

Technologies avancées de remédiation *in situ* des sols pollués par les métaux lourds

Période : février 2010 à août 2010

Jean-Luc BOUDENNE, Bruno COULOMB et Pascale PRUDENT

Université de Provence - CNRS – Laboratoire Chimie Provence - UMR 6264 – Marseille

Mots clés : Sols contaminés en métaux, Bioremédiation, Biotechnologies, Phytoremédiation, Remédiation *in situ*, Traitements électrocinétiques

De nombreux éléments minéraux sont présents naturellement à de très faibles teneurs dans la croûte terrestre (entre $7 \cdot 10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$ et 10^{-9} g.g^{-1}), et sont désignés par le terme d'éléments traces métalliques (ETM). Certains de ces éléments métalliques ou métalloïdiques comme le cuivre, le zinc, le sélénium, sont essentiels au bon fonctionnement des organismes vivants (oligoéléments). Cependant, d'autres éléments sans fonctions biologiques connues à ce jour, sont considérés comme uniquement toxiques comme le cadmium, le mercure et le plomb. Mais les oligoéléments peuvent aussi, pour des teneurs élevées et sous formes biodisponibles (production et utilisation abusive d'origine industrielle ou agricole), constituer des dangers pour les écosystèmes et l'Homme (Bourrelier et Berthelin, 1998).

Plus de 4300 sites et sols pollués ont été recensés en France en 2010, dont 93 % contaminés par au moins un métal (source BASOL, MEEDDM). Ces terrains représentent un risque environnemental et sanitaire majeur du fait de la persistance, de l'accumulation et du transfert possible de métaux vers la chaîne trophique ou les nappes souterraines. Ainsi, les niveaux de concentration des métaux et l'estimation de leur mobilité dans les sols sont recherchés, que ce soit au niveau de sols peu contaminés (Gandois, Probst, Dumat, 2010) ou présentant de fortes concentrations en ETM (Rashed, 2010). De nombreux pays ont débuté une campagne de recensement des sols pollués (base BASIAS du BRGM en France), mais les chantiers de dépollution restent peu nombreux. La synthèse des informations nécessaires pour aider aux prises de décisions est toujours délicate et complexe.

La dépollution des sols contaminés peut être réalisée on site, off site ou *in situ*. Dans les deux premiers cas, il s'agit de procéder à une excavation du sol puis à un lavage à l'aide d'agents chimiques (réducteurs ou chélateurs) et/ou de processus physiques, comme les techniques par flottation (Dermont *et al.*, 2010). Ce type de dépollution nécessite la mise en place d'un chantier lourd et coûteux à proximité (off site) ou directement sur le site (on site), et présente les inconvénients de déstructurer le sol, de l'appauvrir en éléments essentiels (Fe et Ca) et d'utiliser des chélateurs souvent non biodégradables, comme l'EDTA (Udovic et Lestan, 2010), bien que des chélateurs moins toxiques soient testés (Arwidsson *et al.*, 2010).

Ces dernières années, de nombreuses études ont donc été menées sur des techniques de dépollution *in situ* des sols contaminés (sans excavation de terre), par des méthodes physico-chimiques (essentiellement électrochimiques) (Virkutyte, Sillanpää, Latostenmaa, 2002) ou biologiques (plantes hyper-accumulatrices, cellules végétales génétiquement modifiées, bactéries...) (Wu *et al.*, 2010; Chojnacka, 2010; Andrezza *et al.*, 2010).

Parmi les techniques biologiques, la phytoremédiation¹ (utilisation de plantes accumulatrices) et la bioremédiation² ou microremédiation (utilisation des microorganismes) sont particulièrement étudiées : Kavamura et Esposito (2010) ont récemment publié une revue des différentes stratégies de bioremédiation applicables *in situ* pour la décontamination des sols pollués en ETM; Wu *et al.* (2010) ont présenté synthétiquement les mécanismes de phyto et microremédiation. Des potentiels très intéressants semblent résider dans les technologies combinant les 2 approches : interaction microorganismes et plantes, appelée système symbiotique (Wu *et al.*, 2010; Glick, 2010; He *et al.*, 2010).

Cette note d'actualité scientifique se focalise sur les dernières technologies développées pour la remédiation *in situ* de sols contaminés par les métaux lourds. Une première partie est focalisée sur les techniques électrochimiques, et la seconde sur la remédiation biologique.

Champ électrique 2D croisé pour la remédiation électrocinétique du chrome dans un sol contaminé

Zhang P., Jin C., Zhao Z., Tian G. 2D crossed electric field for electrokinetic remediation of chromium contaminated soil. *J Hazard Mater* 2010 ; 177 : 1126-1133.

