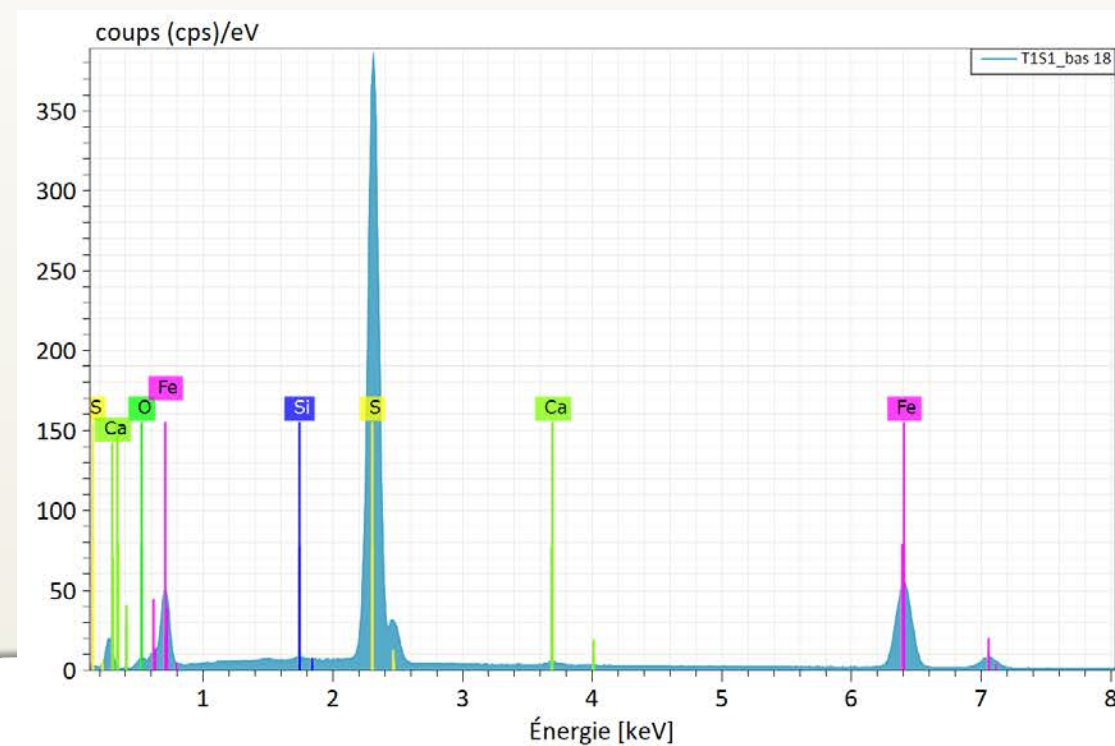
Carotte T1S1

aussi Av_CRD3 et N118

Minéraux porteurs du fer

Pyrite
 FeS_2

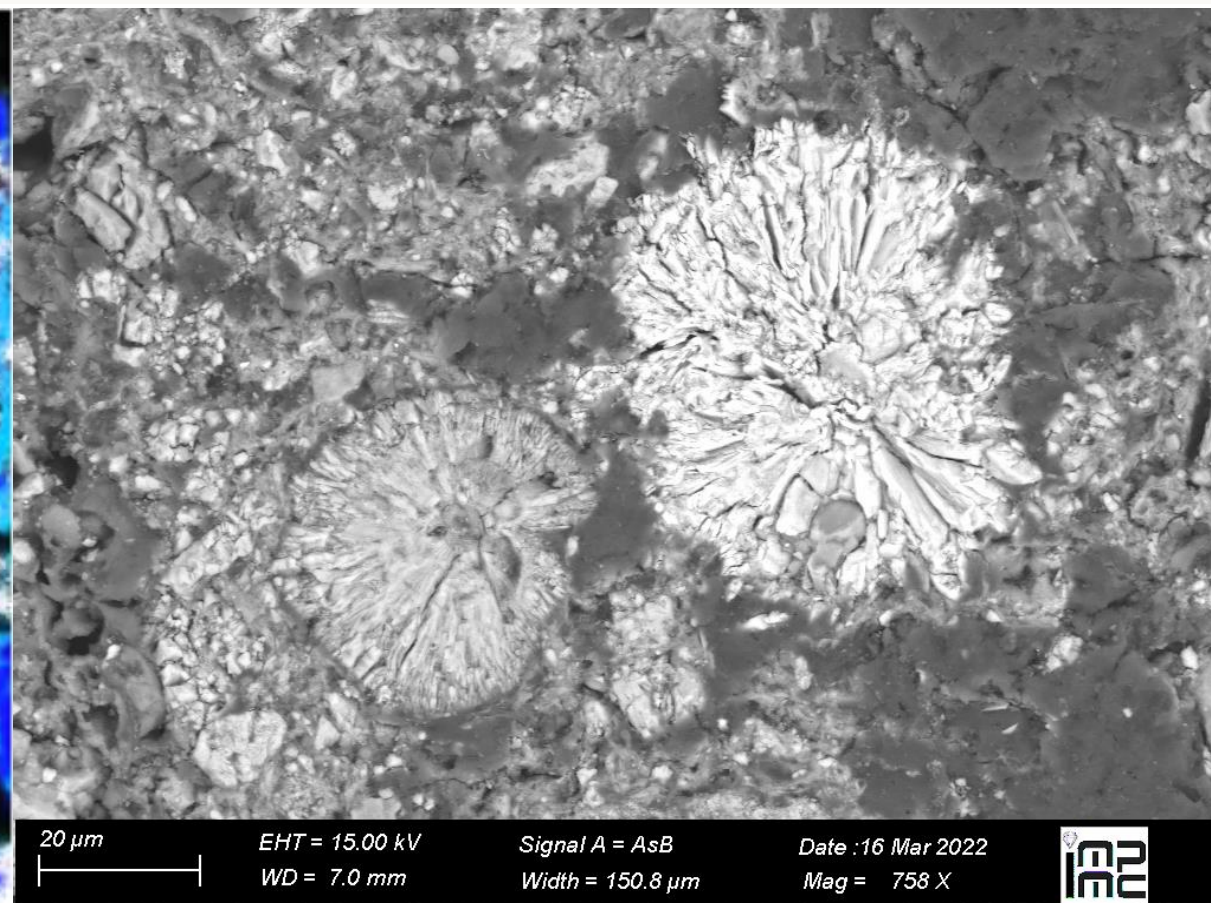
