

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

Guillaume Morin<sup>1</sup>, Elora Bourbon<sup>1,2,3</sup>, Elodie Guigon<sup>2</sup>, Sylvie Néliu<sup>3</sup>, Thierry Allard<sup>1</sup>, Pierre le Pape<sup>1</sup>, Georges Ona-Nguema<sup>1</sup>, Fulvia Baratelli<sup>2</sup>, Fabrice Alliot<sup>2</sup>, Frédéric Averseng<sup>4</sup>, Maëva Philippe<sup>1,5</sup>, Sophie Ayrault<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Institut de Minéralogie, de Physique de Matériaux et Cosmochimie, IMPMC - UMR 7590 – CNRS – Sorbonne Université – IRD – MNHN

<sup>2</sup> Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols, METIS - UMR 7619

<sup>3</sup> Ecologie Fonctionnelle et Ecotoxicologie des Agroécosystèmes, ECOSYS - UMR 1402

<sup>4</sup> Laboratoire de Réactivité de Surface, LRS - UMR 7197

<sup>5</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'environnement, LSCE – UMR 8212

\* guillaume.morin@upmc.fr

## Résumé

*L'étude vise à explorer le rôle que pourraient jouer les radicaux libres naturellement produits dans les sols et les sédiments sur le devenir des contaminants organiques. Des sols alluviaux et sédiments de surface ont été prélevés sur les sites de la Bassée, de l'Orgeval et dans un bassin de rétention autoroutier. Ils ont été choisis car ils présentent un gradient de contamination organique et sont soumis à des fluctuations hydrologiques et redox. Les analyses minéralogiques montrent la présence de minéraux porteurs de Fe<sup>2+</sup>, en particulier la vivianite, la pyrite ainsi que des phyllosilicates riches en fer. Ces minéraux sont susceptibles de contribuer à la production de radicaux libres, qui sont détectés par Résonance Paramagnétique Electronique couplée au piégeage de spin, lors de l'oxydation à l'air des sols et sédiments étudiés. En outre, des résultats préliminaires ont été obtenus sur l'évolution des concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques au cours des expériences d'oxydation à l'air, qui nécessitent d'être confirmés.*

## Points clefs

- ✓ *La production de radicaux libres est mise en évidence lors de l'oxydation par l'air de sols alluviaux et sédiments de surface.*
- ✓ *Les premiers résultats suggèrent une relation entre la quantité de fer et la capacité à produire des radicaux.*
- ✓ *Le rôle de ces réactions d'oxydation sur le devenir des HAPs et de pesticides est en cours d'évaluation au travers d'expériences d'oxydation dédiées.*

## Abstract

The study aims to explore the role that free radicals naturally produced in soils and sediments could play on the fate of organic contaminants. Alluvial soils and surface sediments were sampled from the Bassée and Orgeval sites and from a motorway retention basin. They were chosen because they feature a gradient of organic contamination and are subject to hydrological and redox fluctuations. Mineralogical analyses show the presence of Fe<sup>2+</sup>-bearing minerals, especially vivianite, pyrite as well as iron-rich phyllosilicates. These minerals are likely to contribute to the production of reactive species, which are detected by spin-trapping Electronic Paramagnetic Resonance, during air oxidation of the soils and sediments studied. In addition, preliminary results have been obtained on the evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations during air oxidation experiments, which need to be confirmed.

## Key points

- ✓ The production of free radicals is observed during the oxidation by air of alluvial soils and surface sediments.
- ✓ The first results suggest a relationship between the amount of iron and the ability to produce radicals.
- ✓ The role of these oxidation reactions on the fate of PAHs and pesticides is currently being assessed through dedicated oxidation experiments.

