

Mise en évidence d'une espèce réactive de l'oxygène dans des sédiments. Implications pour la dégradation naturelle des contaminants organiques

Hong E Y.¹, Averseng F.², Allard T.¹, Da Silva T.^{1,2}, Philippe M.^{3,1}, Le Pape P.¹,
Ayrault S.³, Brest J.¹, Carrier X.², Guigon E.⁴, Morin G.^{1,*}

¹ Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC)
UMR 7590, CNRS-Sorbonne Université – MNHN – IRD, 4 place Jussieu, 75252 Paris
Cedex 05

² Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS)
UMR 7197, Sorbonne Université – CNRS, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

³ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE)
UMR 8212, CEA – CNRS – UVSQ, Site de l'Orme des Merisiers, Chemin de Saint
Aubin - RD 128, 91191 Gif sur Yvette Cedex

⁴ Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols
(METIS), UMR 7619, Sorbonne Université – CNRS – EPHE, 4 place Jussieu, 75252
Paris Cedex 05

* Adresse mail de la personne à contacter : guillaume.morin@sorbonne-universite.fr

Résumé

L'identification de processus qui peuvent conduire naturellement à la dégradation de certains contaminants organiques représente un enjeu pour la résilience des milieux contaminés. Le premier objectif de cette action de recherche est de mettre directement en évidence les radicaux libres produits naturellement aux interfaces redox dans des sédiments du Bassin de la Seine et, à terme, d'évaluer les effets de ces radicaux sur la dégradation oxydative de polluants organiques. L'étude s'est focalisée sur un sédiment de bassin autoroutier et la méthode utilisée pour détecter les radicaux libres est la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) couplée à l'utilisation de pièges à radicaux. Les résultats obtenus démontrent la production d'une espèce réactive de l'oxygène (ROS), le radical hydroxyle •OH, lors de l'oxydation ménagée d'une suspension aqueuse du sédiment. La réaction est produite dans l'obscurité avec l'oxygène de l'air comme oxydant et à pH neutre, ce qui renforce la possibilité de l'existence de ce type de réactions lors de l'assèchement de ces bassins. Les premiers résultats montrent des concentrations significatives pour plusieurs HAP dans les sédiments prélevés, jusqu'à 600 ng/g, qui pourraient s'expliquer par le lessivage des chaussées. Le système choisi apparaît donc comme prometteur pour étudier d'éventuels mécanismes de dégradation naturelle des contaminants.

Points clefs

- ✓ *Le radical hydroxyle, •OH, est produit lors de l'oxydation ménagée d'un sédiment anthropisé à pH neutre et dans l'obscurité*
- ✓ *La production de ces radicaux est donc susceptible de se produire dans des conditions naturelles lors de variations des conditions hydrologiques*
- ✓ *L'effet de ces radicaux sur les composés xénobiotiques et les matières organiques naturelles dans des sédiments reste à évaluer.*

Abstract

The identification of processes that can naturally lead to the degradation of certain organic contaminants represents a challenge for the resilience of contaminated environments. The first objective of this research is to directly demonstrate that free radicals can be produced naturally at redox interfaces in sediments of the Seine Basin and, ultimately, to assess the effects of these radicals on the oxidative degradation of organic pollutants. This study focuses on a highway retention-pond sediment and the method used to detect free radicals is spin-trapping Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). The results demonstrate the production of a reactive oxygen species (ROS), the hydroxyl radical $\bullet\text{OH}$, during the controlled oxidation of an aqueous suspension of the sediment. The reaction takes place in the dark with dioxygen from air as the oxidizer and at neutral pH, which supports the existence of such reactions when these ponds dry out. The first results show significant concentrations for several PAHs in the sampled sediments, up to 600 ng/g, which could be explained by road leaching. The chosen system therefore appears promising for studying possible natural degradation mechanisms of contaminants.

Key points

- ✓ The hydroxyl radical, $\bullet\text{OH}$, is produced during the controlled oxidation of an anthropized sediment at neutral pH and in the dark.
- ✓ The production of these radicals is therefore likely to occur under natural conditions during variations in hydrological conditions.
- ✓ The effect of these radicals on xenobiotic compounds and natural organic matter in sediments remains to be assessed.

Introduction

L'identification de processus qui peuvent conduire naturellement à la dégradation de certains contaminants organiques représente un enjeu pour la résilience des milieux contaminés. A cet égard, très peu d'études se sont intéressées aux réactions de dégradation de type Fenton [Fenton 1894; Neyens et Baeyens 2003; Jain et al. 2018] impliquant seulement l'oxygène (O_2) de l'air comme source de radicaux libres [Fang et al. 2013; Ardo et al. 2015] et surtout, à leur rôle possible dans le milieu naturel [Tong et al. 2016]. Dans ce contexte, l'IMPMC et ECOSYS ont mis en évidence la dégradation d'un antibiotique, l'acide nalidixique, après son adsorption à la surface de nanoparticules de magnétite à pH neutre en absence de lumière, avec comme seul oxydant l'oxygène de l'air dissous dans le milieu [Ardo et al. 2015]. Des travaux plus récents ont ensuite montré que d'autres minéraux contenant du Fe(II) tels que des sulfures de fer [Cheng et al. 2016] ou des phyllosilicates [Zeng et al. 2017 ; Yuan et al. 2018 ; Huang et al. 2020] peuvent générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS) lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène de l'air dissous. Cela peut, dans certaines études, s'accompagner de la capacité à dégrader des contaminants organiques [Zeng et al. 2017 ; Cheng et al., 2020]. Une autre étude a montré que des sédiments naturels peuvent générer des radicaux libres en présence d'oxygène de l'air, possiblement au travers de la réactivité de minéraux contenant Fe(II) naturellement présents dans le sédiment [Tong et al. 2016].

