

# Avancées technologiques dans le traitement des sols contaminés par de l'arsenic

Période : mars 2011 à août 2011

Arnaud GAUTHIER

Université Lille 1 – Laboratoire Génie-Civil et géoEnvironnement – Villeneuve-d'Ascq

Mots clés : Arsenic, Biodisponibilité, Décontamination, Mobilité, Phytoremédiation, Spéciation

L'arsenic (As) est un élément trace métallique naturellement présent dans la croûte terrestre, les sols ainsi que les eaux souterraines. À des concentrations trop importantes, il peut entraîner des risques pour la santé humaine.

Les conséquences liées à une exposition, à plus ou moins long terme, aux formes inorganiques de l'arsenic sont extrêmement importantes. Cet élément est en effet reconnu comme étant un agent carcinogène pour l'Homme. À des doses relativement faibles, et en fonction des modes d'exposition, il peut causer des lésions aux tissus humains. L'évaluation des risques associés requiert donc une estimation de la quantité d'arsenic à laquelle l'être humain peut être exposé, ainsi que du mode de contamination. La première voie d'exposition de l'arsenic présent dans les sols est l'ingestion accidentelle, qui est notamment extrêmement fréquente chez un très jeune public. Ingré par la bouche, l'arsenic cause généralement une irritation des voies digestives, occasionnant des douleurs, des nausées, des vomissements et des diarrhées. Cette ingestion est également la cause d'un fonctionnement anormal du cœur, d'une dégradation des vaisseaux sanguins, des lésions au foie ou aux reins, ainsi que d'une perturbation du système nerveux occasionnant une sensation de picotement aux pieds et aux mains. Ainsi, une consommation régulière d'eaux avec une concentration supérieure à 300 µg L<sup>-1</sup> d'arsenic pourra entraîner des maladies cardiovasculaires ainsi que des dysfonctionnements rénaux (Meliker *et al.*, 2007). L'effet le plus caractéristique d'une absorption d'arsenic inorganique par la bouche réside cependant dans une manifestation cutanée se traduisant notamment par l'apparition de tâches sur la paume des mains ainsi que sur la plante des pieds.

Outre sa concentration dans un compartiment (eau, sol, etc.), la toxicité de l'arsenic dépendra également de sa spéciation dans l'environnement, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle il est présent. Il peut être en effet présent sous des formes inorganiques telles que l'arsénite As(III), l'arséniate As(V) ou sous des formes organiques telles que le monométhylarsenic (MMA) et le diméthylarsenic (DMA). Ces composés méthylés de l'arsenic se retrouvent principalement dans les sols. Ils résultent essentiellement d'une réaction entre les micro-organismes présents dans le sol et l'arsenic inorganique. Ces formes organiques présentent la toxicité la plus faible, tandis que les formes inorganiques sont très toxiques. En outre, l'arsénite est plus toxique que l'arséniate, l'arséniate étant thermodynamiquement plus stable, moins toxique, moins soluble et moins mobile que l'As(III).

De nombreuses techniques de traitements des sols contaminées par l'arsenic existent. La phytoréhabilitation semble être une piste de recherche à privilégier dans le cas d'une réhabilitation de tels sites contaminés. Des expérimentations sont ainsi en cours aux USA et en Angleterre à l'aide de plantes naturellement hyperaccumulatrices d'arsenic ou bien de plantes génétiquement modifiées pour accumuler l'arsenic.

## Traitement de l'arsenic par des latérites australiennes

Jahan N, Guan H, Bestland EA. Arsenic remediation by Australian laterites. *Environ Earth Sci.* 2011; 64: 247-253

### Résumé

Afin de tester de nouveaux substrats à mettre en œuvre dans les techniques de dépollution, des expériences ont été menées sur des latérites<sup>(1)</sup> provenant d'Australie. Ces sols, majoritairement constitués d'oxydes d'aluminium et de fer présentent d'importantes surfaces spécifiques, paramètres essentiels dans les mécanismes de sorption, et peuvent ainsi jouer un rôle de sorbant très efficace. En outre, la présence de rutile<sup>(2)</sup> a pour effet de modifier la spéciation du contaminant

par une conversion As(III) en As(V). Trois substrats présentant des proportions différentes en minéraux (principalement quartz, rutile et gibbsite) ont été testés pour une même concentration initiale de 50 mg L<sup>-1</sup> d'arsenic (III). Pour chacun des essais, deux concentrations initiales en latérites (200 et 1000 g L<sup>-1</sup>) ont également été étudiées. Les tests ont été réalisés en condition statique, sans renouvellement de solution durant 24 heures. Les résultats obtenus montrent de très fortes rétentions de l'arsenic qui varient en fonction de la teneur en latérite de la solution initiale (entre 87 % pour les essais réalisés avec des concentrations en latérites de 200 g L<sup>-1</sup> et 97 % dans le cas de concentrations à 1000 g L<sup>-1</sup>). Le pH de la solution initiale n'a pas d'effet notable sur la rétention. En effet, dans une gamme de valeurs de 4,7 à 10, les taux d'arsenic adsorbé sont sensiblement identiques.

