

Mobilité et biodisponibilité des Éléments Trace Métalliques (ETM) du Sol : approches cinétiques

Période : septembre 2010 à février 2011

Nastaran MANOUCHEHRI et Alain BERMOND

AgroParisTech – Laboratoire de Chimie Analytique – Paris

Mots clés : Biodisponibilité, Cinétique de désorption, Échange Sol-solution-plante, Éléments Traces Métalliques, Fractionnement, Gradient de Diffusion en Couches Minces (DGT)

Suite à une Note d'Actualités Scientifiques récente parue dans le *Bulletin de veille scientifique* n° 13 sur la mobilité et biodisponibilité des Éléments Trace Métalliques (ETM) des sols, caractérisée par des méthodes physico-chimiques basées à l'équilibre, cette deuxième note traitera plus particulièrement des considérations cinétiques utilisées dans les études sur la mobilité et la biodisponibilité des ETM de sol. Dans les approches basées à l'équilibre, la mobilité du métal est estimée à partir des concentrations mesurées, à l'état d'équilibre, dans un extrait de sol. Dans certains cas, ces données représentent la biodisponibilité (par exemple la concentration accumulée dans les parties racinaires d'une plante). Cependant, ces approches ne considèrent pas la cinétique des échanges, alors que plusieurs scientifiques sont d'accord sur le fait que la cinétique des échanges sol-solution ou sol-plante peut être un facteur de mobilité et de biodisponibilité des ETM. C'est pourquoi, certains auteurs ont focalisé leur recherche sur les aspects cinétiques du transfert sol-solution ou sol-plante des ETM. Les méthodes physico-chimiques employées consistent à suivre, en fonction du temps, l'extraction d'un ETM dans un système sol-extractant pour ensuite modéliser la cinétique de désorption et déterminer les quantités labiles et les paramètres cinétiques associés. Une autre approche cinétique correspond à la mesure du flux de métal de la phase solide du sol vers une phase fixatrice mimant le rôle de la membrane cellulaire de l'organisme vivant exposé. Cette technique *in situ* (dite « gradient de diffusion en couches minces » (DGT ou Diffusive Gradient in Thin film), est de plus en plus utilisée dans les études de prédiction de biodisponibilité et d'évaluation de risque environnemental et sanitaire. L'état de l'art des approches cinétiques et plus particulièrement la technique DGT révèle la complémentarité et l'utilité des considérations cinétiques dans les études de prédiction du risque potentiel lié à la présence des ETM dans le sol. Cette note donne deux exemples récents des travaux de recherche sur cette thématique et met l'accent sur l'intérêt des considérations cinétiques.

Cinétique de désorption du phénanthrène et du plomb d'un sol anciennement contaminé

Fonseca B, Pazos M, Figueiredo H, Tavares T, Sanroman MA. Desorption kinetics of phenanthrene and lead from historically contaminated soil. *Chem Eng J*. 2011; 167: 84-90

Analyse

La cinétique des échanges sol-solution du sol

Le suivi en fonction du temps des concentrations en ETM d'un échantillon de sol est une approche rapide qui utilise un schéma d'extraction simple et un modèle mathématique décrivant la cinétique de désorption des ETM de la phase solide du sol. La méthode est basée sur la mesure de la concentration du métal extrait (sous l'action d'un agent chimique) en fonction du temps. L'ajustement des concentrations mesurées à un modèle mathématique permet de classer les fractions extraites en fonction de leur vitesse d'extraction ou leur labilité. Les paramètres cinétiques associés à ces fractions, comme les constantes de vitesse de désorption, sont ainsi estimés. Plusieurs scientifiques ont déjà étudié la faisabilité de cette approche et l'utilité des informations obtenues sur le comportement des ETM (ex : labilité) en termes de risque potentiel pour l'environnement

et de réhabilitation des sites contaminés.

Fonseca *et al.* (2011) ont étudié la cinétique de désorption du plomb (Pb) et du Phénanthrène (PHE) de la phase solide d'un sol anciennement contaminé. Ces deux contaminants se trouvent en abondance dans les matrices environnementales et sont prioritaires sur la liste des polluants métalliques et organiques de l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis. Les sols étudiés, provenant d'une zone industrielle d'Alger (Algérie), présentent des teneurs importantes en Pb (de l'ordre de 5 000 mg kg⁻¹) et sont pauvres en matière organique (MO).

La cinétique de désorption des deux contaminants a été étudiée par la mise en suspension de l'échantillon avec un agent chélatant⁽¹⁾ et/ou des agents de surface actifs non ioniques (surfactant)⁽²⁾. Le chélatant choisi pour extraire le Pb est l'EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique) qui est largement utilisé en science de sol pour augmenter la solubilité des ETM de sol. Les agents de surface actifs non ioniques T80 et B35 ont été choisis pour étudier la cinétique de désorption de PHE.