Sur cette base, l'IMPMC coordonne une action au sein de la phase 8 du programme PIREN-Seine qui vise à quantifier l'importance de la dégradation naturelle des contaminants organiques par des minéraux au

niveau des interfaces redox de l'environnement. Les premiers objectifs de cette action de recherche sont de mettre directement en évidence les radicaux libres produits naturellement aux interfaces redox dans des sédiments et des sols sélectionnés dans le Bassin de la Seine et d'évaluer les effets de ces radicaux sur la dégradation oxydative de polluants organiques. En effet, au stade actuel des connaissances, il est encore très difficile d'évaluer l'importance potentielle de ces processus sur la dégradation naturelle des contaminants organiques.

Au cours de cette première année de la phase 8 du programme, nous avons focalisé notre étude sur un sédiment de bassin de rétention autoroutier, qui est aussi étudié dans le cadre d'une autre action du programme menée par le LSCE et l'IMPMC et dédiée à l'analyse du cycle de l'antimoine. Le sédiment étudié ici a été prélevé par ces équipes et sa réactivité a été comparée avec celle d'une nano-magnétite synthétique [HongE 2020].

1. Matériaux et méthodes

1.1. Substrats étudiés : sédiment anthropique et nanomagnétite synthétique

L'échantillon de sédiment étudié provient d'un bassin autoroutier attenant à la N118 (Orsay) et a été prélevé par le LSCE et l'IMPMC dans le cadre de l'action du programme PIREN Seine phase 8 dédiée à l'étude du cycle de l'antimoine. Le sédiment a été prélevé par un carottage de 15 cm dans un tube PVC fermé hermétiquement sur le terrain et stocké à 4°C. L'échantillon étudié ici correspond à un échantillon moyen de la carotte obtenu en mélangeant le matériel sur 15 cm. Cet échantillon a été ensuite stocké pendant 20 jours à 4°C dans un flacon en plastique rempli complètement. Par la suite, toutes les préparations d'échantillons ont été réalisées en boîte à gants JACOMEX® sous atmosphère de N₂ avec [O₂] < 2 ppm, désignée ci-après par BAG. Le sédiment humide a ainsi été mélangé à la spatule dans la BAG puis séché sous vide dans la BAG et conservé dans des flacons ambrés fermés par des bouchons butyl scellés.

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre dans la cellule anoxique de l'IMPMC sur un diffractomètre X'Pert Pro Panalytical®. Les diffractogrammes ont été interprétés avec l'aide du logiciel Highscore Plus® et de la base de données JCPDS-PDF-2®. Cette analyse montre que le sédiment consiste majoritairement en un mélange de quartz (SiO₂), de calcite (CaCO₃) et de minéraux argileux, et contient de faibles quantités de pyrite (FeS₂). L'ion Fe²⁺, constitutif de la pyrite et aussi potentiellement présent dans certains minéraux argileux, est susceptible de jouer un rôle important dans la production de radicaux lors de l'oxydation de ces sédiments.

La nano-magnétite étudiée pour comparaison avec le sédiment a été synthétisée en BAG par co-précipitation en phase aqueuse de Fe(II) et Fe(III) à pH = 12, lavée et centrifugée 3 fois et séchée sous vide dans la BAG [Ardo et al. 2015], puis conservée dans un container hermétique dans la BAG. La surface spécifique de cette nano-magnétite mesurée par adsorption de N₂ selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) est de 93±2 m²/g. La synthèse de nano-magnétite a été réalisée avec de l'eau milli-Q (15-18 MΩ) anoxique, i.e. dégazée par bullage de N₂ pendant 45 min à 75°C.

1.2. Protocole des expériences d'oxydation par l'air

Toutes les manipulations préalables au bullage d'air dans les suspensions ont été réalisées en BAG avec de l'eau milli-Q anoxique. Les échantillons ont été préparés dans des flacons ambrés fermés hermétiquement par des bouchons septums en butyle. La solution tampon phosphate 0,1 M a été préparée par dissolution de NaH₂PO₄(s) et Na₂HPO₄(s) anhydres en proportions égales pour obtenir un pH de 7. Le DMPO commercial utilisé (5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide for ESR-spectroscopy, Sigma-Aldrich, N° de produit 92688, CAS : 3317-61-1) présente une pureté supérieure à 99,5% et a été préparé en solution stock de concentration 100 mM. L'éthanol, utilisé comme molécule relai pour le piégeage des •OH, est d'une pureté supérieure à 99,8%.