### Commentaire

L'approche mise en avant dans le cadre de cette étude s'inscrit dans une logique de développement durable avec l'utilisation de substrats naturels. On peut en outre aisément concevoir qu'un tel amendement serait d'un coût moindre par rapport aux techniques physico-chimiques couramment employées. Cependant aucune donnée n'est présente au sein de ce travail sur les mécanismes propres d'adsorption mis en jeu. Les essais ont en outre été réalisés avec des concentrations initiales en As(III) extrêmement importante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) qui ne sont pas représentatives des concentrations couramment mesurées dans les eaux. Dans ces conditions, il devient également délicat d'avoir du recul quant à une éventuelle réversibilité du processus. Même si cette méthode semble prometteuse et porteuse d'espoir en matière de réduction des risques liés à la présence d'un tel contaminant dans le sol, le développement d'une telle technique ainsi que sa pérennité n'est pas assuré.

### Mobilité et phytodisponibilité de l'arsenic dans une région minière abandonnée

Otones V, Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sanchez A, Santa Regina I, Murciego A. Mobility and phytoavailability of arsenic in an abandoned mining area. *Geoderma*. 2011; 166: 153-161.

### Résumé

Afin de mieux estimer les risques environnementaux, mais également de pouvoir proposer de nouvelles techniques de traitement des sols contaminés, la mobilité ainsi que la phytodisponibilité<sup>(3)</sup> de l'arsenic ont été étudiées dans une zone minière située en Espagne. Il s'agit d'une ancienne mine de tungstène et d'étain située à 18 km au sud de Salamanque. Les stériles issus de l'exploitation minière ont été déposés à proximité du site minier. Cette décharge est composée de schistes, mais aussi de nombreux minéraux riches en métaux et notamment de l'arsenopyrite ( $\text{FeAsO}_4$ ) et des produits d'altération de ce minéral qui ont pu impacter les sols environnants. Une caractérisation physico-chimique des sols a été réalisée, afin de connaître la nature du substrat et les teneurs en contaminant. La minéralogie a ainsi été étudiée notamment par Diffraction des Rayons X, de même que les proportions d'oxydes de fer et d'aluminium cristallisés ou amorphes. Par ailleurs, la nature du sol (argileux, sableux, limoneux) a été également identifiée pour chacun des échantillons. Parallèlement, des prélèvements ont été réalisés sur des espèces végétales (10 plantes herbacées et 3 essences d'arbre) dans le but de suivre l'impact d'une contamination des sols en arsenic sur la flore, et la distribution de ce polluant dans ces espèces végétales. Cet échantillonnage a été réalisé pour chacune des espèces considérées à des distances variables par rapport au site de dépôt (entre 0 et 100 m). Une fois recueillis, les échantillons ont été triés (afin notamment de séparer les racines des parties aériennes) puis lavés et séchés avant d'être réduits en poudre et analysés. Les résultats obtenus mettent en évidence une rapide diminution des concentrations en arsenic dans le sol, à mesure que l'on s'éloigne de la source de pollution.

Ainsi, les mesures réalisées dans les dix premiers centimètres de sol montrent des concentrations en As de  $1900 \text{ mg kg}^{-1}$  au droit du site, concentrations qui diminuent rapidement par la suite ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$  à une distance de 50 m). Par ailleurs la distribution verticale de ce contaminant est extrêmement variable, on assiste ainsi à une forte diminution des concentrations en arsenic total<sup>(4)</sup> et mobile<sup>(5)</sup> en dessous des 20 premiers centimètres. Cette diminution est d'autant plus marquante que le prélèvement a été effectué proche du site de dépôt. Ainsi à une distance de 10 m, les concentrations diminuent de  $2250 \text{ mg kg}^{-1}$  pour une profondeur de 10 cm, à  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  à 20 cm de profondeur. Ces concentrations en fonction du profil diminuent ensuite de manière plus faible pour atteindre des concentrations en As de  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  à 60 cm de profondeur. Les dosages réalisés dans les plantes montrent une concentration plus importante de l'arsenic dans les racines par rapport aux parties aériennes (facteur de translocation<sup>(6)</sup> inférieur à 1). Ainsi, dans le cas d'*Agrostis castellana*, les concentrations dans les racines ou dans les parties aériennes sont respectivement de 230 et  $13,2 \text{ mg kg}^{-1}$  au droit du site et de 15 et  $2,55 \text{ mg kg}^{-1}$  d'As à une distance de 75 m. Seules les analyses réalisées sur trois espèces au droit du site (*Centaurea paniculata*, *Onopordum acanthium* et *Senecio jacobea*) mettent en évidence un comportement différent avec un facteur de translocation légèrement supérieur à 1, traduisant une concentration en arsenic plus importante dans les parties aériennes pour ces trois plantes. Cependant, les analyses réalisées sur ces mêmes espèces à des distances croissantes du site ne confirment pas cette tendance, et l'on retrouve des concentrations en arsenic dans les racines supérieures à celles mesurées dans les parties aériennes.