Le rapport de la masse d'échantillon sur le volume d'extractant (m/v) de 1:5 a été défini pour toutes les expériences. Ce rapport correspond en effet à une efficacité de désorption maximale. Les échantillons de sol étaient initialement contaminés en Pb alors

que le PHE a été ajouté de manière volontaire pour les besoins de l'expérience (en mélangeant une solution de PHE avec le sol pour atteindre une concentration de 500 mg/kg en PHE).

Les profils cinétiques de Pb et PHE sont caractérisés par une première étape de désorption rapide (les sites de moins forte énergie) suivie d'un palier, atteint après 8 h de réaction, associé à une diminution de la vitesse de désorption (la phase lente où la désorption est majoritairement contrôlée par la diffusion entre les particules).

Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire la désorption cinétique des deux contaminants : l'équation cinétique du second-ordre et le modèle empirique à deux constantes qui permettent tous les deux de calculer les constantes cinétiques de la désorption des contaminants de la phase solide du sol.

Les deux modèles expliquent de façon significative la cinétique de désorption du Pb et PHE. Les constantes cinétiques montrent une meilleure efficacité d'extraction simultanée de Pb et PHE en utilisant un mélange EDTA/T80. Par ailleurs, un rendement de 100 % a été observé lors de l'extraction du Pb par EDTA ou EDTA/B35 des échantillons seulement contaminés en Pb et ce rendement diminue à 50 % lors de l'extraction d'un sol co-contaminé (Pb+PHE). Ces résultats montrent qu'un mélange d'extractant (EDTA plus B35 dans cette étude) pourrait augmenter la solubilité des deux contaminants.

Commentaire

Cet article révèle l'utilité d'une approche cinétique pour optimiser le choix des extractants dans une procédure de dépollution des micropolluants métalliques et des contaminants organiques de sol. Les modèles cinétiques peuvent fournir des données quantitatives facilement exploitables (comme les constantes cinétiques dans ce travail) sur l'efficacité de différents agents chimiques lors des études d'intérêt économique de dépollution simultanée de plusieurs contaminants. Contrairement aux approches thermodynamiques, le suivi cinétique a le mérite de caractériser la désorption en fonction de différentes énergies de liaison et de révéler les phénomènes de diffusion limitant la disponibilité des ETM liés aux sites moins accessibles.

RHIZOtest : un test biologique basé sur la plante et les processus rhizosphériques pour évaluer la biodisponibilité de Cu

Bravin MN, Michaud AM, Larabi B, Hinsinger Ph. RHIZOtest: A plant-based biotest to account for rhizosphere processes when assessing copper bioavailability. *Environ Pollut.* 2010; 158: 3330-3337.

Analyse

Considérations cinétiques dans la prédiction de la biodisponibilité
Plusieurs études, cinétiques ou à l'équilibre, ont été réalisées en s'appuyant sur des méthodes physico-chimiques ou biologiques de détermination de la biodisponibilité des ETM du sol. Les approches chimiques sont souvent focalisées sur le sol ou la solution du sol. Dans les approches biologiques, le système sol-organisme vivant est mimé pour reproduire une partie de

l'organisme de façon *ex situ* et évaluer la capacité de ce modèle à prédire la biodisponibilité expérimentalement mesurée *in situ*.

Bravin et al. (2010) ont comparé la capacité de différentes méthodes *ex situ* - physico-chimiques (basées à l'équilibre ou cinétiques) et biologiques (test basé sur les processus de la rhizosphère de la plante) - à prédire la biodisponibilité *in situ* du Cu dans le blé dur cultivé en sols viticoles.

Estimation de la biodisponibilité in situ

Les concentrations totales en Cu ont été mesurées (digestion à l'acide nitrique) dans les parties racinaires de blé dur cultivé sur une série de 44 sols à usage anciennement viticoles, permettant ainsi la détermination de la biodisponibilité *in situ*. Les concentrations biodisponibles *in situ* sont significativement corrélées avec les teneurs totales en Cu dans le sol et aucune corrélation significative n'a été observée avec les valeurs de pH. La biodisponibilité *in situ* a ensuite été reliée aux estimations et mesures *ex situ* (les approches physico-chimiques et biologiques décrites dans les paragraphes suivants) pour évaluer la capacité de chaque approche à rendre compte de la biodisponibilité.

