



SNOWMAN NETWORK
Knowledge for sustainable soils



LES COMPOSÉS AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (CAP) POLAIRES

DÉGRADATION – FORMATION – MOBILISATION

Pierre FAURE, Catherine LORGEUX, Marine BOULANGE,
Sitraka ANDRIATSIHOARANA, Salma OUALI, Aurélie CEBRON,
Alain SAADA, Stefan COLOMBANO.

geo
Ressources



FIN DES ACTIVITES INDUSTRIELLES BASEES SUR LE CHARBON (COKERIE, USINE A GAZ...)

- Importantes surfaces contaminées (1 400 000 sites contaminés HAP dans l'Europe des 15)
- Polluants organiques persistants (Composés Aromatiques Polycycliques - CAP)



Cokerie de Homécourt dans les années 60



Usine à gaz de Rennes dans les années 50



INTRODUCTION



FIN DES ACTIVITES INDUSTRIELLES BASEES SUR LE CHARBON (COKERIE, USINE A GAZ...)

- Importantes surfaces contaminées (1 400 000 sites contaminés HAP dans l'Europe des 15)
- Polluants organiques persistants (Composés Aromatiques Polycycliques - CAP)



GESTION ET/OU REMEDIATION

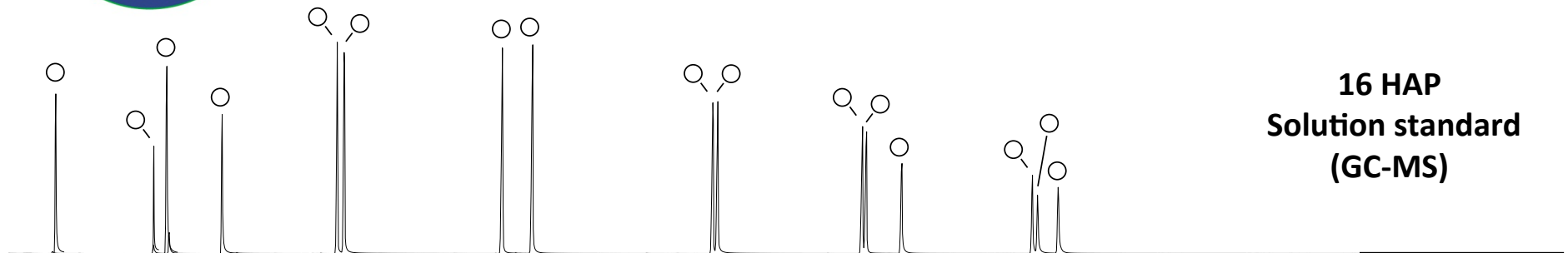
- Stockage (déchets ultimes)
- Confinement (*in situ* ou sur site)
- Traitements physiques (désorption thermique)
- Traitements biologiques
- Traitements chimiques (ISCO)



Diagnostic avant ou après traitement basé sur 16 HAP !!