### Commentaire

Les travaux menés dans le cadre de cette étude sont extrêmement complets; celle-ci s'est en effet focalisée à la fois sur le sol et sur les végétaux. La caractérisation extrêmement fine du sol (chimie totale et minéralogie) a également été associée à des tests d'extraction séquentielle<sup>(7)</sup> afin d'approcher la spéciation de l'arsenic au travers de ces phases porteuses<sup>(8)</sup>. Il en ressort notamment une fraction labile<sup>(9)</sup> quasi-inexistante. Ceci permet sans doute d'expliquer les teneurs relativement faibles mesurées dans les plantes. Cependant il est délicat de faire un lien direct entre ces deux paramètres dans la mesure où peu d'informations sont disponibles sur la géolocalisation exacte des prélèvements. Ceci aurait sans doute permis de mettre en évidence des éventuelles corrélations. En effet, du fait de la grande variabilité des paramètres physico-chimiques des sols et des teneurs en As, il aurait pu être pertinent lors des prélèvements des plantes, d'effectuer systématiquement un dosage de l'arsenic dans le sol prélevé en même temps, afin de suivre plus finement l'évolution de ce métal au contact des espèces végétales. *In fine*, selon les résultats de cette étude, les auteurs préconisent l'usage de plantes à rhizomes pour fixer l'arsenic du sol, ainsi que le remplacement d'espèces telles que *Rumex Acetosella* L. pour limiter le risque environnemental.

## Phytofiltration de l'arsenic présent dans des eaux contaminées par *Hydrilla verticillata*

Srivastava S, Shrivastava M, Suprasanna P, D'Souza SF. Phytofiltration of arsenic from simulated contaminated water using *Hydrilla verticillata* in field conditions. *Ecol Eng.* 2011; 37: 1937-1941.

### Résumé

Les travaux menés dans le cadre de cette étude ont eu pour objectif de déterminer les capacités d'une plante aquatique *Hydrilla verticillata* à absorber de l'arsenic à partir d'une solution modèle contenant 1,5 mg L<sup>-1</sup> d'arsenic. La composition chimique de cette solution de synthèse a été retenue afin de reproduire le chimisme des eaux présentes au Bangladesh ainsi qu'au Bengale. Les tests ont été conduits en introduisant 100 g de plantes dans des cellules contenant 8 litres de solution et sur des durées de 15 à 45 jours. Chaque expérience a été dupliquée 9 fois afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats. Pour chacune des échéances (15-30 et 45 jours), des prélèvements ont permis de suivre l'évolution des concentrations en arsenic dans la plante, ainsi que dans la solution nutritive. Au terme de la dernière échéance, les teneurs en arsenic ont été de 8546 µg dans la plante et de 3227 µg dans la solution (pour une concentration initiale de 11796 µg). En outre, bien que cette solution contienne également d'autres métaux en solution, les auteurs n'ont pas mis en évidence d'effet de compétition sur l'accumulation de l'arsenic dans la plante. Des mesures réalisées conjointement et portant sur les teneurs en thiol, cystéine et glutathion ont permis de mettre en évidence qu'aucun effet toxique de l'arsenic n'était détecté sur la croissance de cette plante.

### Commentaire

Cette étude présente un caractère original et novateur en apportant un éclairage nouveau sur la phytoremédiation<sup>(10)</sup>. En effet la plupart des études précédentes s'intéressaient à des plantes terrestres, en culture hydroponique<sup>(11)</sup> ou en pleine terre. La plante étudiée ici est aquatique et permet donc de travailler en conditions réelles sur l'épuration des eaux. En outre, la croissance extrêmement rapide de cette espèce végétale (environ 1 mètre par jour), fait d'elle une excellente candidate pour des essais de phytoremédiation. Cependant les durées prises en compte dans le cadre de cette étude (45 jours) ne permettent pas de suivre le développement intégral de la plante. En outre, il aurait pu être pertinent de choisir plusieurs concentrations initiales en arsenic afin de mettre en évidence une concentration optimum pour la plante ou bien l'apparition d'effets toxiques pour des concentrations plus élevées.