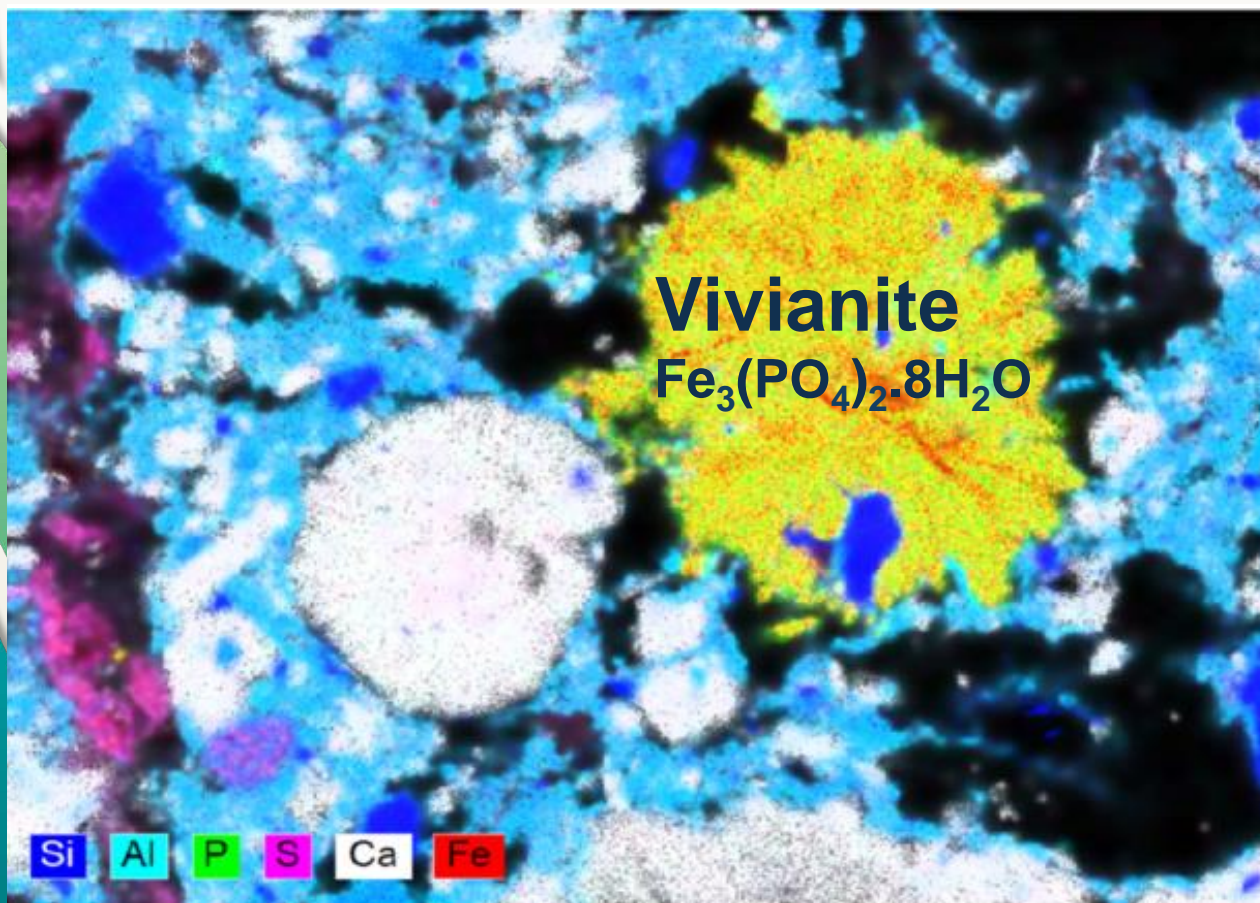
2 μm EHT = 15.00 kV Signal A = AsB Date : 16 Mar 2022
WD = 7.0 mm Width = 37.43 μm Mag = 3.05 K X