Chaque suspension de réaction a un volume total de 4,532 mL, obtenu en mélangeant en proportions adéquates la solution de tampon phosphate, l'éthanol, la solution stock de DMPO et un complément de 3 mL

d'eau mQ anoxique. Trois expériences ont été menées en ajoutant 50 mg ou 100 mg de sédiment, ou 23,4 mg de nano-magnétite.

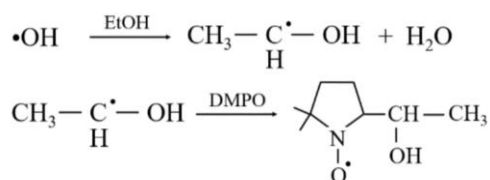
L'étape de bullage d'air a été réalisée en dehors de la BAG. Le septum du flacon ambré contenant la suspension de sédiment ou de nano-magnétite est percé par deux aiguilles, l'une étant connectée à une seringue de 60 mL pour buller l'air dans la solution, l'autre permettant d'évacuer l'air injecté. L'ajout de 200 mL d'air dans le mélange réactionnel a été réalisé sur une durée de 2 minutes. Ensuite, toute la suspension a été prélevée à la seringue et filtrée au travers d'un filtre pour seringue en vinyle de porosité moyenne de 0.2 µm. Le filtrat a été ensuite transféré dans une cellule plate en quartz de volume 150 µL pour l'étude RPE. La filtration puis le transfert dans la cellule ont duré environ 5 minutes au total avant le lancement de l'acquisition du premier spectre RPE.

Ensuite les spectres RPE ont été enregistrés toutes les cinq minutes pendant une heure afin de suivre la formation et la dégradation des radicaux (adduits du DMPO) dans nos échantillons, chaque mesure RPE prenant 4 minutes.

1.3. Principe de la technique de piégeage des radicaux

Nous avons utilisé la méthode de piégeage de spin (*spin-trapping*) pour faciliter la mesure par RPE des radicaux libres produits. Comme la demi-vie de radicaux libres est souvent trop courte pour les détecter directement par RPE, cette méthode consiste à utiliser un piègeur de spin, c'est-à-dire d'utiliser un composé qui va former un adduit radicalaire après réaction chimique avec le radical libre (par exemple le radical hydroxyle •OH). Cet adduit présente une durée de vie suffisamment longue pour permettre sa mesure par spectroscopie RPE. Étant donné que les adduits radicalaires stables s'accumulent, le piégeage de spin est une méthode intégrative de mesure indirecte des radicaux libres et est intrinsèquement plus sensible que les procédures qui mesurent uniquement les niveaux instantanés des radicaux libres [Finkelstein et al. 1980]. Le piègeur de spin que nous avons choisi est le 5,5-diméthyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO). Cette nitrone cyclique permet de piéger les radicaux superoxyde et hydroxyle qui sont moins facilement hydrolysés qu'en utilisant des piègeurs de type nitrones acryliques ou acycliques [Hamer et Macaluso, 1964].

Afin d'améliorer le piégeage des radicaux libérés, nous avons ajouté de l'éthanol comme molécule relais. Le radical hydroxyle réagit plus rapidement avec l'éthanol qu'avec le DMPO [Pou et al. 1994]. L'α-hydroxyéthyle (CH₃C•HOH) ainsi formé réagit alors avec le DMPO pour former l'adduit DMPO-CH₃C•HOH [Finkelstein et al. 1980] de durée de vie plus élevée que l'adduit direct DMPO-OH•. Ainsi, la production de DMPO-CH₃C•HOH est plus élevée que celle de DMPO-HO• et est donc plus représentative de la quantité de radicaux hydroxyles formés. Les deux réactions de cette séquence de piégeage sont reportées ci-dessous :



1.4. Spectrométrie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les spectres RPE d'une durée de 4 minutes ont été enregistrés toutes les 5 minutes afin d'obtenir une série temporelle de spectres pour chaque filtrat étudié car l'intensité du signal de l'adduit évolue au cours du temps après la filtration de la suspension oxydée. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Bruker® EMXPlus™ à cavité rectangulaire à l'IMPMC. Après optimisation, les paramètres d'acquisition ont été maintenus identiques pour toutes les mesures RPE de l'étude: puissance du rayonnement micro-onde de 25 mW, amplitude de modulation de 0,5 Gauss, constante de temps de 327,68 ms et temps de conversion de 120

ms. La fréquence micro-onde était de 9,81 GHz et sa modulation était fixée à 100 kHz, le nombre de points par spectre est de 1024.

Les spectres ont été ajustés aux sens des moindres carrés avec le programme de modélisation ZFSFIT (Zero Field Splitting FITing) [Morin et Bonnin 1999]. Cette procédure permet de déterminer précisément les paramètres RPE des centres paramagnétiques et leurs proportions relatives, dans un même spectre ou d'un spectre à l'autre lorsque les conditions de mesures sont similaires. Les paramètres libérés pour ajuster les spectres sont: un facteur d'intensité, la largeur de raie, le paramètre de mélange de la fonction de profil de raie pseudo-Voigt, le tenseur g et les tenseurs hyperfins A qui, dans le cas d'espèces en libre rotation en solution, sont isotropes et peuvent donc être ramenés à des grandeurs scalaires.