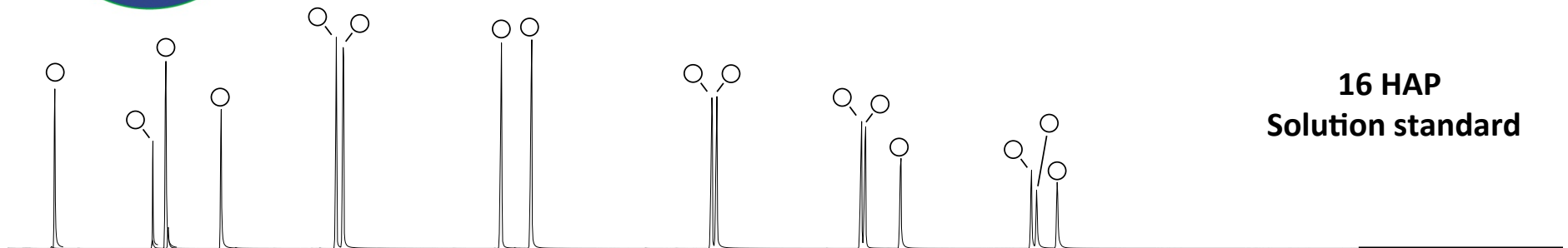


DIVERSITE DES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

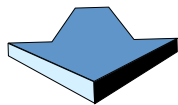




DIVERSITE DES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES



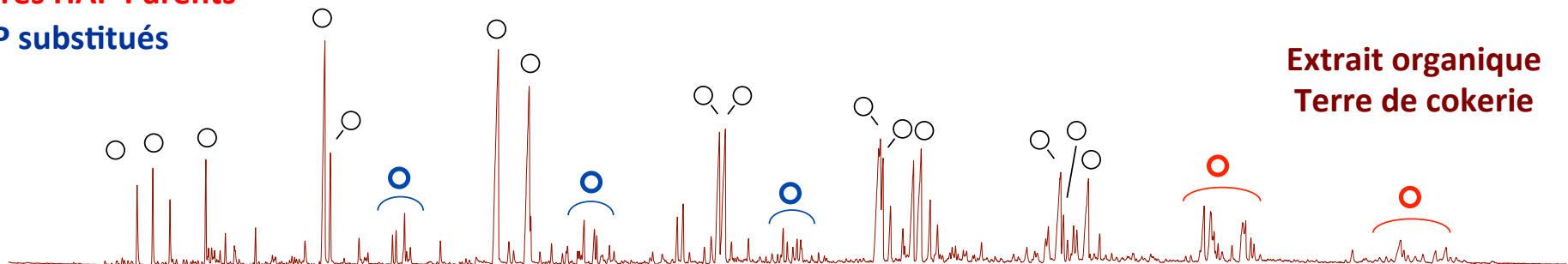
16 HAP
Solution standard



Dans la réalité

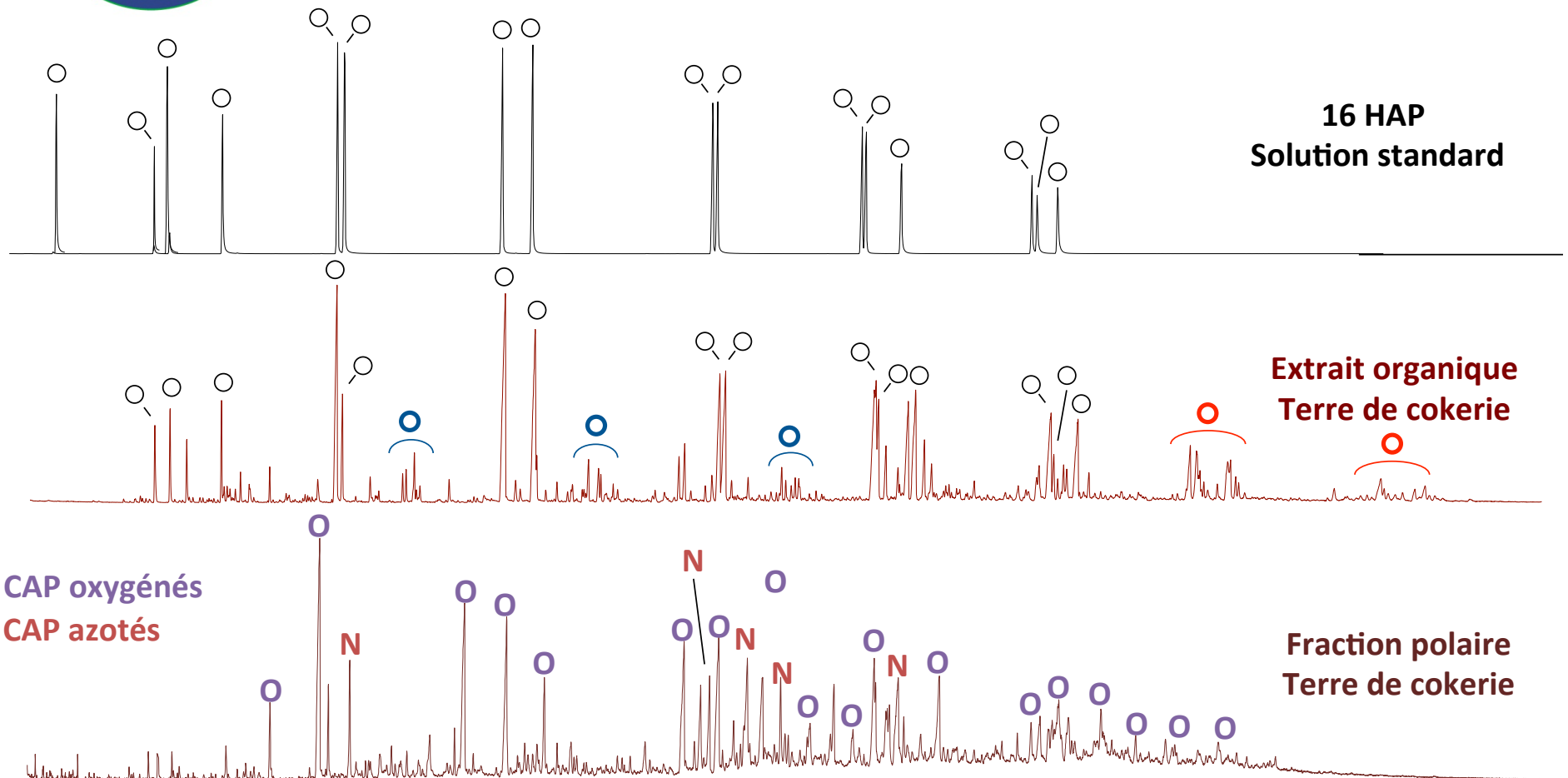
○ Autres HAP Parents

○ HAP substitués



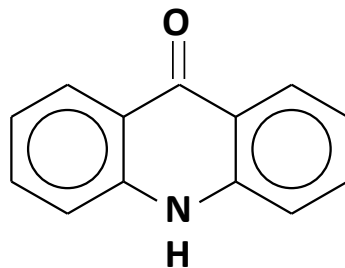
Extrait organique
Terre de cokerie

DIVERSITE DES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

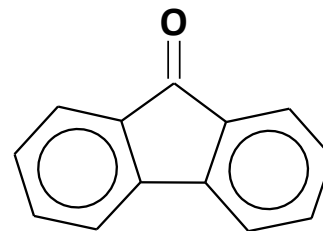


Composés aromatiques polycycliques polaires

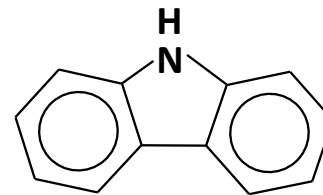
- CAP Oxygénés
- CAP Azotés
- CAP Soufrés