## Introduction

Les travaux menés dans le cadre de l'action 5.2.2 de la phase 8 du programme PIREN-Seine et le projet ANR DEPOLECO (2022-2025) visent à explorer le rôle que pourraient jouer les radicaux libres naturellement produits dans les sols et les sédiments sur le devenir des contaminants organiques. Ceci concerne particulièrement les zones humides qui sont soumises à des fluctuations hydrologiques qui peuvent se traduire par des fluctuations du front redox entre la zone saturée (anoxique) et insaturée (oxique) des sols et des sédiments. En effet, les épisodes d'oxydation de la matrice solide sont susceptibles de générer des espèces réactives telles que des radicaux libres qui peuvent potentiellement dégrader des molécules organiques. Même si ce domaine de recherche, à l'interface avec les recherches sur les procédés d'oxydation avancée génère une très forte activité de recherche au plan international, ces phénomènes sont encore très peu étudiés dans l'environnement (Page et al. 2013 ; Tong et al. 2016 ; Du et al. 2021). Ainsi, de nombreuses questions demeurent ouvertes quant à la spécificité de ces réactions et les constantes de temps attendues vis-à-vis des contaminants organiques. C'est dans ce contexte que les travaux que nous menons visent à mettre en évidence directement ce type de réactions dans des zones humides représentatives du bassin de la Seine.

## 1. Matériels et Méthodes

### 1.1. Sites d'étude

Trois points de prélèvement de sols alluviaux ou sédiments de surface ont été choisis dans des zones soumises à des fluctuations hydrologiques qui sont susceptibles de générer naturellement un battement du front redox dans le sol ou le sédiment. Ils sont situés en bord de rivière pour les points de prélèvement dans les bassins de l'Orgeval et de la Bassée et sont décrits en détail par Bourbon et al. (2021). Le site autoroutier est localisé dans un bassin de rétention d'eau proche de la N118 (Figure 1) qui a initialement été prélevé par le LSCE et l'IMPMC dans le cadre du projet Antimoine du PIREN-Seine (Philippe et al. 2021). Ces sites présentent par ailleurs des caractéristiques spécifiques en termes de contamination potentielle par des contaminants organiques, avec un site peu anthropisé pour la Bassée, un site en milieu agricole pour l'Orgeval et un site urbain/autoroutier pour la N118. Les analyses minéralogiques et physicochimiques

montrent que les sols et sédiments prélevés sur les sites de l'Orgeval et de la N118 sont pauvres en carbonates, tandis que ceux du site de la Bassée sont riches en calcite. Par ailleurs, les eaux de la nappe alluviale sont appauvries en oxygène sur les sites de l'Orgeval et de la Bassée. Les eaux porales n'ont pas pu être prélevées séparément dans les sédiments très peu cohésifs du bassin de la N118, le mélange avec l'eau de rivière expliquant probablement l'oxygénation mesurée.