La structure hyperfine résulte du couplage entre le spin électronique et le spin nucléaire. Dans le cas de l'adduit DMPO-CH₃C•HOH, l'électron célibataire de spin électronique ½ ($S=½$; $2S+1=2$) interagit avec un noyau d'hydrogène de spin nucléaire ½ (^1H ; $I=½$; $2I+1=2$) et un noyau d'azote de spin nucléaire 1 (^{14}N ; $I=1$; $2I+1=3$). Les transitions autorisées par les règles de sélection ($\Delta m_S=\pm 1$; $\Delta m_I=0$) produisent dans ce cas un spectre à 6 raies car les constantes hyperfines isotropes A_N et A_H sont différentes pour cet adduit (Figs. 1 et 2, Tab. 1). La forme de raie majoritairement gaussienne (Tab. 1, note) ainsi que la légère anisotropie des spectres pourrait traduire la distribution des environnements de solvation de l'adduit dans le mélange eau-éthanol. En effet, le solvant peut modifier faiblement les constantes hyperfines de l'adduit [Buettner 1987].

L'ajustement des spectres permet d'extraire pour chaque adduit, le DMPO-CH₃C•HOH dans notre cas, un facteur d'intensité qui est proportionnel à la quantité d'adduit. L'erreur relative obtenue sur le facteur d'intensité est de l'ordre de 8%, estimée par la routine de minimisation des moindres carrés.

Tableau 1. Paramètres RPE de l'adduit DMPO-CH₃C•HOH obtenus par ajustement des spectres obtenus après oxydation et filtration des suspensions contenant la magnétite (Fig. 1) ou le sédiment (Fig. 4).

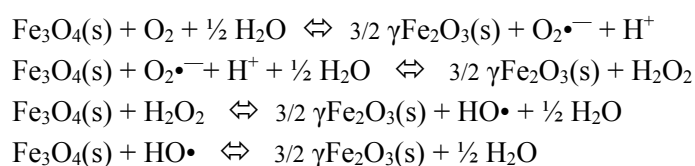
	g	A_N (Gauss)	A_H (Gauss)	largeur mi-hauteur (Gauss)
Cette étude	2,0051(1)	15(1)	21,8(1)	1,8(1)
Reszka et Chignell (1983)	2,0054	15,0	21,7	
Buettner (1987)	2,0054	15.8(2)	22,8(2)	

Note: l'ajustement du facteur g a été effectué après un décalage de -15 Gauss du champ magnétique, consécutif à la position excentrée de la sonde à effet Hall dans l'entrefer de l'électro-aimant du spectromètre RPE. La forme de raie a été modélisée par une fonction pseudo-Voigt de type $(1-\alpha)\text{Lor} + \alpha\text{Gau}$, avec α ajusté à 0.8(1).

2. Résultats et Discussion

2.1. Radicaux libres produits par la nano-magnétite

La production de radicaux libres peut potentiellement être obtenue par oxydation des ions Fe²⁺ structuraux de la nano-magnétite. En effet, sur la base des réactions de Fenton [1894] et Haber-Weiss [1934], reprises par Hug et Leupin [2003] dans le cas de O₂, Ardo et al. [2015] proposent une réaction de production des radicaux libres à la surface de la nano-magnétite, lors de la réaction avec l'oxygène dissous, qui s'écrirait de la façon suivante:



Dans nos expériences, le radical HO• est piégé par l'éthanol puis par le DMPO pour former l'adduit DMPO-CH₃C•HOH détecté en RPE. L'évolution temporelle du spectre RPE de cet adduit qui est produit

après oxydation et filtration de la suspension de magnétite est présentée en Fig. 1. L'instant initial T0 correspond au début du bullage de l'air qui dure 2 mn. L'étape de filtration de la suspension, transfert du filtrat dans la cellule plate et insertion dans le spectromètre dure environ 5mn. Le réglage du spectromètre a ici été de l'ordre de 20 mn, ce qui explique l'absence de spectres entre 0 et 28 mn.