Carotte T1S1

aussi N118

Minéraux porteurs du fer

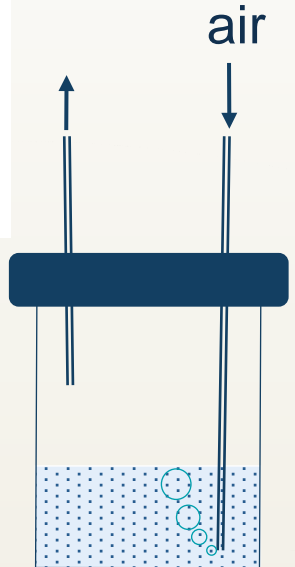


Carotte T1S1

aussi N118

Protocole d'oxydation des sols et sédiments ANR

- Sol/sédiment
- Tampon phosphate pH 7
- Pièges à radicaux
- Eau mQ anoxique



solide:solution =1:12

- Sol/sédiment
- Eau mQ anoxique
- pH du sol non ajusté

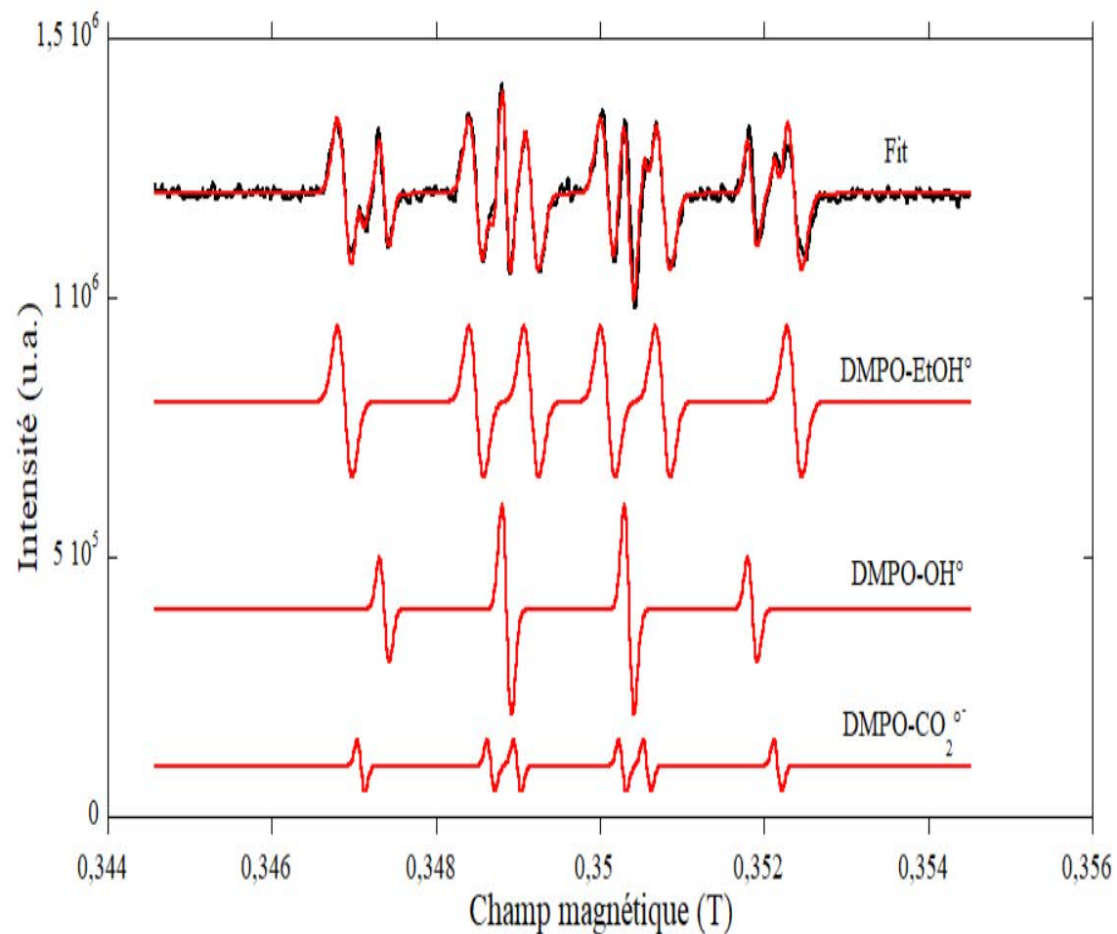
➤ Mesure des radicaux libres:

Bullage air 2min, filtration du surnageant, Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) en cellule liquide

➤ Suivi des polluants organiques:

Bullage air 3h, décantation/centrifugation/séchage des solides en anoxie, extraction par solvant, GC-MS ou HPLC-MS/MS