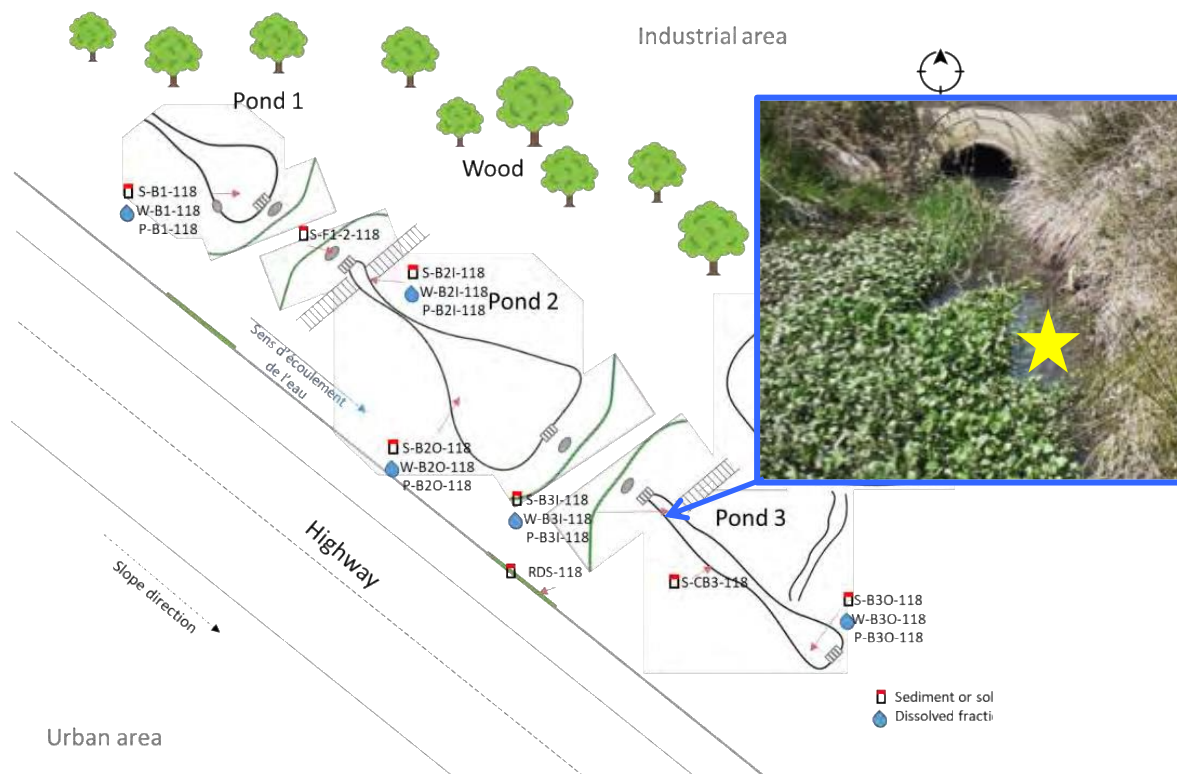


Figure 1. Schéma de localisation du prélèvement de sédiment réalisé dans le bassin #3 de rétention des eaux de ruissellement autoroutier de la N118 à Orsay. D'après Philippe et al. (2021). La photo (crédit GM) montre la sortie de la buse et le bassin #3 et le point de prélèvement est indiqué par une étoile.

Tableau 1. Caractéristiques minéralogiques des échantillons de sols alluviaux et sédiments étudiés et des eaux porales associées.

Echantillons		Minéralogie	Fe <sub>total</sub> (% pds)	pH	Cond. (μS/cm)	O <sub>2</sub> 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, rive gauche champ cultivé	Quartz, feldspaths, argiles, calcite,	0.7 – 1.2	7.3	670	10-15
	Av_CRD3	Sol alluvial rive droite prairies					
La Bassée	T1S1	Sol alluvial sous bois	Calcite, quartz, argiles	0.9 - 1.6	8.4	700	0-5

## 1.2. Microscopie Electronique à Balayage

Afin de compléter la caractérisation minéralogique des échantillons réalisée par Bourbon et al. (2021), certains ont été sélectionnés et préparés en lames minces pour être observés au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la micro-analyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDXS). Pour préparer les lames minces, l'échantillon est placé dans un moule cylindrique en téflon, qui est ensuite rempli de résine Epoxy. Après polymérisation, les inclusions sont collées sur des lames minces dépolies. Elles sont ensuite

découpées à la scie diamantée, rectifiées et polies, puis carbonées pour rendre la surface conductrice aux électrons. Les images ont été obtenues en électrons rétrodiffusés (sensible au numéro atomique) et les spectres et cartographies élémentaires par EDXS ont été obtenus avec le microscope Zeiss Ultra 55 de l'IMPMC équipé d'un détecteur EDX Bruker.