Analyse

Principe de la remédiation électrocinétique : lors de l'application d'un courant électrique continu (horizontal ou vertical) dans un sol contaminé à travers deux électrodes, les ions positifs sont naturellement attirés vers la cathode et les ions négatifs vers l'anode. D'autre part, les espèces non-ioniques sont également transportées par le flux électro-osmotique⁽⁴⁾ induit. Après migration vers les électrodes, les contaminants peuvent être éliminés par différents procédés physico-chimiques (précipitation, complexation, pompage). Ce procédé peut s'appliquer à la décontamination de sols saturés ou non, contaminés aussi bien par des métaux lourds que par des composés organiques (Ma *et al.*, 2010 ; Han *et al.*, 2010). Des études ont également été menées sur l'effet de l'orientation du courant électrique, aboutissant à la décontamination *in situ* de sols pollués par les métaux lourds par l'application d'un courant vertical (Wang *et al.*, 2006). Afin d'améliorer les cinétiques de migration, des électrolytes ou de l'eau sont souvent ajoutés au sol et il existe alors un risque non négligeable de transfert des contaminants en profondeur par dispersion ou diffusion.

Zhang *et al.* (2010) ont développé un système électrocinétique en 2 dimensions (2D), permettant d'appliquer simultanément un potentiel horizontal et vertical, à l'aide de grilles de graphite et de plaques poreuses en cuivre permettant d'orienter le champ électrique. Les essais ont été menés à l'échelle du laboratoire pour la décontamination d'un sol pollué en chrome, en comparant les effets d'un champ électrique horizontal seulement, vertical seulement, et d'un champ 2D croisé vertical et horizontal. Les résultats ont montré que sans champ électrique ou sous l'effet d'un champ électrique horizontal, le chrome s'infiltrait en profondeur dans le sol. Le procédé par champ électrique vertical et celui développé par champs croisés 2D évitent cette migration en profondeur tout en décontaminant de façon efficace le sol. La différence entre les deux systèmes réside essentiellement dans la direction de migration des ions : dans le cas du champ électrique vertical, la majorité du chrome a migré en surface du sol, tandis qu'avec l'application des champs croisés 2D le chrome migre en surface mais vers une zone beaucoup plus réduite, facilitant ainsi l'élimination par pompage, complexation ou précipitation.

Commentaire

La remédiation électrocinétique des sols contaminés présente certaines limitations, liées notamment aux réactions d'électrolyse (production de gaz qui va couvrir la surface de la cathode et faire augmenter la résistance du sol) ou aux formations d'ions OH⁻ qui vont former des hydroxydes généralement insolubles avec les cations et ainsi progressivement colmater les espaces entre

les particules et diminuer le flux de diffusion. Ces inconvénients peuvent être limités par des aménagements bien décrits par Virkutyte, Sillanpää et Latostenmaa (2002). Une des possibilités pour améliorer l'efficacité du traitement électrocinétique est l'ajout de matériaux adsorbants (type charbon actif, Ma *et al.*, 2010) améliorant la porosité du sol, ou d'électrolytes favorisant la solubilité des métaux (Han *et al.*, 2010).

Utilisation de cultures bioénergétiques (*zea mays*) pour la phytoatténuation de sols modérément contaminés : expérience au champ

Meers E, Van Slycken S, Adriaensen K, Ruttens A, Vangronsveld J, Du Laing G, Witters N, Thewys T, Tack FMG. The use of bio-energy crops (*zea mays*) for phytoattenuation of heavy metals on moderately contaminated soils: a field experiment. *Chemosphere*. 2010 ; 78 : 35-41.

Analyse

Si la production de biomasse produite au cours de la phytoextraction⁽³⁾ peut être valorisée économiquement (par exemple pour la production de bio-énergie), les schémas de remédiation basés sur des atténuations graduelles à plus long terme peuvent être envisagés à la place d'extractions forcées à court terme (avec généralement ajouts d'agents chimiques pouvant présenter des risques pour l'environnement).