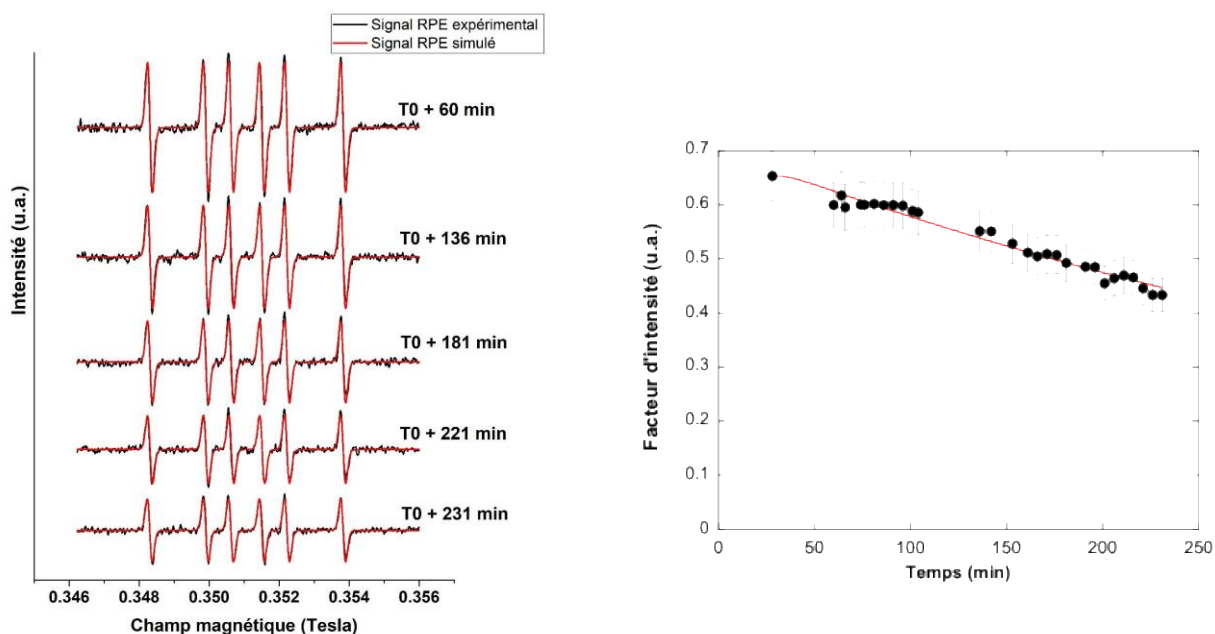


Figure 1. Evolution des spectres RPE du filtrat de la suspension de nano-magnétite après l'ajout de l'air. A gauche, les courbes rouges représentent l'ajustement aux moindres carrés des spectres expérimentaux représentés en noir, en utilisant le code ZFSFIT. Cet ajustement permet de déterminer les paramètres RPE reportés dans le Tab. 1 et un facteur d'intensité pour chaque spectre, représenté en ordonnée dans le graphe de droite. La cinétique d'évolution du signal est ajustée par l'équation 1, avec les paramètres reportés dans le Tab. 2. D'après [HongE 2020].

Le signal de l'adduit décroît en fonction du temps en raison de sa dégradation progressive vers des espèces non paramagnétiques. De façon plus générale nous avons interprété l'évolution du facteur d'intensité de l'adduit en supposant deux cinétiques de premier ordre, l'une pour la formation de l'adduit et l'autre pour sa dégradation, avec les constantes de vitesse k_1 et k_2 , respectivement :



Selon ce modèle hypothétique, en considérant un excès de DMPO, la concentration instantanée de l'adduit [DMPO-CH₃C•HOH] est supposée suivre la fonction suivante en fonction du temps t :

$$[\text{DMPO-CH}_3\text{C}\cdot\text{HOH}] = [\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HOH}]_0 \cdot k_1 / (k_2 - k_1) \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{Eq. (1)}$$

avec $[\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HOH}]_0$ la concentration initiale en CH₃C•HOH après filtration de la suspension. En considérant que le facteur d'intensité RPE mesuré est proportionnel à la concentration instantanée de l'adduit [DMPO-CH₃C•HOH], l'évolution du facteur d'intensité peut être ajustée au sens des moindres carrés en fonction du temps par l'Eq. (1) (Fig. 1, Tab. 2). La formation de l'adduit étant ici sous-échantillonnée entre 0 et 30 min, l'incertitude est forte sur la constante de formation k_1 . Cependant nous avons préféré utiliser ce formalisme à deux constantes de vitesse pour la nano-magnétite car il est nécessaire pour l'analyse des radicaux produits par les sédiments dans la section suivante et des études préalables montrent qu'il est pertinent [Du 2019].

2.2. Radicaux libres produits par le sédiment

En appliquant le même protocole d'oxydation par l'air que pour la nano-magnétite, nous avons également détecté l'adduit DMPO-CH₃C•HOH par RPE dans le filtrat des deux suspensions contenant 50 ou 100 mg de sédiment, ce qui indique que l'oxydation du sédiment par l'air produit des radicaux hydroxyle •OH dans nos conditions d'expérience (Fig 2). Ceci est confirmé par le fait que l'intensité du spectre de l'adduit DMPO-CH₃C•HOH est environ deux fois plus grande avec 100 mg de sédiment qu'avec 50 mg. L'évolution du facteur d'intensité montre que pour ces deux échantillons, la production de l'adduit DMPO-CH₃C•HOH passe par un maximum dans l'intervalle 20 à 30 minutes après le début de l'ajout d'air et décroît ensuite. L'ajustement des facteurs d'intensité en fonction du temps (Fig. 2 ; Tab. 2) en utilisant les hypothèses de l'Eq. 1 indique une quantité initiale de CH₃C•HOH calculée, qui augmente de 0,19 u.a. avec 50 mg de sédiment à 0,29 u.a. avec 100 mg, ce qui confirme que le sédiment provoque la production de radicaux libres lors de l'ajout d'air dans la suspension. Ces valeurs restent inférieures à celle de la magnétite (0.69 u.a.) mais sont significatives. Une comparaison plus approfondie des réactivités du sédiment et de la magnétite nécessitera de déterminer la concentration et la spéciation du fer dans le sédiment, ainsi que les surfaces spécifiques engagées.