### 1.3. Protocole d'oxydation ménagée par l'oxygène dissous

Dans une première série d'analyses, les concentrations en HAP ont été mesurées sur un sédiment N118 (29/01/2021) non oxydé, oxydé deux minutes, et oxydé vingt minutes. Les échantillons ont été préalablement pesés et conditionnés sous anoxie en boîte à gants dans des flacons ambrés (maintien à l'abri des UV) scellés par un bouchon septum en butyle. 24 h avant l'oxydation, de l'eau déionisée anoxique est ajoutée dans un rapport de 826  $\mu\text{L}$  pour 100 mg de solide, afin de respecter les proportions solide/solution utilisées pour la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) qui permet de mesurer la production de radicaux, selon le protocole décrit par Bourbon et al. (2021). Dans un deuxième temps, afin de limiter la dispersion des résultats liée à l'hétérogénéité des échantillons, les lots N118 (21/02/2020) et N118 (29/01/2021) ont été tamisés à 200

$\mu\text{m}$  et mélangés pour maximiser la quantité de matière disponible. Lors de cette deuxième expérience d'oxydation, la quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a été effectuée sur le sédiment tamisé non oxydé, oxydé trois heures, oxydé trois heures avec 10 % en masse de nano-magnétite, de nouveau en triplicats.

Pour ces expériences d'oxydation, le flacon est sorti de la boîte à gants et deux aiguilles sont plantées dans le bouchon. Pour les temps courts (2 et 20 minutes) choisis pour les mesures RPE, de l'air est injecté dans la suspension à l'aide d'une seringue, à raison de 50 mL toutes les trente secondes.

Lors des oxydations faites sur trois heures, le bullage d'air ( $\sim 10$  mL/min) comprimé a été réalisé avec un banc muni de robinets et relié aux flacons par des tuyaux Luher® vissés sur les aiguilles. Suite à l'oxydation, la majorité du surnageant est aspiré à la seringue. Les flacons sont alors immédiatement replacés en boîte à gants sans les ouvrir pour arrêter la réaction d'oxydation et les échantillons sont mis à sécher sous vide au dessiccateur dans une boîte à gants anoxique ( $< 5$  ppm  $\text{O}_2$ ). Les échantillons sont ensuite extraits par ASE (extraction accélérée par solvant) et purifiés sur cartouche de florisil avant d'être analysés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour connaître leur teneur en HAP (Guigon et al. 2019).

## 1.4. Résultats

### 1.4.1. Phases porteuses du fer et production de radicaux libres

Les analyses minéralogiques réalisées montrent la présence de minéraux porteurs de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les échantillons étudiés, en particulier la vivianite (phosphate de fer ferreux) dans les échantillons de l'Orgeval et de la N118 (Figure 2a). Les sulfures de fer tels que la pyrite sont également observés dans les mêmes échantillons (Figure 2b), ainsi que des phyllosilicates riches en fer qui nécessiteront d'être mieux caractérisés. Ces derniers sont susceptibles de contenir aussi du  $\text{Fe}^{2+}$  lorsque les conditions sont réductrices. Les minéraux contenant du  $\text{Fe}^{2+}$  constituent *a priori* des substrats capables de produire des espèces réactives lors de l'oxydation des sédiments par l'oxygène dissous (Tong et al. 2016 ; Du et al. 2021 ; HongE et al. 2020 ; Bourbon et al. 2021).