Détection des radicaux libres

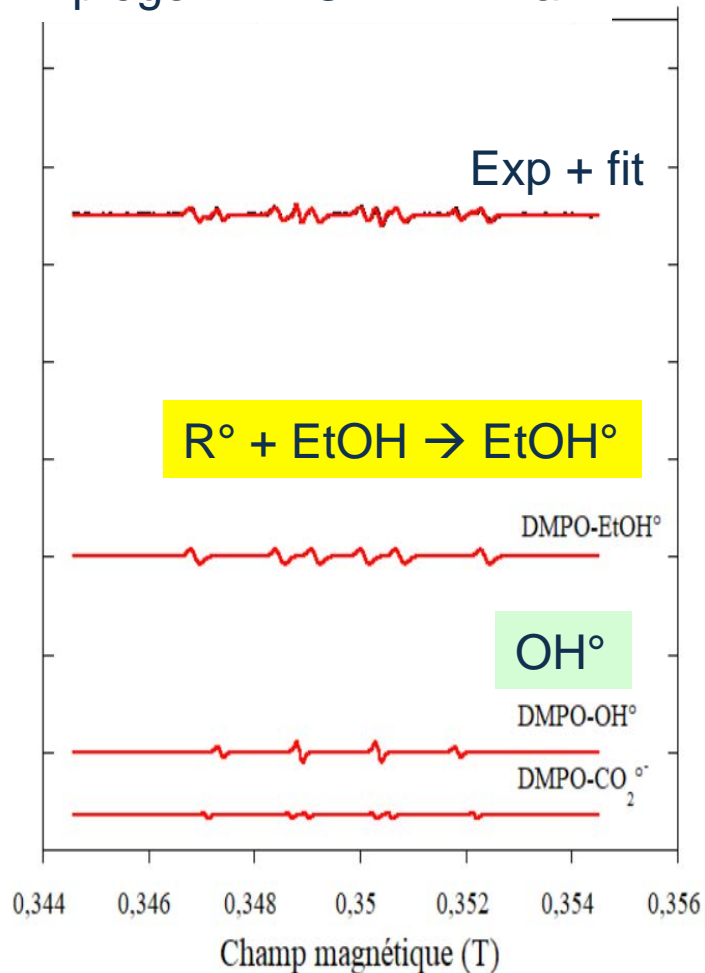


Sol carotte CRD3 + piège DMPO + 2 min air

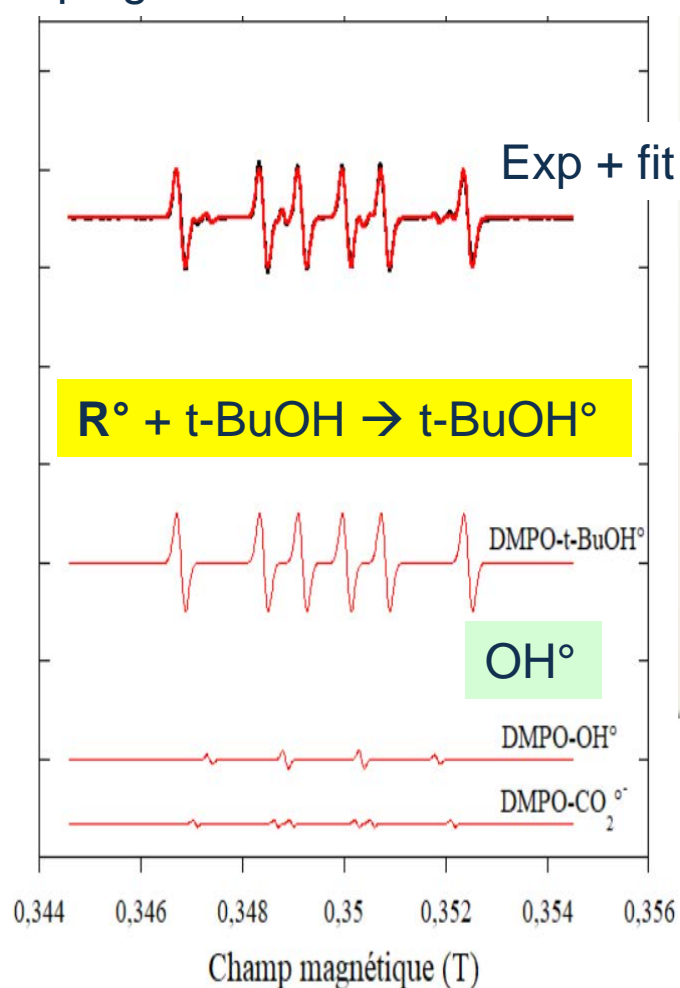


Détection des radicaux libres

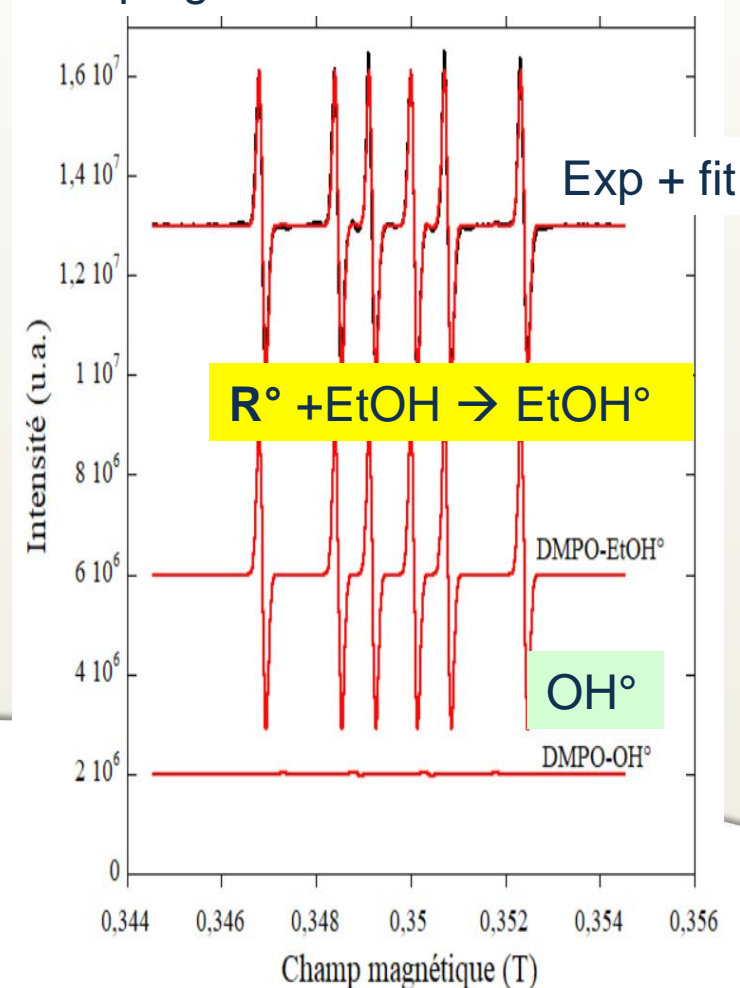
Sol carotte CRD3
+ piège DMPO + 2 min air