Mesure physico-chimique basée à l'équilibre (ex situ)

Le modèle d'activité de l'ion libre ou FIAM (Free Ion Model Activity) et le modèle de ligand biotique terrestre ou TBLM (Terrestrial Biotic Ligand Model) ont été utilisés pour estimer les quantités potentiellement biodisponibles à l'équilibre. Ces modèles mathématiques permettent en général de décrire le lien entre une réponse biologique (la croissance, le taux de mortalité...) et l'activité d'ions métalliques (par exemple les concentrations en ions libres dans la solution du sol mesurées dans cette étude par l'électrode sélective de Cu²⁺) ou les complexes formés entre le métal et les récepteurs biologiques (par exemple l'apoplasme racinaire⁽³⁾). Les biodisponibilités estimées par FIAM n'ont pas présenté de corrélations significatives avec celles mesurées dans les parties racinaires (la biodisponibilité *in situ*). Les auteurs considèrent que les prédictions théoriques de FIAM et TBLM sont liées à l'activité d'ions libres et donc au pH, alors que les concentrations biodisponibles *in situ* ne présentaient pas de lien significatif avec le pH. Les calculs de TBLM ont amélioré la prédiction de la biodisponibilité *in situ* car dans ce modèle les compétitions des ions H⁺ sont prises en compte. Cependant, ces deux modèles n'ont pas prédit la biodisponibilité du Cu dans une série de sols (calcaires et non-calcaires) présentant une large gamme de pH. Les auteurs estiment que les données d'entrée de ces modèles sont limitées au sol et ne correspondent pas à la spéciation du métal en milieu rhizosphérique. De plus, FIAM et TBLM sont basés à l'équilibre et ne considèrent pas la cinétique des échanges à l'interface sol-plante.

Approches physico-chimiques cinétiques (ex situ)

La technique DGT a été choisie pour estimer le flux de Cu de la phase solide du sol vers la plante. La sonde DGT, comme la racine de plante, absorbe des métaux à partir de la solution du sol et permet d'estimer la cinétique des échanges ainsi que la capacité du sol à réapprovisionner la solution du sol. Elle est couverte par une résine d'échange d'ions (Chelex-100) à haute affinité, pour permettre aux métaux de diffuser à travers un hydrogel et de former ensuite des complexes avec la résine. La sonde a été insérée à la surface humectée (70 à 100 % de la capacité de

rétenion en eau) des 44 sols étudiés pour une durée de 24 h. Les quantités en Cu retenues par la résine ont été mesurées et les concentrations disponibles à l'interface de DGT ont été calculées en termes de flux (FDGT). Le FDGT de Cu a été significativement corrélé avec les concentrations biodisponibles *in situ* en séparant, toutefois, les sols calcaires et non-calcaires.

Approche biologique cinétique (*ex situ*)

Test biologique basé sur la plante : ce test a permis, comme la technique DGT, de mesurer les concentrations biodisponibles de Cu en termes de flux (F_{RHIZ}) prenant en compte de façon explicite le facteur temps. Ce test est basé sur la séparation physique des parties racinaires et du sol pour reproduire un système rhizosphérique *ex situ* qui intègre l'ensemble des processus du système sol-plante (par exemple les modifications physico-chimiques induites en milieu rhizosphérique) impliqués dans la biodisponibilité. Le protocole est basé sur la culture de blé dur en conditions hydroponiques⁽⁴⁾ (contrôlées) pendant 3 semaines. Les plantes sont ensuite mises au contact (pendant 7 jours) des sols étudiés (une couche mince de 1,5 mm et équivalent de 3 g de sol) et tout le système est alimenté d'une solution nutritive.

F_{RHIZ} est majoritairement expliqué par les teneurs totales en Cu dans le sol et contrairement au FIAM, BLM et F_{DGT} , il n'est pas corrélé au pH. F_{RHIZ} ne prédit pas de façon significative la biodisponibilité *in situ*.

Comparaison des méthodologies *ex situ* pour estimer la biodisponibilité *in situ*

FDGT et FRHIZ présentent des valeurs du même ordre de grandeur du fait que ces deux techniques considèrent le rôle limitant de la cinétique de désorption du métal de la phase solide du sol. Toutefois la technique DGT ne prend pas en compte les modifications chimiques induites dans la rhizosphère comme l'alcalinisation (augmentation de 1,8 d'unité de pH dans les sols acides) ou l'exsudation des substances organiques capables de former des complexes avec le Cu et d'influencer sa disponibilité (modification de la concentration et des propriétés de la matière organique dissoute induite par la racine dans la rhizosphère) alors que le RHIZOtest prend en compte l'ensemble des phénomènes chimiques du milieu rhizosphérique.