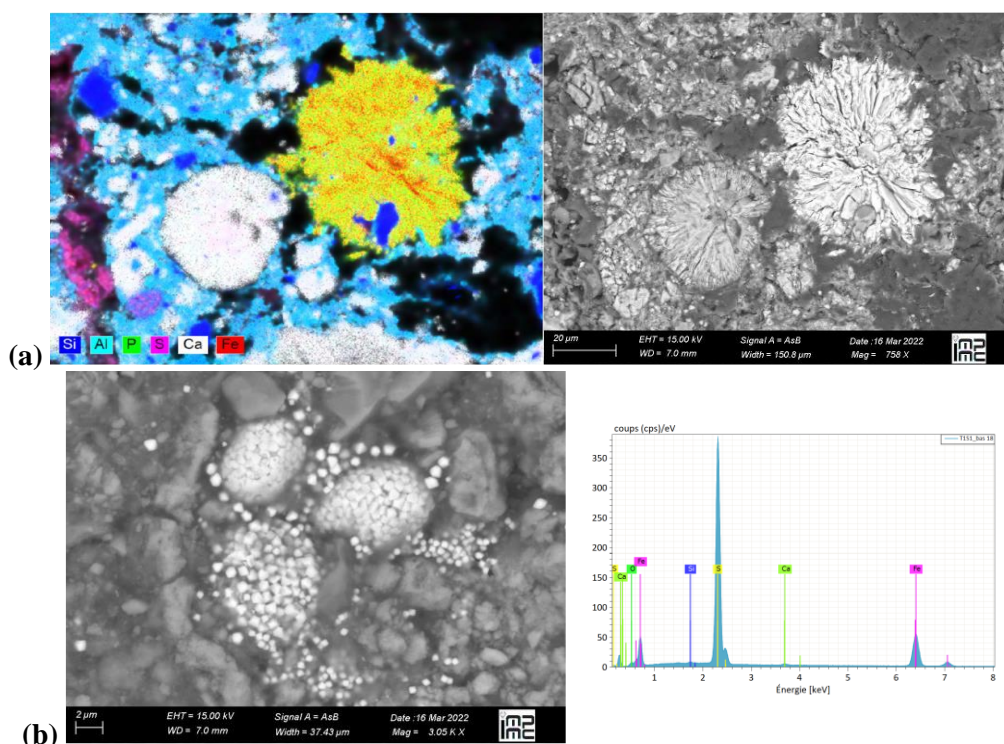


Figure 2. Identification de phases porteuses de  $Fe^{2+}$  par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). (a) Cartographie élémentaire obtenue par EDX et image en électrons rétrodiffusés montrant un grain de vivianite  $Fe^II_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  au voisinage d'un grain de carbonate de calcium dans un échantillon du site de la Bassée. (b) Image en électrons rétrodiffusés et spectre EDX montrant des grains de pyrite ( $FeS_2$ ) framboïdale dans le même échantillon.

Les analyses réalisées par (RPE) couplée au piégeage de spin nous ont permis de mettre en évidence la production d'espèces réactives lors de l'oxydation contrôlée des sols et sédiments étudiés (HongE et al. 2020 ; Bourbon et al. 2021). Dans nos expériences, ces espèces réactives à très faible durée de vie sont détectées au travers de leur capacité à oxyder l'éthanol, ajouté comme molécule relais dans les expériences, pour former le radical hydroxyethyl qui s'accumule dans le milieu et peut ensuite être détecté par RPE après complexation avec le piège de spin, ici le DMPO. Bien que préliminaires, les estimations des quantités d'espèces réactives produites lors d'une oxydation ménagée de 2 minutes correspond à une concentration de l'ordre de 0.1-1  $\mu M$  pour une masse de sédiment de 100 mg dans un volume de l'ordre de 1 mL. Les premiers résultats obtenus suggèrent que le fer ferreux acido-soluble (Bourbon et al. 2021) et, de façon plus générale, les minéraux et/ou les substrats organiques porteurs de fer pourraient contribuer de façon significative à la production de ces espèces réactives lors de l'oxydation du sol ou du sédiment. Ainsi, les quantités de radicaux produits par les échantillons de carottes de sols et sédiments des différents sites semblent être positivement corrélées avec les quantités de fer total des échantillons (Figure 3). Ces premières observations nécessitent néanmoins d'être répétées pour confirmer ce résultat. En outre, la dispersion d'ores et déjà observée dans la Figure 3 nécessitera d'être analysée en prenant en compte la spéciation et l'état d'oxydation du fer dans les échantillons. A cet égard, les travaux prévus ont pour objectif de déterminer et suivre l'état d'oxydation du fer dans les différentes phases porteuses du fer dans les échantillons au cours des étapes de l'oxydation des sols et des sédiments. Ceci sera réalisé par spectroscopie d'absorption X au seuil K du Fe sur rayonnement synchrotron, notamment dans le cadre de la thèse d'Elora Bourbon qui a débuté en 2022.