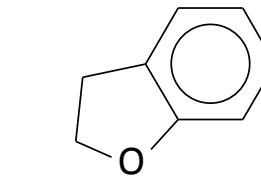
Acridinone



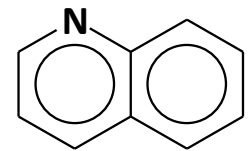
Fluorénone



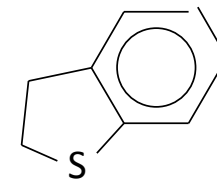
Carbazole



Benzofuran



Quinoléine



Benzothiophène

Propriétés des CAP polaires

- Présence de l'hétéroatome favorise la solubilité (donc plus mobile)
- Toxicité peut être égale voire plus forte que HAP
- Peuvent être initialement présents mais également produits (métabolites)



PROJET PACMAN



Coordinateur
Staffan Lundstedt
(Umea, Suède)

Objectifs

- Faire un inventaire des sites contaminés par les CAP Polaires et éventuellement relier à l'activité industrielle
- Evaluer l'impact de traitements de remédiation sur les CAP Polaires
 - Dégradabilité
 - Formation au cours du traitement (métabolites)
- Suivre le transfert potentiel de ces CAP polaires dans l'eau
- Réaliser une synthèse des connaissances sur l'ecotox des CAP polaires



OBJECTIFS



I – REMEDIATION CHIMIQUE

- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)
- Fenton like (H_2O_2 + Magnetite)
- Permanganate de Potassium ($KMnO_4$)



II – REMEDIATION BIOLOGIQUE

- Micro-organismes indigènes



III – EXPERIENCES DE LESSIVAGE

- Terres initiales
- Terres traitées



CIBLES : TERRES TYPIQUES CONTAMINEES PAR LES CAP

- Terre de Cokerie
- Terre d'Usine à Gaz
- Terre d'un site de traitement du bois (Creosote)



*Usine à gaz
Années cinquantes*



*Cokerie
Années soixantes*






*Site de traitement de bois
Actuellement*



METHODOLOGIE



CARACTERISTIQUES INITIALES DES TERRES

	TOC %	MOE mg/g de terre	Σ16 HAP μg/g de terre	Σ16 CAP (N et O) μg/g de terre
<i>Terre de Cokerie</i>				
	6,5	10,3	1146,0	113,6
<i>Terre Usine à Gaz</i>				
	3	11,5	1780,9	171,8
<i>Terre traitement bois</i>				
	15,9	81,5	23 151,6	2 432,3