La technique DGT offre cependant une meilleure prédiction de la biodisponibilité *in situ* de Cu à condition de séparer les sols acides et calcaires. Étant fondée sur le rôle limitant du sol dans le transfert sol-plante, la technique DGT, contrairement au TBLM, ne prend pas en compte la compétition des ions H^+ (et donc le pH) et les cations majeurs. Comparé à la technique DGT, le RHIZOtest prédit encore moins la biodisponibilité *in situ*.

Finalement, dans ce travail, aucun des indicateurs utilisés n'est représentatif de la biodisponibilité *in situ* montrant la complexité de la prédiction de la biodisponibilité du métal pour les plantes cultivées.

Commentaire

Ce travail étudie de façon analytique les approches physico-chimiques (couramment utilisées) basées sur la mesure des fractions labiles des ETM dans les sols et un essai biologique basé sur les processus rhizosphériques, montrant plus particulièrement

l'intérêt des considérations cinétiques. Les résultats montrent la limite majeure des approches physico-chimiques basées à l'équilibre ; c'est-à-dire le manque de considération des aspects cinétiques d'un système environnemental dynamique comme celui de sol-plante. Cependant, la pertinence d'une approche cinétique physico-chimique (comme la technique DGT dans ce travail) à prédire la biodisponibilité semble sol-, métal-, et cible-dépendant. Le test biologique basé sur la plante et les phénomènes liés à la dynamique des parties racinaires se révèle un meilleur indicateur de la biodisponibilité. Néanmoins, ce dernier doit être validé pour de larges gammes de cultures et de sols de propriétés physico-chimiques variées.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Comme il a été évoqué lors de la dernière note dans le BVS n° 13, les approches de spéciation des ETM à l'équilibre sont des méthodes purement physico-chimiques qui mesurent des concentrations dites labiles ou potentiellement disponibles. Ces approches, couramment utilisées dans la littérature scientifique, ne rendent pas compte de la dynamique des systèmes environnementaux. Dans ce contexte, certains auteurs mettent l'accent sur le rôle des considérations cinétiques dans les études concernant la mobilité des ETM (ex : études relatives aux procédures de réhabilitation ou approches prédictives de la biodisponibilité).

En ce qui concerne les procédures de réhabilitation des sites contaminés, les méthodes physico-chimiques basées sur la cinétique des échanges à l'interface sol-eau peuvent fournir des informations utiles sur la labilité relative des ETM et donc apporter des éléments de réponse pour le choix des conditions opératoires de la procédure de réhabilitation.

Par ailleurs, en termes de prédiction de la biodisponibilité, la question principale est d'identifier le phénomène dominant le transfert sol-plante. Il faut dans un premier temps savoir si ce transfert est contrôlé par les équilibres chimiques ou bien par la cinétique des échanges (cinétique de désorption du métal de la phase solide ou cinétique de la dissociation des complexes dans la solution du sol, qui peuvent potentiellement contrôler la concentration disponible à l'interface de la surface racinaire). La technique DGT et d'autres méthodes physico-chimiques (comme des extractions chimiques) fondées sur la cinétique des échanges peuvent fournir des informations utiles (paramètres cinétiques et concentrations labiles) sur les phénomènes cinétiques limitant le transfert sol-plante. Cependant, elles sont entièrement basées sur la spéciation des ETM dans le sol et la solution du sol et ne prennent pas en compte le rôle des phénomènes rhizosphériques sur la disponibilité du métal à l'interface de la membrane racinaire. C'est pourquoi les approches biologiques, qui

sont en cours de développement et de normalisation pour une large gamme de culture et de types de sol, peuvent représenter dans certains cas un meilleur indicateur de la biodisponibilité *in situ*. Cependant, les approches physico-chimiques, cinétique et équilibre, sont complémentaires des approches biologiques et leurs versions modifiées (considération de certains facteurs physico-chimiques *in situ*) pourraient à terme apporter des éléments de réponse à la prédiction de la biodisponibilité des ETM et donc à l'évaluation du risque environnemental et alimentaire.

Finalement, parce que le système sol-plante est un milieu très complexe, il n'existe pas d'approche généralisable et applicable à tous types de situations. L'opérationnalité d'un outil de prédiction de la biodisponibilité met en jeu un ensemble de processus y compris les phénomènes d'adsorption et de désorption du système sol-solution du sol, la cinétique des échanges, la physiologie de l'organisme exposé et les modifications induites par ce dernier.