Les auteurs proposent d'étudier la faisabilité de cultures énergétiques⁽⁵⁾ de maïs dans des objectifs de diminutions des risques liés aux métaux présents dans les sols, et de génération de débouchés alternatifs pour l'agriculture. À partir de cultures *in situ* sur des sols contaminés en Cd (cadmium), Pb (plomb) et Zn (zinc), cette étude consiste en l'analyse des productions de biomasse, des concentrations métalliques dans les sols et les végétaux, et donc du potentiel de phytoextraction du maïs. De plus, les auteurs proposent une analyse économique et énergétique des résultats. Dans ce contexte d'étude où l'objectif premier est une utilisation durable de sols modérément pollués en métaux, avec une gestion raisonnée des risques de transferts vers la chaîne alimentaire grâce à une phytoextraction graduelle des métaux, le terme de « phytoatténuation » est proposé pour caractériser cette technologie. Son objectif principal est de générer des ressources à risques sanitaires réduits plutôt que de rechercher les conditions favorisant une remédiation rapide des sols modérément contaminés. Six variétés de maïs adaptées au climat local (Belgique) ont été testées, et les biomasses obtenues (36 à 52 kg/ha de masse fraîche) correspondent à une production énergétique renouvelable de 30 000 – 42 000 kWh par hectare et par an. La remédiation des métaux du sol est faible pour le Cd et le Pb, mais significative pour le Zn avec une diminution annuelle de 0,4 à 0,7 mg/kg dans l'horizon de surface. Les faibles teneurs en métaux mesurées dans les grains sont intéressantes car elles sont inférieures aux critères européens pour l'alimentation animale. Les concentrations dans les parties vertes aériennes sont trop élevées pour être valorisées sous forme de fourrage, mais acceptables comme substrats pour la digestion anaérobie par exemple.

Commentaire

Cette publication est particulièrement intéressante car elle présente un aspect et une conception de la phytoremédiation plutôt novateur. En combinant l'épuration de sols pollués avec des valorisations énergétiques de cultures et une utilisation économique d'espaces impropres à l'agriculture, de nouvelles perspectives peuvent s'ouvrir. Il faut toutefois rester vigilant quant au devenir des polluants transférés aux plantes au cours des étapes de conversion énergétique.

Élimination du nickel par colonisation mycorhizienne arbusculaire des tournesols

Ker K, Charest C. Nickel remediation by AM-colonized sunflower. *Mycorrhiza*. 2010; 20: 399-406

Analyse

L'utilisation de symbioses mycorhizienne par associations symbiotiques racinaires fongiques (symbiose entre racine, champignon et bactérie) peut être proposée pour améliorer la phytoremédiation. En effet ces symbioses peuvent diminuer le stress des plantes en augmentant l'absorption et la complexation des métaux au niveau des tissus fongiques, diminuant ainsi les quantités directement biodisponibles pour le végétal. La phytotoxicité est également diminuée et les métaux peuvent être plus facilement transférés au travers du cytoplasme.

Les auteurs ont testé l'effet de la colonisation mycorhizienne arbusculaire (*Glomus intraradices*) sur la tolérance et les capacités d'absorption du Ni (nickel) chez le tournesol (*Helianthus annuus* L.). Des essais sous serre en conditions contrôlées ont été menés selon un plan d'expérience factoriel: une espèce de plante x 2 conditions (avec et sans colonisation mycorhizienne) x 4 concentrations en Nickel (0 à 400 mg/kg de sol sec) x 8 répétitions. Après 10 semaines de culture, le niveau de colonisation mycorhizienne est déterminé dans les racines, la production de biomasse et les teneurs en Ni et autres minéraux sont mesurées dans chaque organe végétal (racines, tiges, feuilles, fleurs). Ces analyses sont complétées par le suivi de l'activité de la glutamine synthétase (traduisant l'assimilation de l'azote) dans les différents organes végétaux. Les résultats obtenus ont montré que la mycorhization a un effet significativement positif sur la croissance des plantes (traduisant un rôle de détoxification) et sur les teneurs en Ni dans les tournesols. Cette colonisation agit également sur l'augmentation de la tolérance de la plante au travers de l'accroissement de la disponibilité d'autres minéraux nécessaires à la croissance (calcium-, magnésium-, phosphore-, fer...). De plus, pour la plus forte contamination (400 mg/kg), des concentrations significativement plus importantes en Ni sont retrouvées dans les parties aériennes des plantes mycorhizées. La présence de mycorhizes semble donc non seulement augmenter l'extraction du Ni mais également influencer sur les phénomènes de translocation des racines vers les parties aériennes. Des effets positifs sont notés sur les activités de la glutamine synthétase (potentiellement influente sur la complexation des métaux), ce qui traduit leur rôle dans l'amélioration de la tolérance aux

métaux. Cette étude permet donc de confirmer l'hypothèse que cette symbiose mycorhizienne contribue à augmenter les capacités d'extraction (jusqu'à 1,2 % du Ni présent dans le sol extrait dans les parties aériennes) et de tolérance du tournesol vis-à-vis du Ni.