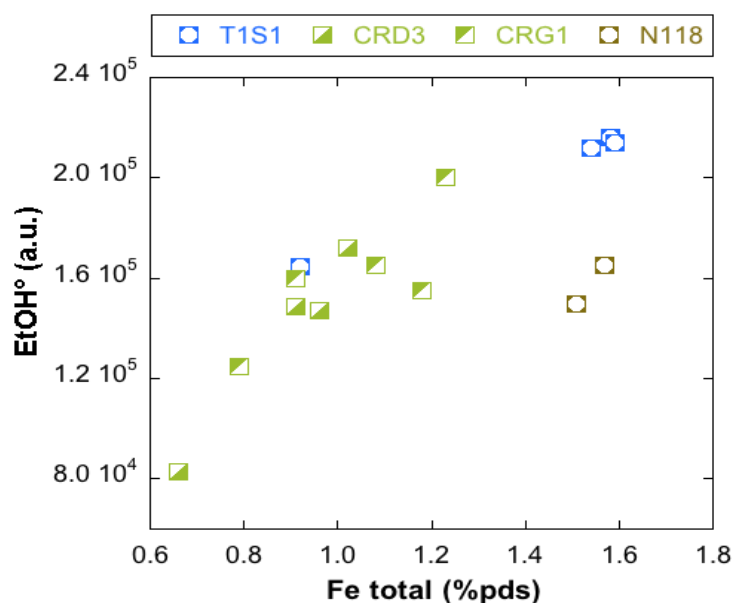


Figure 3. Quantité de radicaux hydroxyethyl détectés par RPE en présence de DMPO et éthanol après une oxydation à l'air de deux minutes, en fonction de la quantité de fer dans le sédiment, pour les échantillons de la Bassée (T1S1), l'Orgeval (CRD3 et CRG1) et la N118.

#### 1.4.2. Etude de l'influence sur les contaminants organiques

Une première série d'expériences d'oxydation a été réalisée sur les sédiments de surface du bassin de rétention autoroutier de la N118 dont les analyses ont révélé la présence de HAP. Comme détaillé dans la partie expérimentale (§1.3), l'oxydation a été réalisée par bullage d'air pendant 3h dans une suspension de sédiment préparée en ajoutant de l'eau milli-Q anoxique à un sédiment préalablement séché et conservé en boîte à gant anoxique (< 5 ppm O<sub>2</sub>).

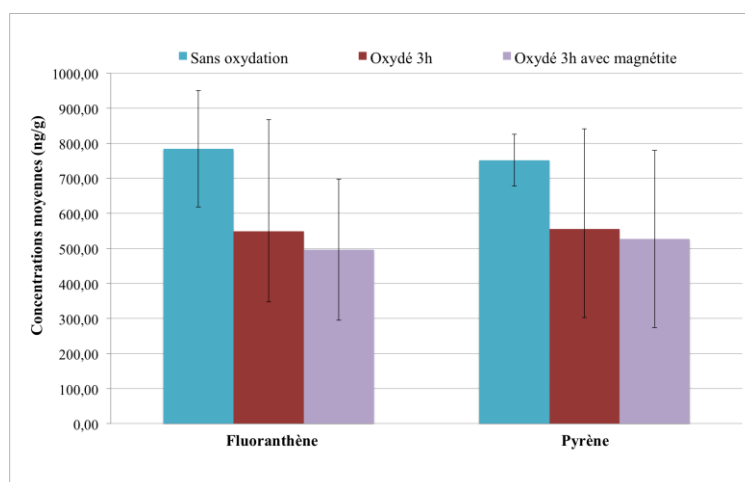


Figure 4. Concentrations moyennes (ng/g) de pyrène et fluoranthène dans les sédiments du bassin de rétention de la N118 tamisés à 200 µm, mesurées avant et après oxydation de 3h par bullage d'air en suspension aqueuse. Les incertitudes sont estimées comme 3σ sur des expériences réalisées en triplicats.