Tableau 2. Paramètres cinétiques de formation de l'adduit DMPO-CH₃C•HOH obtenu après oxydation et filtration des suspensions contenant la magnétite (Fig. 1) ou le sédiment (Fig. 4). Les incertitudes sont données à 3 sigma sur la dernière décimale. Le temps demi-vie est calculé comme $\ln 2/k$ pour une cinétique de premier ordre.

	[CH ₃ C•HOH] ₀ (a.u.)	k ₁ (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	k ₂ (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
<i>nanomagnétite</i> (23.4 mg)	0,69(2)	0,14(33)	5(4)	0,00197(23)	352(36)	0,98
<i>sédiment</i> (50 mg)	0,19(4)	0,077(29)	9(3)	0,012(5)	59(17)	0,98
(100 mg)	0,29(4)	0,107(37)	7(2)	0,020(5)	35(7)	0,99

Les constantes de vitesses issues de ces ajustements (Tab. 2) sont comparables pour la réaction de formation de l'adduit dans le cas de la nano-magnétite et des sédiments avec des temps de demi-vie de 5 à 9 min. Ces vitesses de formation de l'adduit sont du même ordre de grandeur que ce qui a pu être reporté pour les adduits du radical superoxyde avec le DMPO et d'autres pièges à radicaux [Shi et al. 2005]. En revanche, la demi-vie de l'adduit lors de sa dégradation est très variable (35 – 352 min), ce qui suggère une variété de voies de dégradation vers différentes espèces non paramagnétiques.

La formation de l'adduit DMPO-CH₃C•HOH dans les expériences réalisées avec le sédiment indique que la réaction du sédiment avec l'air produit des radicaux hydroxyles •OH qui sont piégés par l'éthanol puis par le DMPO comme détaillé plus haut (Section 1.3). Par analogie avec l'expérience menée avec la nano-magnétite (Section 2.1), on peut supposer que l'oxydation de minéraux porteurs de Fe²⁺ du sédiment peut expliquer la production de radicaux hydroxyle. Cette hypothèse a été proposée dans l'étude de Tong et al. [2016] qui suggérait que les phyllosilicates porteurs de Fe(II) [Zeng et al. 2017 ; Yuhan et al. 2018 ; Huang et al. 2020] pourraient être les principaux contributeurs à la production de radicaux hydroxyle lors de l'oxygénation de sédiments réduits. Le rôle des sulfures de fer, tels que la pyrite qui est présente dans le sédiment étudié ici, sera également important à prendre en compte dans la mesure où ces minéraux ont été récemment reconnus comme une source possible de radicaux en présence d'oxygène [Cheng 2016, 2020]. Les analyses de la concentration en fer et de la spéciation du fer dans le sédiment étudié ici seront encore une fois nécessaires pour tenter d'identifier les espèces du fer qui contribuent à la production de radicaux dans ce sédiment.