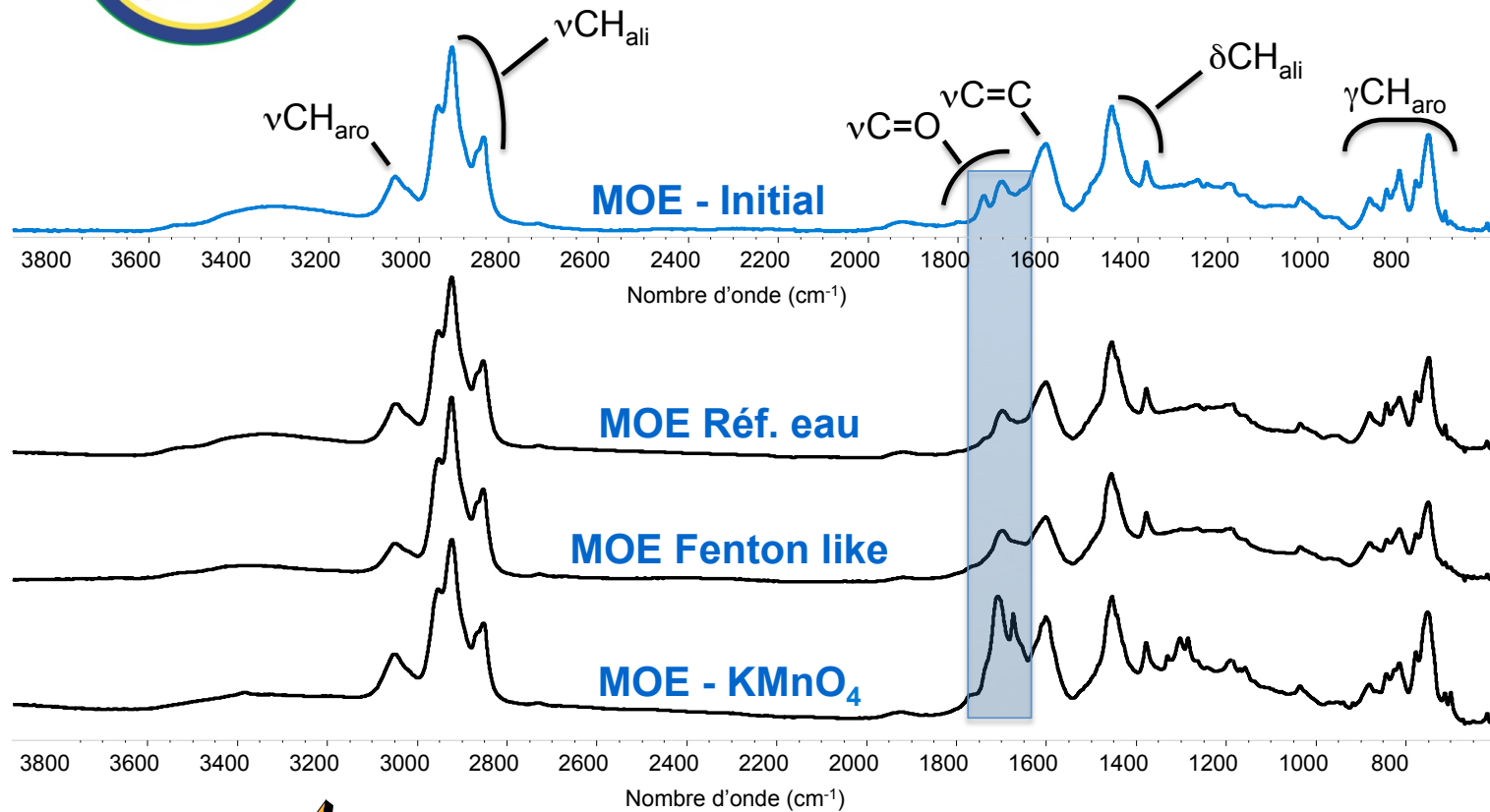
REMEDIATION

REMEDIATION CHIMIQUE

OXYDATION

RESULTATS – IMPACT DES TRAITEMENTS SUR LES CAP

ANALYSE QUALITATIVE (μ IRTF)



Usine à gaz

Traitement
1 semaine

Eau et Fenton : Dégradation / Dissolution de CAP – O
 KMnO_4 : Apparition de produits oxygénés

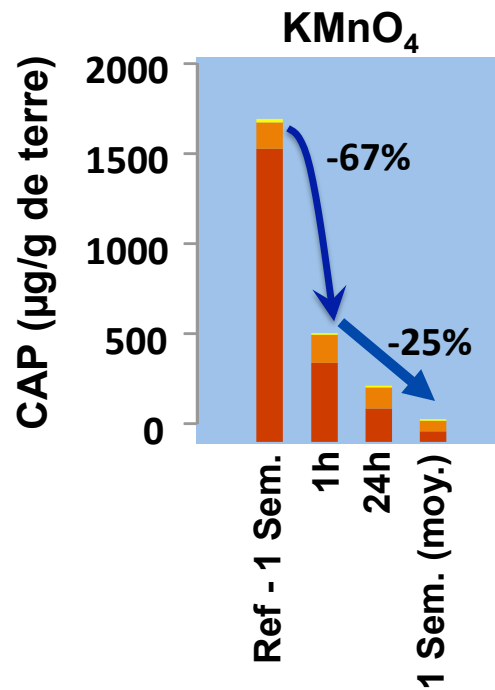
RESULTATS – EFFICACITE DES TRAITEMENTS SUR LES CAP

ANALYSE QUANTITATIVE (GC-MS)