Commentaire

Cette publication met en lumière l'importance des systèmes symbiotiques pour l'amélioration de la phytoextraction. La symbiose mycorhizienne étudiée a permis d'augmenter significativement les capacités de tolérance et de remédiation d'une plante non hyperaccumulatrice⁽⁶⁾, mais avec une forte production de biomasse, sans faire intervenir d'agents chimiques. Ce type de symbiose doit être pris en compte et incorporé dans les stratégies de phytoremédiation en conditions réelles, d'autant plus que ces associations symbiotiques racinaires fongiques contribuent à la revégétalisation des sites fortement dégradés. La question de la faisabilité à grande échelle reste néanmoins posée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette note d'actualités scientifiques s'est focalisée sur deux technologies ayant permis des avancées significatives dans la remédiation *in situ* des sols contaminés en éléments traces métalliques.

La première, la remédiation électrocinétique, est déjà largement employée en Europe et aux États-Unis mais les publications de Zhang *et al.* (2010) ont montré que l'utilisation de champs électriques monodimensionnels peut conduire à la migration non souhaitée de certains contaminants vers les couches profondes du sol. L'utilisation de champs électriques 2D permet d'amener les espèces métalliques en surface et une élimination ainsi facilitée. L'utilisation de sorbants naturels ou non permet de parfaire les rendements de remédiation des sols. Ces publications montrent qu'il n'existe pas une technique électrocinétique universelle, et qu'une analyse fine des caractéristiques physico-chimiques des sols s'avère nécessaire afin de choisir une technologie. La seconde, la remédiation biologique, recoupe l'utilisation de plantes accumulatrices (phyto-remédiation), et l'action combinée des plantes et des champignons et bactéries (action symbiotique mycorhizienne). La phytoremédiation a déjà prouvé son efficacité (Wu *et al.*, 2010) et les rendements d'extraction peuvent être améliorés par des effets symbiotiques (Ker et Charest, 2010).

Il est souvent reproché aux techniques de remédiation biologique d'avoir des modes d'action assez lents et des rendements qui peuvent être limités. Une des solutions pourrait être de coupler les techniques électrocinétiques aux techniques biologiques: les techniques élec-

trocinétiques pourraient être avantageusement employées pour les sites fortement contaminés et être utilisées pour ramener les pollutions métalliques vers les couches superficielles des sols ; les techniques biologiques pourraient compléter le traitement des sols et ainsi permettre des rendements de décontamination élevés. Enfin la valorisation en bio-énergie des plantes contaminées ouvre des perspectives économiques à une obligation réglementaire (la dépollution des sites contaminés) qui n'était alors considérée que comme une démarche coûteuse et non valorisable (Morais et Delerue-Matos, 2010).

Lexique

- (1) Phytoremédiation : ensemble de technologies utilisant les plantes pour réduire, dégrader, immobiliser ou éliminer des polluants organiques ou minéraux.
- (2) Bioremédiation : ensemble de techniques mises en œuvre pour réduire ou éliminer la pollution d'un site par l'activité d'organismes ou de micro-organismes spécifiques.
- (3) Flux électro-osmotique : lors de l'application d'un champ électrique, les espèces chargées présentes vont être attirées par les électrodes de signe opposé à leur charge. Ces mouvements vont induire la possibilité pour les espèces non chargées de se déplacer dans les espaces ainsi libérés : flux électro-osmotique.
- (4) Phytoextraction : dépollution d'un site contaminé par accumulation de contaminants dans les parties aériennes d'une plante accumulatrice pouvant par la suite être récoltée.
- (5) Culture énergétique : culture pratiquée afin de produire des végétaux destinés à la production de bio-énergie (biocarburant, biogaz).
- (6) Plante hyperaccumulatrice : Plante pouvant accumuler plus de 1 000 mg/kg de Cu, Cr, Ni ou Pb ou plus de 10 000 mg/kg de Mn ou Zn.
- (7) Agent chélatant ou chélateur : agent chimique naturel ou anthropique capable de séquestrer des cations : peut être un composé organique (EDTA...) ou inorganique (fluorures, sulfates...).

Revue de la littérature

Bourellier PH, Berthelin J. Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. 1998. Académie des sciences, Rapport n° 42, Tec & Doc Paris : 440 p.

Chojnacka K. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environ Int.* 2010 ; 36 : 299-307.

Glick BR. Using soil bacteria to facilitate phytoremediation. *Biotech Adv.* 2010 ; 28 : 367-374.

Kavamura VN, Esposito E. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals. *Biotech Adv.* 2010 ; 28 : 61-69.