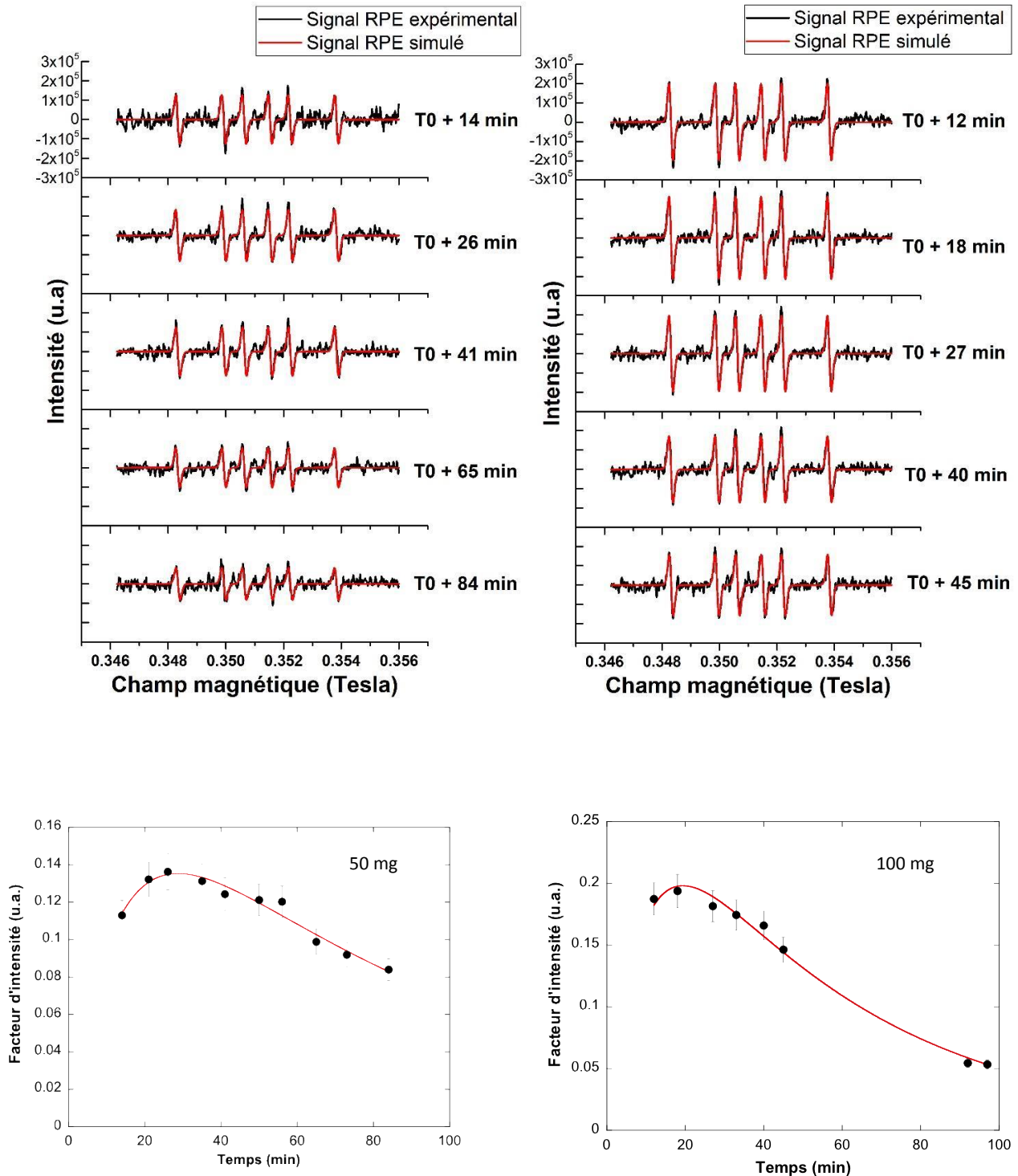


Figure 2. Evolution des spectres RPE des filtrats des suspension contenant 50 mg (à gauche) ou 100 mg (à droite) de sédiment, après l'ajout de l'air. Les courbes rouges représentent l'ajustement aux moindres carrés des spectres expérimentaux représentés en noir, en utilisant le code ZFSFIT. Cet ajustement permet de déterminer les paramètres RPE reportés dans le Tab. 1 et un facteur d'intensité pour chaque spectre (Fig. 3). La cinétique d'évolution du signal (Fig. 3) est ajustée par l'Eq. 1 avec les paramètres reportés dans le Tab. 2. D'après [HongE 2020].

Tong et al. [2016] ont estimé que la production cumulée de radical hydroxyle peut varier entre 2 et 670 $\mu\text{mol} \cdot \text{OH}$ par kg de sédiment après 24h d'oxygénation en fonction de la composition du sédiment et de ses conditions de (bio)réductions préalables. La comparaison de nos résultats avec ces données nécessitera de

quantifier la concentration molaire d'adduit $\text{DMPO-CH}_3\text{C}\cdot\text{HOH}$ dans nos conditions d'expérience, ce qui sera fait par comparaison de nos spectres avec celui d'un standard RPE de concentration connue de spins.

2.3. Implications pour la dégradation naturelle des contaminants organiques

Cette étude et celle de [Tong \[2016\]](#) montrent la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), tel que le radical hydroxyle, lors de l'oxydation de sédiments, avec l'air comme seul oxydant et à l'obscurité. Ce résultat a des implications importantes pour la dégradation potentielle des contaminants organiques dans les milieux naturels anthropisés. En effet, plusieurs travaux récents montrent que la production de ROS par des minéraux purs dans les mêmes conditions d'oxydation peut conduire à la dégradation de composés cycliques [[Ardo et al. 2015](#) ; [Zeng et al. 2017](#) ; [Huang et al. 2020](#) ; [Cheng et al. 2020](#)]. On peut donc supposer que les minéraux ferreux des sédiments pourraient potentiellement dégrader des composés organiques. Ceci étant, il est à l'heure actuelle difficile d'estimer dans quelle mesure des composés xénobiotiques pourraient être affectés par ces réactions dans les sédiments, ou les sols, qui contiennent en général des matières organiques naturelles en large excès par rapport aux polluants organiques. Pour apporter des éléments de réponse à cette question, nous avons débuté l'analyse des contaminants organiques présents dans le sédiment de bassin autoroutier de la présente étude. Une analyse préliminaire des hydrocarbures polycycliques (HAP) dans ce sédiment a été réalisée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse après une extraction par solvant accélérée (ASE) et une purification sur cartouche de florasil [[Guigon et al. 2019](#)]. Les premiers résultats montrent des concentrations significatives pour plusieurs HAPs, jusqu'à 600 ng/g, qui pourraient s'expliquer par le lessivage des chaussées. L'analyse de l'évolution éventuelle des concentrations en HAP lors de la réaction d'oxydation par l'air est en cours.

Conclusion

Les résultats obtenus démontrent la production d'une espèce réactive de l'oxygène (ROS), le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$, lors de l'oxydation ménagée d'une suspension aqueuse d'un sédiment de bassin autoroutier. La réaction est produite dans l'obscurité avec l'oxygène de l'air comme oxydant et à pH neutre, ce qui renforce la possibilité de l'existence de ce type de réactions lors des épisodes d'assèchement de ces bassins. Par extension, ce type de réactions est potentiellement présent en sub-surface dans les zones de battement de nappe. La littérature récente permet de déduire que la production de ROS dans ces conditions pourrait dégrader des composés organiques, incluant des polluants. La poursuite de notre action de recherche dans ce domaine se dirigera en premier lieu vers l'évaluation de l'effet éventuel sur les HAPs. La recherche de réactivité d'autres sédiments, notamment alluvionnaires aux interfaces sol-rivières dans le bassin de la Seine, sera également entreprise.