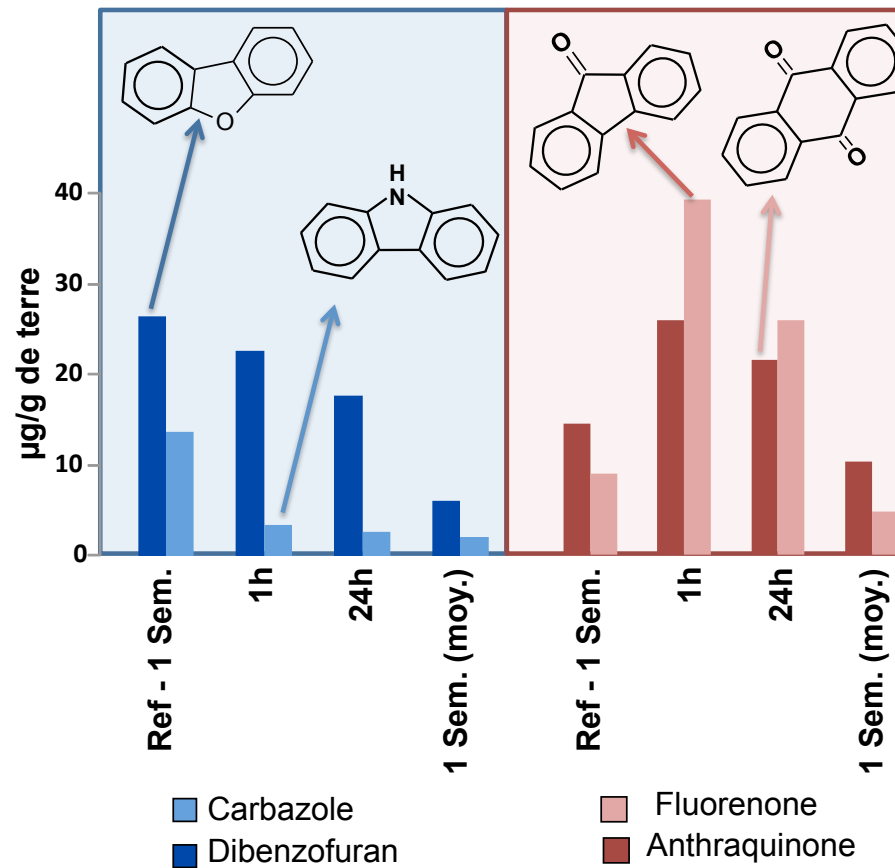
USINE A GAZ - TRAITEMENT KMnO_4



Usine à gaz



5 N-CAP
11 O-CAP
16 HAP





CONCLUSION INTERMEDIAIRE – Rémediation

Chimique

POUR TOUTES LES TERRES

→ Dégradation des HAP et CAP-O

LES TERRES “AGÉES” MONTRENT DES COMPORTEMENTS DIFFÉRENTS :

- Terre d'Usine à gaz dégradée pour tous les traitements
- Terre de Cokerie dégradée seulement avec KMnO_4

} Chemo-disponibilité

Mais quand il y a dégradation

- Augmentation absolue (KMnO_4)
- Enrichissement relatif (Fenton Like ou H_2O_2)

} De la concentration
en CAP-O

ATTENTION AUX DOSES

Si dose sous évaluée

→ Risque d'enrichissement en CAP-O

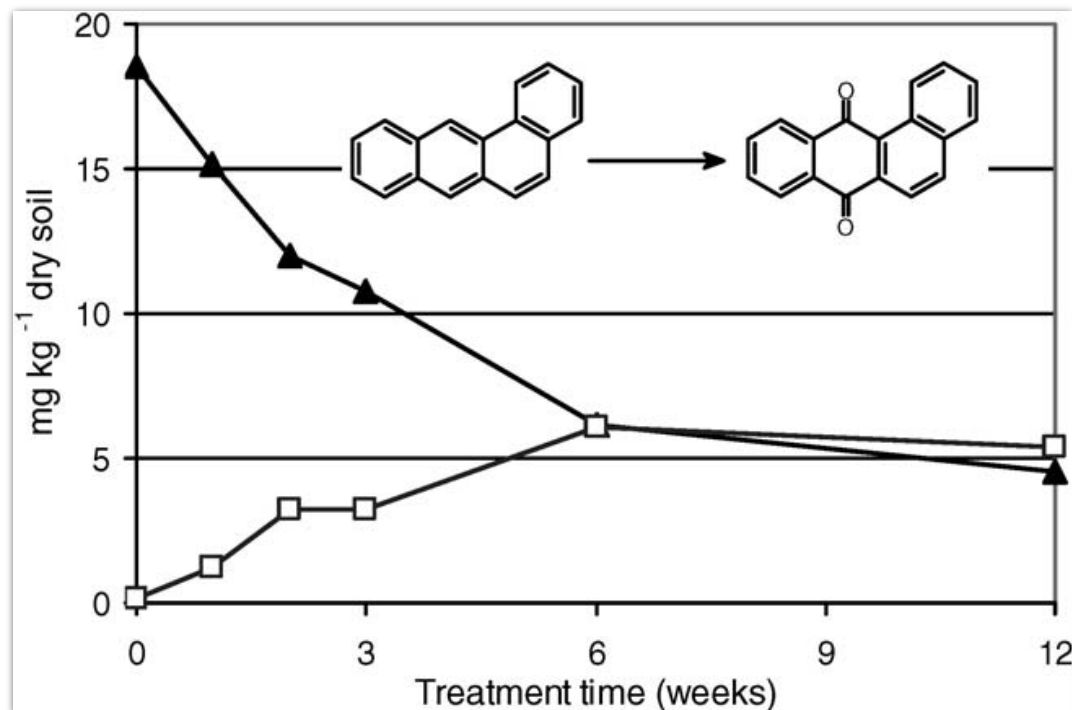


REMEDIATION

BioREMEDIATION

Dégradation du benzo(a)anthracène mais accumulation de
dans le sol avec *Pleurotus ostreatus* (Andersson et al., 2003)