### CONCLUSION GÉNÉRALE

À côté des techniques lourdes de traitements des sols contaminés par l'arsenic (lavage des sols, solidification, confinement...) commencent à apparaître des méthodes plus douces faisant appel à des plantes ou des adsorbants naturels. Une épuration des eaux contaminées au moyen de sorbants naturels tels que les minéraux est possible et déjà mis en œuvre dans certaines situations. L'utilisation de plantes aquatiques semble être une piste extrêmement prometteuse pour épurer des eaux polluées par ce métal. Les études ont ainsi pu mettre en évidence des taux d'épuration extrêmement élevés (plus de 80 %). Cependant cela requiert des temps de contact assez longs (45 jours) et pour l'instant ces études ont été réalisées avec des solutions faiblement contaminées. La phytostabilisation de sites fortement impactés s'avère également intéressante. Ainsi plutôt que de traiter des volumes extrêmement importants de sols pollués pourrait-il être pertinent de procéder à une encapsulation biologique en plantant au droit de ces sites des espèces possédant de fortes affinités pour ce métal. De tels développements même s'ils n'en sont encore qu'aux stades expérimentaux ou pilotes devraient permettre dans l'avenir de traiter les sols et les eaux contaminés par ce métal de manière plus respectueuse et surtout moins coûteuse, limitant ainsi les risques pour les populations voisines des sites et friches industrielles. À plus long terme, la spéciation de l'arsenic et sa biodisponibilité devraient être prises en compte dans les textes normatifs et réglementaires. En effet, au-delà d'une simple limite de concentration admissible dans les eaux par exemple, il pourrait être pertinent de prendre en compte les différentes formes sous lesquelles l'arsenic peut être présent, ainsi que l'accessibilité de chacune de ses formes.

### Lexique

- (1) Latérite: sol de couleur rouge, riche en oxydes de fer, provenant de l'altération de roches en milieu tropical.
- (2) Rutile: espèce minérale composée de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).
- (3) Phytodisponibilité: capacité d'un élément trace, à passer dans un compartiment du sol dans lequel il sera directement assimilable par une plante.
- (4) Arsenic total: il s'agit de la concentration globale en arsenic dans le sol, mesurée par dissolution complète du sol et analyse de la solution finale.
- (5) Arsenic mobile: ce terme définit la partie facilement accessible par les plantes de l'arsenic. Il est mesuré après réaction du sol par une solution extractante de (NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub>.

- (6) Facteur de translocation : paramètre permettant de vérifier si le stockage des métaux s'effectue préférentiellement dans les parties aériennes (FT>1) ou dans les racines (FT<1).
- (7) Extraction séquentielle : spéciation par localisation des métaux dans les compartiments du sol susceptibles de les fixer (carbonates, oxyhydroxydes de fer, matière organique...).
- (8) Phases porteuses : espèces minérales ou organiques présentes dans un sol et auxquels le métal peut être associé.
- (9) Fraction labile : quantité de métal contenu dans le sol et facilement disponible au seul contact de l'eau.
- (10) Phytoremédiation : technique de dépollution des sols ou des eaux à partir d'espèces végétales.
- (11) Hydroponique : culture pratiquée en l'absence de terre ou de support minéral, uniquement à base de solutions nutritives.

### Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique

Arsenic, Mobility, Phytoavailability, Phytoremediation, Remediation, Soil, Speciation

### Publications de référence

**Meliker JR, Wahl RL, Cameron LL et al.** Arsenic in drinking water and cerebrovascular disease, diabetes mellitus, and kidney disease in Michigan : a standardized mortality and ratio analysis. *Environ Health.* 2007; 6 : 4.

### Revue de la littérature

**Hashim MA, Mukhopadhyay S, Sahu JN et al.** Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *J Environ Manage.* 2011; 92 : 2355-2388.

### Autres publications identifiées

**Meunier L, Koch I, Reimer LJ.** Effects of dissolution kinetics on bioaccessible arsenic from tailings and soils. *Chemosphere.* 2011; 84 : 1378-1385.

*Ce travail porte essentiellement sur des aspects cinétiques de la fraction biodisponible de l'arsenic dans des conditions recréant celle de l'estomac ainsi que de l'intestin en termes de pH (respectivement 1,8 et 7).*

**Mazumder DG, Dasgupta UB.** Chronic arsenic toxicity: Studies in West Bengal, India. *Kaohsiung J Med Sci.* 2011; 27 : 360-370.

*Il s'agit d'une étude extrêmement complète réalisée dans une région à l'est de l'Inde et dans laquelle des corrélations ont été faites entre différents cancers et les teneurs en arsenic.*

**Batista BL, Souza JMO, De Souza SS et al.** Speciation of arsenic rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. *J Hazard Mater.* 2011; 191 : 342-348.

*L'objectif de cette étude porte sur la détermination des concentrations en arsenic dans le riz. Au-delà de la simple mesure, ce travail aborde également la spéciation du métal dans cet aliment, paramètre extrêmement important notamment en ce qui concerne la biodisponibilité.*