Sol carotte CRD3 +++ t-BuOH
+ piège DMPO + 2 min air



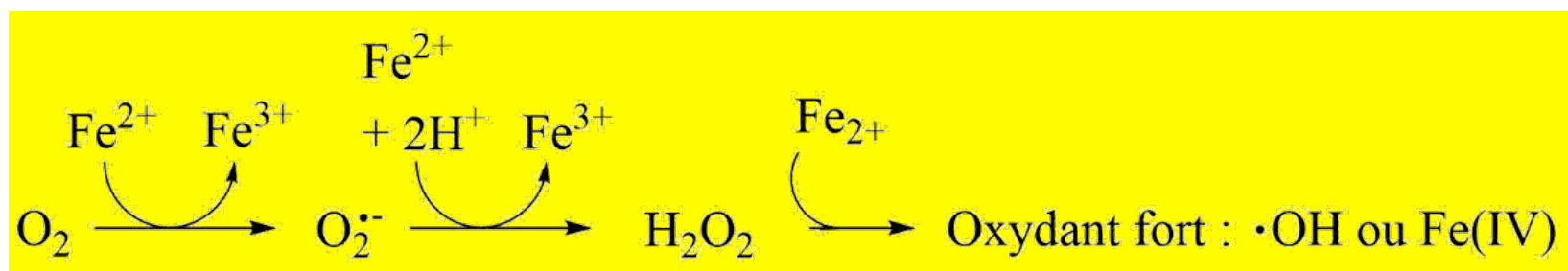
Sol carotte CRD3 +++ EtOH
+ piège DMPO + 2 min air



Détection des radicaux libres

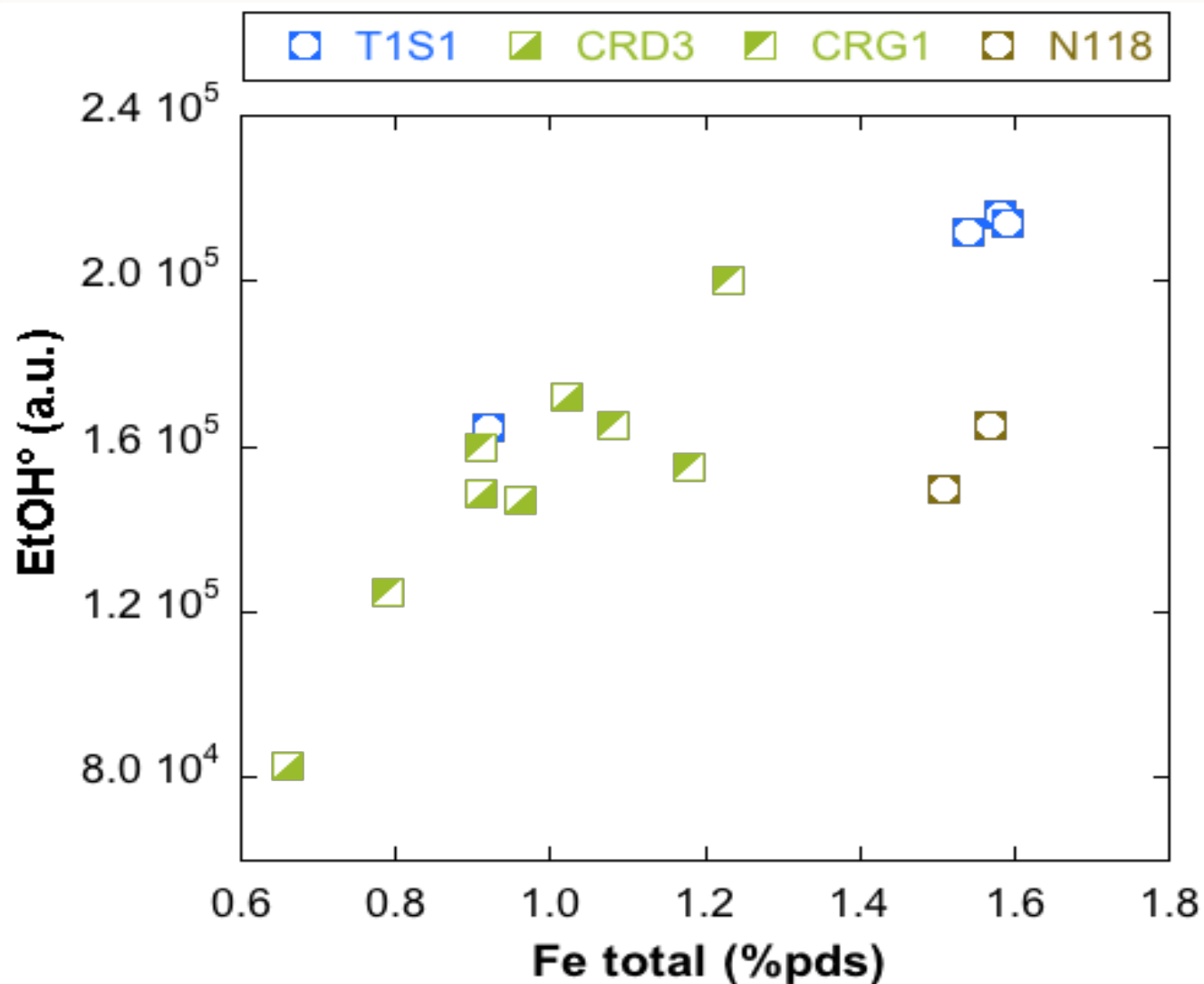
- $\text{OH}\cdot$ minoritaire lors de l'oxydation du sol/sédiment par l'air à pH neutre
- Mise en évidence indirecte d'une espèce réactive autre que le $\text{OH}\cdot$: Fe(IV)

Mécanisme proposé pour la formation de Fe(IV) en présence de O_2 (Keenan & Sedlak, 2008) :