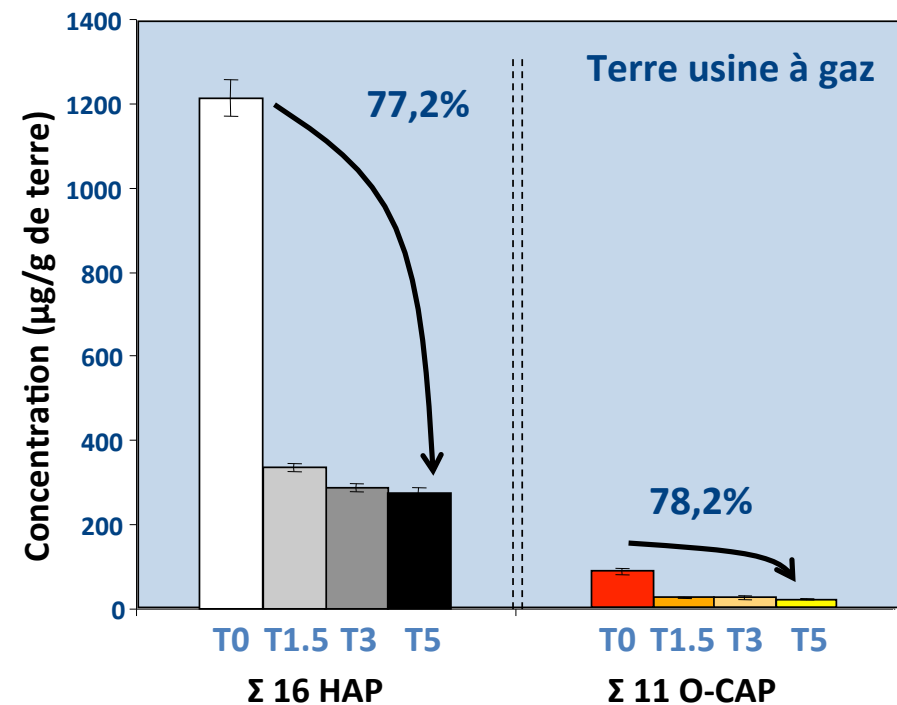
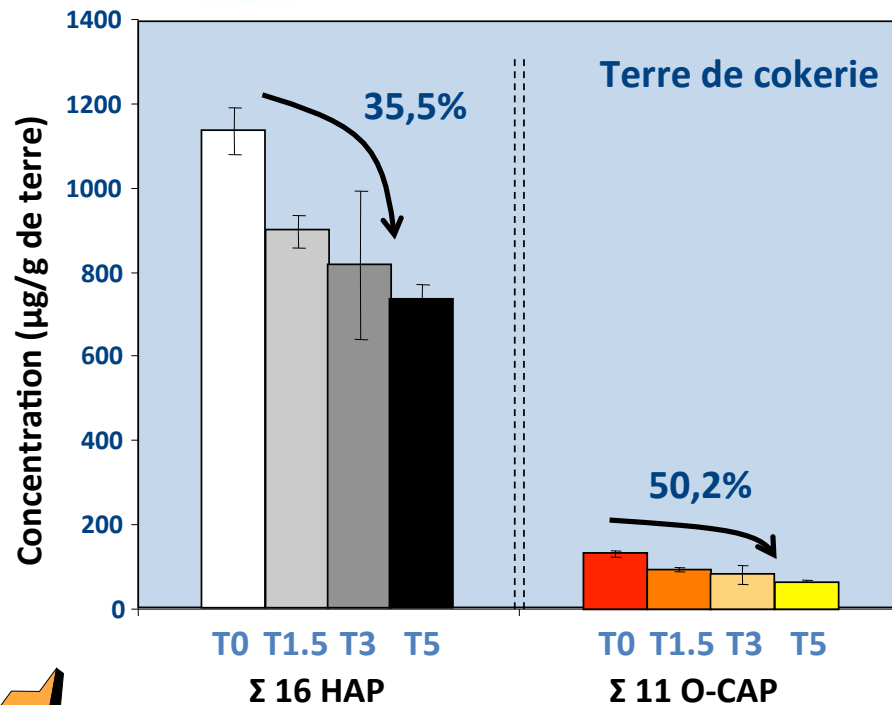
benzo(a)anthracene-7,12-dione



METABOLITE

Et dans un sol ?