Lexique

- (1) Agent chélatant : composé organique ayant la propriété de former un complexe (ou chélate) avec des ions métalliques bivalents ou trivalents où l'ion métallique est lié aux atomes voisins (des groupes fonctionnels du chélatant) formant une structure annulaire.
- (2) Agent de surface actif (surfactant) ou tensioactif : un agent tensioactif est un composé présentant deux parties de polarité différente. La structure amphiphile (lipophile et hydrophile) de ces molécules leur permet de modifier la tension superficielle entre deux surfaces de polarité différente (par exemple eau/air ou eau/huile).
- (3) Apoplasme racinaire : c'est l'ensemble des parois cellulaires pecto-cellulosiques d'un végétal. La notion d'apoplasme ajoute à cet ensemble de parois le fait qu'elles se trouvent en continuité absolue les unes avec les autres.
- (4) Hydroponie : culture de plante hors sol (hydro : eau et ponos : déposer).

Publications de référence

Bravin MN, Le Merrer B, Denaix L et al. Copper uptake kinetics in hydroponically-grown durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) as compared with soil's ability to supply copper. *Plant Soil*. 2010 ; 331: 91-104.

Conesa HM, Schulin R, Nowak B. Suitability of using diffusive gradient in thin films (DGT) to study metal bioavailability in mine tailings: possibilities and constraints. *Environ Sci Pollut Res*. 2010 ; 17: 657-664.

Davison W, Zhang H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*. 1994 ; 367: 546-548.

Fangueiro D, Bermond A, Santos E et al. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choice of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*. 2005 ; 66: 844-857.

Guala SD, Vega FA, Covelo EF. The dynamics of heavy metals in plant-soil interactions. *Ecol Model*. 2010 ; 221: 1148-1152.

Labanowski J, Monna F, Bermond A et al. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu and Cd in a metal contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environ Pollut*. 2007 ; 149: 59-69.

Manouchehri N, Besançon S, Bermond A. Kinetic characterizing of soil trace metal availability using Soil/EDTA/Chelex mixture. *Chemosphere*. 2011 ; doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.010.

Manouchehri N, Besançon S, Bermond A. The interest of kinetic considerations in soil heavy metal mobilization assessment: An overview. *Bulletin of Environmental Chemistry Group of Royal Society*. ISSN 1758-6224 (Print) 2040-1469 (Online). www.rsc.org/ecg.

Oporto C, Smolders E, Degryse F et al. DGT-measured fluxes explain chloride-enhanced cadmium uptake by plants at low but not at high Cd supply. *Plant Soil*. 2009 ; 318: 127-135.

Santos S, Costa CAE, Duarte AC et al. Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study of metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere*. 2010 ; 78: 389-396.

Song QJ, Greenway GM. A study of elemental leachability and retention capacity of compost. *J Environ Monit*. 2004 ; 6 : 31-37.

Wasay SA, Barrington SF, Tokunagal S et al. Kinetics of heavy metal desorption from three soils using citric acid, tartaric acid, and EDTA. *J Environ Eng Sci*. 2007 ; 6: 611-622.

Revue de la littérature

Manouchehri N, Bermond A. EDTA in soil science: A review of its application in soil trace metal investigations. *Terr Aquatic Environ Toxicol*. 2009 ; 3 : 1-15.

Zhang H, Young SD. Characterizing the availability of metals in contaminated soils. II. The soil solution. *Soil Use Manage*. 2006 ; 21: 459-467.

Autres publications identifiées

McGrath SP, Mico C, Zhao FJ et al. Predicting molybdenum toxicity to higher plant: Estimation of toxicity threshold values. *Environ Pollut*. 2010 ; 158: 3085-3094.

Article comparant la biodisponibilité in situ avec les fractions extraites par CaCl₂ et les flux DGT. Il met l'accent sur l'influence des caractéristiques physico-chimiques des sols sur la toxicité et non les aspects cinétiques, sujet de cette note.

Osterlund H, Chlot S, Faarinen M et al. Simultaneous measurements of As, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin film (DGT) device. *Anal Chim Acta*. 2010 ; 682:

59-65.

Cet article traite l'utilisation de la technique DGT pour mesurer la labilité du métal dans les échantillons en milieu aquatique et non dans les sols, sujet de cette note.

Meighan MM, Taressa F, Karey E et al. The impact of EDTA on the rate of accumulation and root/shoot partitioning of cadmium in mature dwarf sunflowers. *Chemosphere*. 2011; doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.035.

Cet article étudie l'effet d'un chélatant (EDTA) sur la vitesse des échanges entre différentes parties d'une plante et ne traite pas la cinétique à l'interface de sol/solution du système sol/plante, sujet de cette note.

Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique

Bioavailability or phytoavailability, DGT, Heavy metal, Kinetic of desorption, Kinetic Modeling, Soil – Root or plant-soil interface.