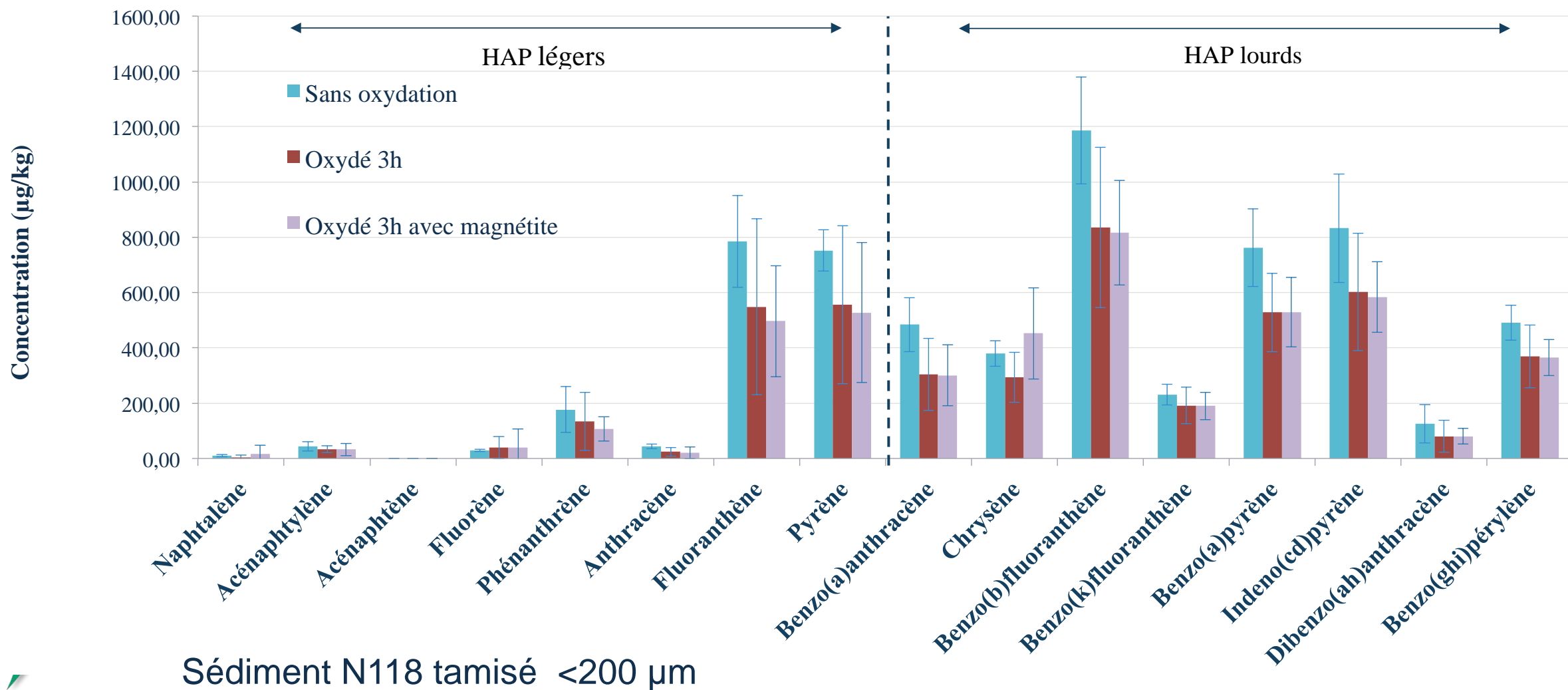
Rôle de Fe(IV) dans la dégradation de polluants : Wang et *al.* (2020) ; Qian et *al.* 2021 (Fenton hétérogène pH neutre)

Détection des radicaux libres



- Fe total versus Fe^{2+} ?
- Evolution des phases porteuses du fer ?
 - ⇒ EXAFS, Mössbauer
 - ⇒ Colorimétrie
- **Effets sur les contaminants ?**

Effet du bullage d'air sur la teneur en HAP



Conclusions et perspectives / Radicaux libres

Mise en évidence indirecte d'une espèce réactive autre que OH^\bullet : Fe(IV)

- Proposé lors de l'oxydation de minéraux purs ou de Fe^{2+} dissous (Reinke et al. 1994 ; Welch et al. 2002 ; Keenan & Sedlak 2008)
- **Serait aussi produit dans des sols et sédiments naturels**
- **Plus abondant que OH^\bullet à pH neutre**
- Quelles sont les phases minérales/organiques responsables de la production des radicaux
→ spéciation du fer

Pour aller plus loin :

- Tester d'autres pièges à radicaux pour détecter $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou d'autres intermédiaires
- Améliorer la reproductibilité du protocole d'oxydation et de mesure RPE
- Quantifier les radicaux grâce à un standard (RPE)

Conclusions et perspectives / Contaminants organiques

- **Diminution des teneurs en HAP observée après protocole d'oxydation sur un sédiment (N118) tamisé < 200 µm**
- **Pesticides dans les sols alluviaux de l'Orgeval : analyses préliminaires encourageantes**
 - Confirmer la dégradation de certaines molécules
 - Effet physique du bullage : mise en solution des molécules dans le surnageant ?
 - Rôle de l'activité microbienne : quelle densité bactérienne ? Effet sur 3h ?
 - Effets sur la matière organique naturelle ?
 - Cinétique d'oxydation : Effets de la durée d'oxydation ?
 - Effets des cycles redox sur les minéraux et les polluants ?