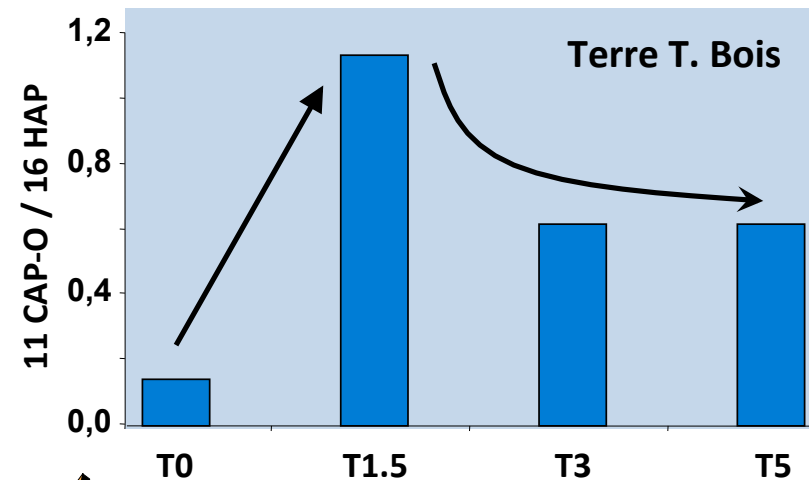
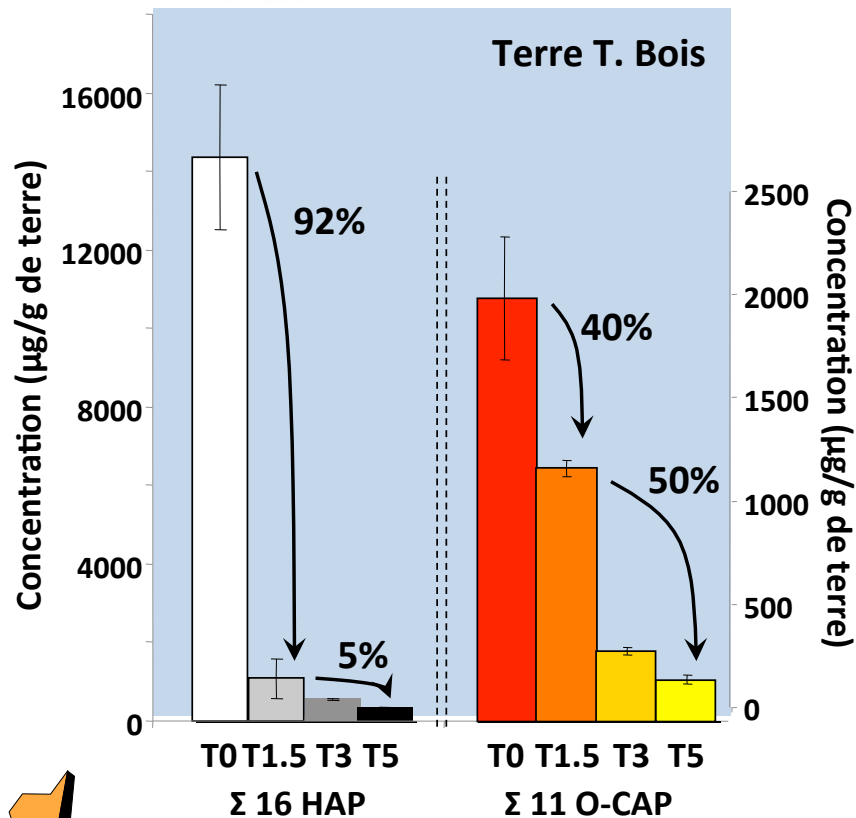
BIOREMEDIATION - Degradation – Terres Cokerie et Usine à Gaz



Degré de dégradation voisine pour les 16 HAP et les 11 CAP-O
Meilleure efficacité pour la terre d'Usine à Gaz

→ limitation pour la terre de Cokerie en lien avec la faible biodisponibilité des CAP

BIOREMEDIATION - Dégradation – Terre traitement de bois



Cinétiques différentes pour la
dégradation des CAP-O / HAP
Produits intermédiaires - CAP-O
→ métabolites

Très forte intensité de biodegradation
~12 mg des 16 HAP dégradés en 1,5 mois



CONCLUSION INTERMEDIAIRES - BIOREMEDIATION

LES TERRES “AGÉES” MONTRENT DES COMPORTEMENTS DIFFÉRENTS

- Forte biodégradation pour la terre d'Usine à gaz
 - Faible biodégradation pour la terre de cokerie
- Bio-disponibilité

CINETIQUE DE BIODEGRADATION PLUS FAIBLE POUR CAP-O QUE HAP

- Dégradation vs. production
- Métabolites

Dans nos expériences

conditions optimales \neq conditions réelles

→ limitation (*teneur en eau, nutriments, température...*)

Même si les HAP peuvent être dégradés, des CAP-O peuvent être encore présents

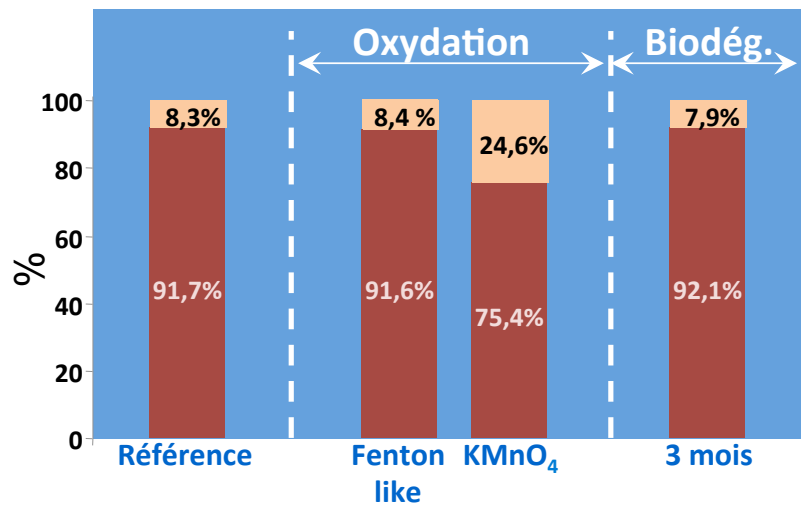


LIXIVIATION

LIXIVIATION

Eau – EVOLUTION DE LA PROPORTION DES CAP-O

Extrait organique (DCM)