Les résultats obtenus montrent une évolution de la teneur de certaines molécules de type HAP dans la phase solide après oxydation. Les différences observées sont mesurables, mais encore peu significatives au regard de la dispersion des résultats entre les triplicats d'expérience. En outre les résultats obtenus ne démontrent pas formellement la dégradation des molécules, en l'absence de mesure des surnageants d'expérience. Ainsi des mesures et expériences complémentaires sont en cours pour évaluer les effets physiques de la mise en suspension et du bullage sur le relargage éventuel de HAP en phase liquide.

Des expériences du même type sont en cours sur les pesticides et molécules pharmaceutiques qui ont été identifiées en quantités largement mesurables dans les échantillons de sols alluviaux du site de l'Orgeval. Ces travaux en cours font l'objet de la thèse d'Elora Bourbon qui a débuté en 2022 dans le cadre de l'ANR DEPOLECO.

## Conclusion

Les résultats obtenus montrent que les différents échantillons de sols alluviaux et de sédiments prélevés sur des sites peu anthropisés, agricoles ou urbains/routiers sont susceptibles de produire des espèces réactives capables d'oxyder l'éthanol, lors de l'exposition du sédiment à une oxydation par l'air. Ces propriétés sont mises en évidence sur des échantillons qui ont été transportés, séchés et conservés en anoxie après le prélèvement sur le terrain dans la zone saturée en eau du sol ou du sédiment. Les premiers résultats sur cette série d'échantillons montrent que des minéraux riches en fer ferreux sont abondants dans les échantillons et une corrélation entre la quantité de fer total et la production d'espèces réactive semble émerger. Une analyse plus fine et quantitative de la spéciation du fer et de son évolution lors de l'oxydation par l'air devra être menée. Cette approche, combinée à la mesure de la production de radicaux par Résonance Paramagnétique Electronique, permettra de mieux évaluer le rôle des minéraux porteurs de fer ferreux dans cette réactivité. En outre, les premiers résultats obtenus sur les sédiments de bassin de rétention autoroutier suggèrent que le protocole d'oxydation mis en œuvre conduit à une diminution détectable, mais encore peu significative, de la concentration en HAP (*e.g.* pyrène et fluoranthène) dans les échantillons. Des mesures complémentaires sur les surnageants d'expérience et une meilleure évaluation des effets physiques du protocole d'oxydation seront nécessaires pour confirmer que ces observations correspondent à une dégradation des molécules ciblées.

## Bibliographie

- Bourbon E., Allard T., Baratelli F., Averseng F., Le Pape P., Philippe M., Ayrault S., Carrier C., Alliot F., Guigon E., Morin G. (2021) Espèces radicalaires naturellement produites dans des sédiments : Bassée, Orgeval et zone urbaine. Rapport PIREN-Seine 2021.
- Du H., Wang H., Chi Z., Song N., Wang C., Xu H. (2021) Burst of hydroxyl radicals in sediments derived by flooding/drought transformation process in Lake Poyang, China; *Science of the Total Environment* 772, 145059
- 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.
- Hong E Y., Averseng F., Allard T., Da Silva T., Philippe M., Le Pape P., Ayrault S., Brest J., Carrier X., Guigon E., Morin G.(2020) Mise en évidence d'une espèce réactive de l'oxygène dans des sédiments. Implications pour la dégradation naturelle des contaminants organiques. Rapport PIREN-Seine 2020.
- Page S.E., Kling G.W., Sander M., Harrold K.H., Logan J.R., McNeill K., Cory R.M. (2013) Dark Formation of Hydroxyl Radical in Arctic Soil and Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 47, 12860–12867.
- Philippe M., Le Pape P., Da Costa C., Colin Y., Berthe T., Landrot G., Resongles E., Casiot-Marouani C., Freydier R., Baya C., Bordier L., Ayrault S., (2021) 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. Rapport PIREN-Seine 2021.
- Tong M., Yuan S., Ma S., Jin M., Liu D., Cheng D., Liu X., Gan Y., Wang Y. (2016) production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments. *Environ. Sci. Technol.* 50, 214–221.