Effet du bullage d'air sur les pesticides et médicaments

Concentrations moyennes ($\mu\text{g/kg}$) en polluants dans le haut et bas de Av_CRG1 et Av_CRD3 (non tamisés) avant et après oxydation

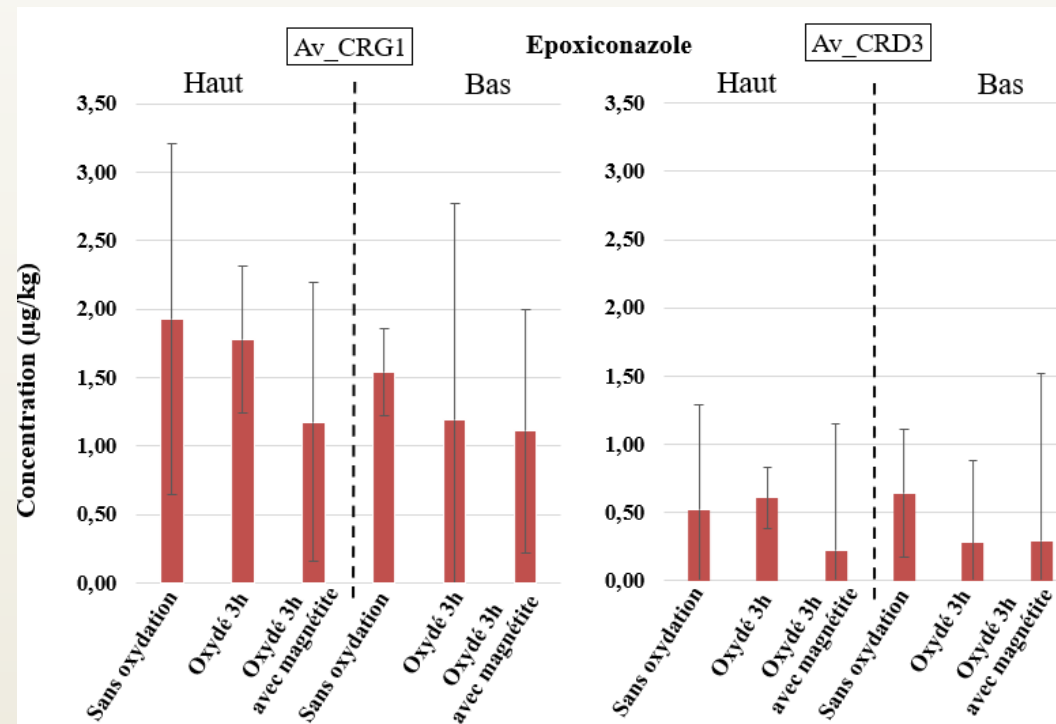
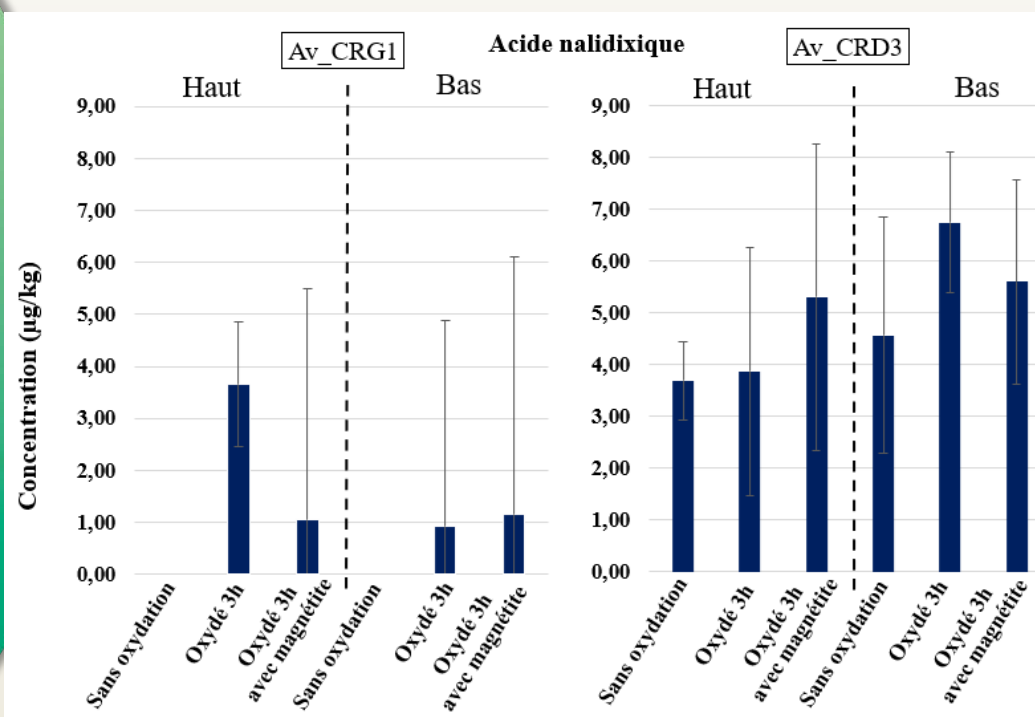
➤ Fortes dispersions sur les réplicats

Répartition préférentielle selon le type de molécule :