Remerciements

Ludovic Delbès et Benoît Baptiste sont remerciés pour leur aide sur la plateforme de diffraction des rayons X de l'IMPMC et les mesures sous atmosphère inerte dans la cellule anoxique développée à l'IMPMC.

Bibliographie

- Ardo S. (2016) Dégradation oxydative d'une quinolone par la nano-magnétite via l'interaction Fe(II)/O₂. Thèse de doctorat - Sorbonne Université. HAL Id: tel-01249575.
- Ardo S., Néliu 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. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 4506-4514.
- Buettner, G. R. (1987) Spin Trapping: ESR parameters of spin adducts 1474 1528V. *Free Radical Biology and Medicine* 3(4), 259–303
- Cheng D., Neumann A., Yuan S., Liao W., Qian A. (2020) Oxidative Degradation of Organic Contaminants by FeS in the Presence of O₂. *Environ. Sci. Technol.* 54, 4091–4101.
- Cheng D., Yuan S., Liao P., Zhang P. (2016) Oxidizing Impact Induced by Mackinawite (FeS) Nanoparticles at Oxic Conditions due to Production of Hydroxyl Radicals ; *Environ. Sci. Technol.* 50, 11646–11653.
- Du Y. (2019) Mise en évidence d'espèces réactives de l'oxygène produites par des minéraux contenant Fe(II). IMPMC, LRS, Mémoire de Master 2 HHGE, Sorbonne université. Dir. G. Morin, F. Averseng, X. Carrier.
- Fang, G. D.; Zhou, D. M.; Dionysiou, D. D. (2013) Superoxide mediated production of hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: Demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl. *J. Hazard. Mater.* 250, 68–75.
- Fenton H.J.H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.* 65 (65): 899-911.
- Finkelstein E., Rosen, G. M., & Rauckman, E. J. (1980). Spin trapping of superoxide and hydroxyl radical: Practical aspects. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 200(1), 1–16.
- Guigon, E., Quenea, K., Allain, A., Lambert, A., Guo, S.Y., Alliot, F., Blanchoud, H., (2019). Caractérisation des micropolluants, de la matière organique naturelle et leurs interactions dans l'Orge. Rapport de synthèse PIREN-Seine, Volume 6, 40-57.
- Haber, F., & Weiss, J. (1934) The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 147(861), 332–351.
- Hamer, J., & Macaluso, A. (1964) Nitrones. *Chemical Reviews* 64(4), 473–495.
- Hong E Y. (2020) Dégradation naturelle des contaminants organiques aux interfaces redox. IMPMC, METIS, LRS, Mémoire de Master 2 HHGE, Sorbonne université. Dir. G. Morin, F. Averseng, E. Guigon.
- Huang L., Liu Z., Dong H., Yu T., Jiang H., Peng Y., Shi L. (2020) Coupling quinoline degradation with Fe redox in clay minerals: A strategy T integrating biological and physicochemical processes. *Applied Clay Science* 188, 105504.
- Hug, S. J. & Leupin, O. (2003) Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 37 (12), 2734–2742.
- Jain, B., Singh, A.K., Kim, H. et al. (2018) Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environ. Chem. Lett.* 16, 947–967.
- Morin, G., & Bonnin, D. (1999) Modeling EPR Powder Spectra Using Numerical Diagonalization of the Spin Hamiltonian. *Journal of Magnetic Resonance* 136(2), 176–199.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98(1-3), 33–50.
- Pou, S., Ramos, C. L., Gladwell, T., Renks, E., Centra, M., Young, D., ... Rosen, G. M. (1994). A Kinetic Approach to the Selection of a Sensitive Spin Trapping System for the Detection of Hydroxyl Radical. *Analytical Biochemistry*, 217(1), 76–83.
- Reszka K., Chignell C. F. (1983) Spectroscopic studies of cutaneous photosensitizing agents-IV. The photolysis of benoxaprofen, an anti-inflammatory drug with phototoxic properties. *Photochem. Photobiol.* 38:281-291.

- Shi H., Timmins G., Monske M., Burdick A., Kalyanaraman B., Liu Y., Clement J-L., Burchiel S., Liu K.J. (2005) Evaluation of spin trapping agents and trapping conditions for detection of cell-generated reactive oxygen species. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 437, 59–68.
- Tong, Yuan M. S., Ma S., Jin M., Liu D., Cheng D., Liu X. (2016) Production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments. *Environ. Sci. Technol.* 50, 214-221.
- Yuan S., Liu X., Liao W., Zhang P., Wang X., Tong M. (2018) Mechanisms of electron transfer from structural Fe(II) in reduced nontronite to oxygen for production of hydroxyl radicals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 223, 422–436.
- Zeng Q., Dong H., Wang X., Yua T., Cui W. (2017) Degradation of 1,4-dioxane by hydroxyl radicals produced from clay minerals. *J. Hazard. Mater.* 331, 88–98.