Morais S, Delerue-Matos C. A perspective on LCA application in site remediation services : critical review of challenges. *J Hazard Mater.* 2010 ; 175 : 12-22.

Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation – critical review. *Sci Total Environ.* 2002 ; 289 : 97-121

Wu G, Kang H, Zhang X, et al. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils : issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *J Hazard mater.* 2010 ; 174 : 1-8.

Publications de référence

Andreazza R, Pieniz S, Wolf L et al. Characterization of copper bioreduction and biosorption by a highly copper resistant bacterium isolated from copper-contaminated vineyard soil. *Sci Total Environ.* 2010 ; 408 : 1501-1507.

Gandois L, Probst A, Dumat C. Modelling trace element extractability and solubility in French forest soils by using soil properties. *Eur J Soil Sci.* 2010 ; 61 : 271-286.

Han JG, Hong KK, KIM YW et al. Enhanced electrokinetic (E/K) remediation on copper contaminated soil by CFW (carbonized foods waste). *J Hazard Mater.* 2010 ; 177 : 530.

He CQ, Tan GE, Liang X et al. Effect of Zn-tolerant bacterial strains on growth and Zn accumulation in *Orychophragmus violaceus*. *Appl Soil Ecol.* 2010 ; 44 : 1-5.

Rashed MN. Monitoring of contaminated toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild plants at Southeast Egypt. *J Hazard Mater.* 2010 ; 178 : 739-746.

Udovic M, Lestan D. *Eisenia fetida* avoidance behavior as a tool for assessing the efficiency of remediation of Pb, Zn and Cd polluted soil. *Environ Pollut.* 2010 ; 158 : 2766-2772.

Wang JY, Huang XJ, Kao CM et al. Removal of heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remedial (UESR) technology. *J Hazard Mater.* 2006 ; 136 : 532-541.

Autres publications identifiées

Arwidsson Z, Elgh-Dalgren K, von Kronhelm T, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil washing residues with amino polycarboxylic acids. *J Hazard Mater.* 2010 ; 173 : 697-704.

Publication intéressante car utilisation de chélatants⁽²⁾ biodégradables pour l'extraction du Cu, Pb et Zn d'un sol contaminé, mais non applicable in situ.

Dermont G, Bergeron M, Richer-Lafleche M, et al. Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique. *Sci Total Environ.* 2010 ; 408 : 1199-1211.

Publication intéressante par son approche de traitement par flottation, mais non applicable in situ.

Groudev S, Spasova I, Nicolova M, et al. In situ bioremediation of contaminated soils in uranium deposits. Hydrometallurgy. 2010; 104: 518-523.

Publication très intéressante sur la microremédiation in situ de l'uranium et de 4 éléments traces (Cu, Zn, Cd, Pb), avec utilisation de la microfaune naturelle du site. La récupération des contaminants ne semble toutefois pas très aisée (mise en place de drains ou considération que les espèces migrant en profondeur sont stabilisées sous formes insolubles par l'activité des bactéries sulfato-réductrice).

Ma JW, Wang FY, Huang ZH et al. Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation combined with activated bamboo charcoal. J Hazard Mater. 2010; 176: 715-720.

Publication intéressante en raison de l'utilisation d'une technique de remédiation électrocinétique in situ, dont l'efficacité est améliorée par l'ajout de charbon activé de bambou, qui permet l'adsorption simultanée du cadmium et d'un micropolluant organique.

Suchkova N, Darakas E, Ganoulis J. Phytoremediation as a prospective method for rehabilitation of areas contaminated by long-term sewage sludge storage: a Ukrainian-Greek case study. Ecol Eng. 2010; 36: 373-378.

Publication présentant des essais de culture en pots, de différentes espèces végétales (hyperaccumulatrices ou non), afin de tester leur potentiel de remédiation sur un sol contaminé par des boues (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn...). Intéressant, mais peu innovant.

Zaier H, Ghnaya T, Ben Rejeb K, et al. Effects of EDTA on phytoextraction of heavy metals (Zn, Mn and Pb) from sludge-amended soil with Brassica napus. Bioresour Technol. 2010; 101: 3978-3983.

Publication présentant le potentiel de phytoremédiation d'une plante hyperaccumulatrice et l'effet positif d'ajouts de chélateur (EDTA) sur l'accumulation des métaux dans les parties aériennes. Résultats intéressants mais peu innovants, et la question de la toxicité de l'EDTA reste posée.

Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique

Metal contaminated soil, Bioremoval, Electrokinetic, Phytoremediation, Remediation.