- Rive gauche : pesticides
- Rive droite : produits pharmaceutiques

Certaines teneurs ont tendance à augmenter

d'autres à diminuer après oxydation



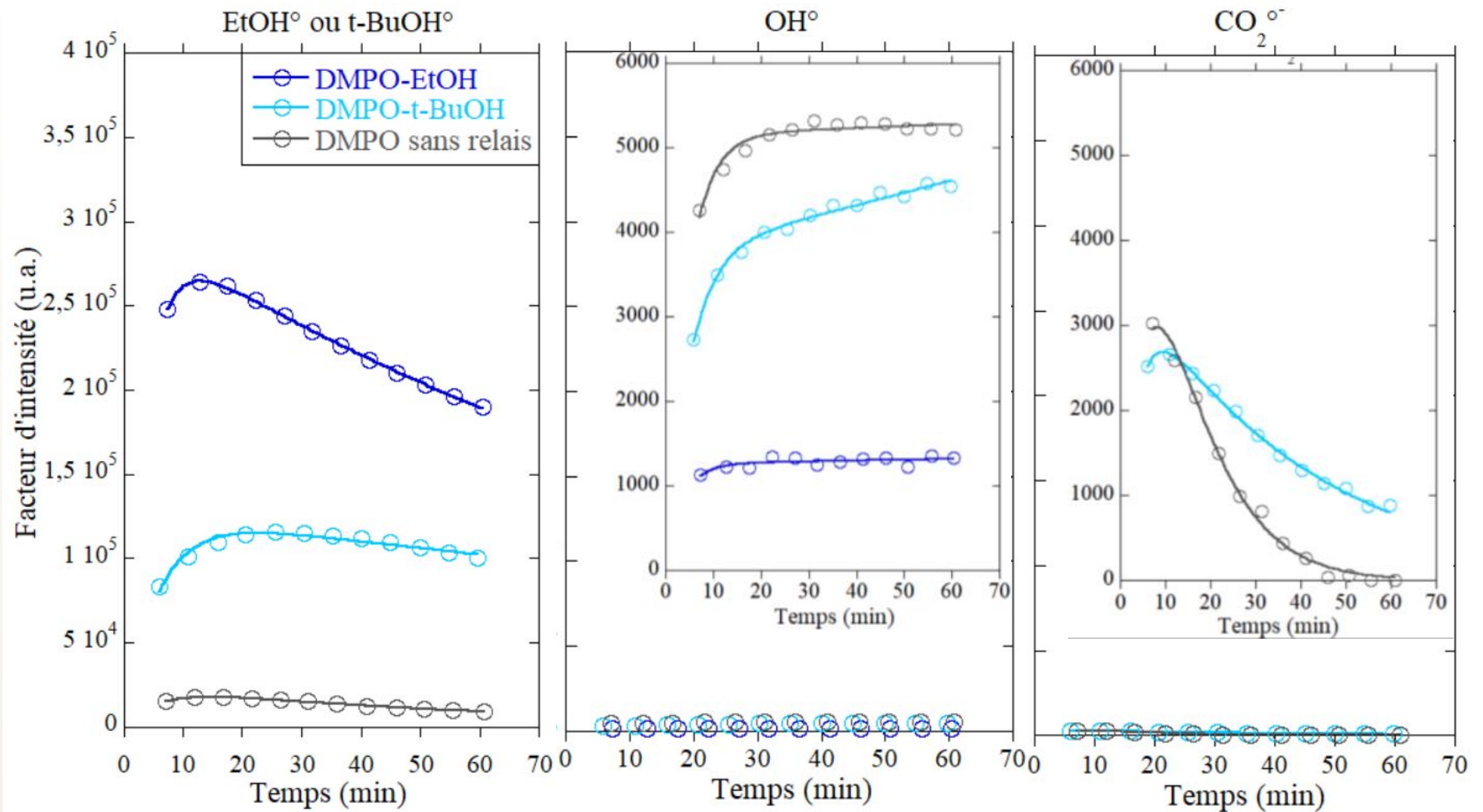


Figure 12 : Evolution cinétique des trois adduits paramagnétiques (DMPO-EtOH•, DMPO-OH• et DMPO-CO₂•-) selon le relais utilisé (EtOH, t-BuOH, sans relais), lors de l'oxydation de l'échantillon du bas de la carotte Av_CRD3 20-30 cm

- Ardo S.G., Nelieu S., Ona-Nguema G., Delarue G., Brest J., Pironin E., Morin G., Oxidative Degradation of Nalidixic Acid by Nano-magnetite via Fe²⁺/ O₂-Mediated Reactions, *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7), 4506-4514, <https://doi.org/10.1021/es505649d>
- Fang G.D., Zhou D.M., Dionysiou D.D., Superoxide mediated production of hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: Demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl, *J. Hazard. Mater.*, 2013, 250, 68–75, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.054>
- Keenan C.R., Sedlak D.L., Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 1262-1267, <https://doi.org/10.1021/es7025664>
- Qian Y., Pan W., Li J., Chen K., Yao J., Highly enhanced dephosphorylation of phytic acid via pre-complexation of PA-Fe²⁺ in the Fenton system: High activity, wide pH range and ferryl-based mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426, 130894, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130894>
- Reinke L.A., Rau J.M., McCay P.B., Characteristics of an oxidant formed during iron (II) autoxidation, *Free Radical Biology & Medicine*, 1994, 16(4), 485-492, [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(94\)90126-0](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)90126-0)
- Tong M., Yuan S., Ma S., Jin M., Liu D., Cheng D., Liu X., Gan Y., Wang Y., Production of Abundant Hydroxyl Radicals from Oxygenation of Subsurface Sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 1, 214-221, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04323>
- Wang Z., Qiu W., Pang S., Gao Y., Zhou Y., Cao Y., Jiang J., Relative contribution of ferryl iron species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes, *Water Research*, 2020, 172, 115504, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115504>
- Welch K.D., Davis T.D., Aust S.D., Iron Autoxidation and Free Radical Generation: Effects of Buffers, Ligands, and Chelators, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2002, 397(2), 360-369, <https://doi.org/10.1006/abbi.2001.2694>