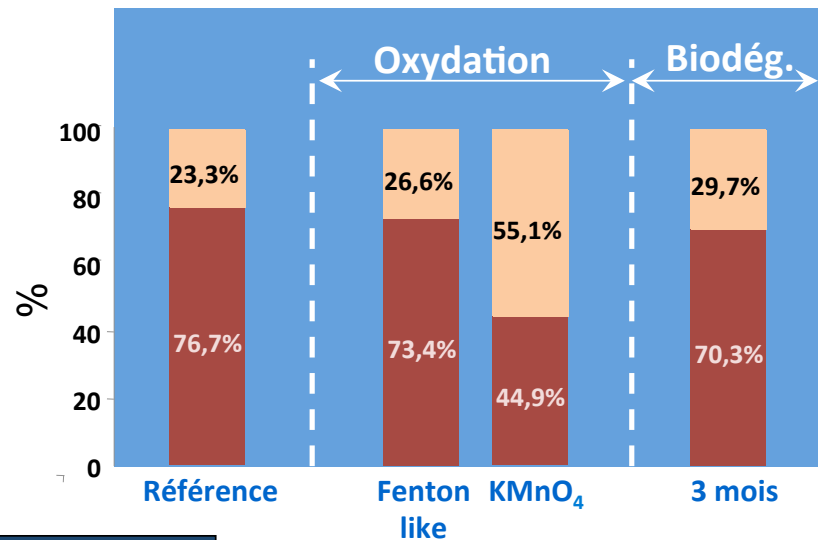


$\Sigma 16 \text{ HAP}$
 $\Sigma(11 \text{ CAP-O} + 5 \text{ CAP-N})$



Usine à gaz

Eau de lessivage

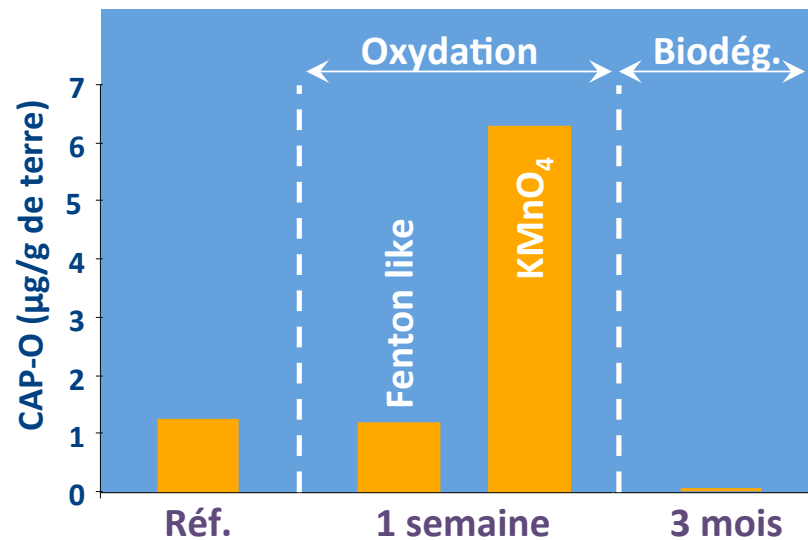


Enrichissement relatif des eaux en CAP Polaires

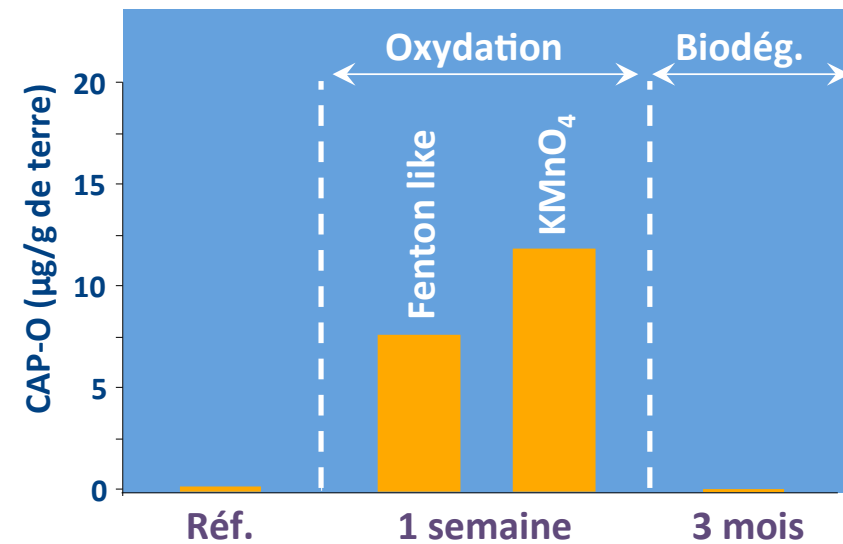
Eau – EVOLUTION DE LA TENEUR EN CAP-O

■ $\Sigma 11$ O-CAP

Terre de Cokerie

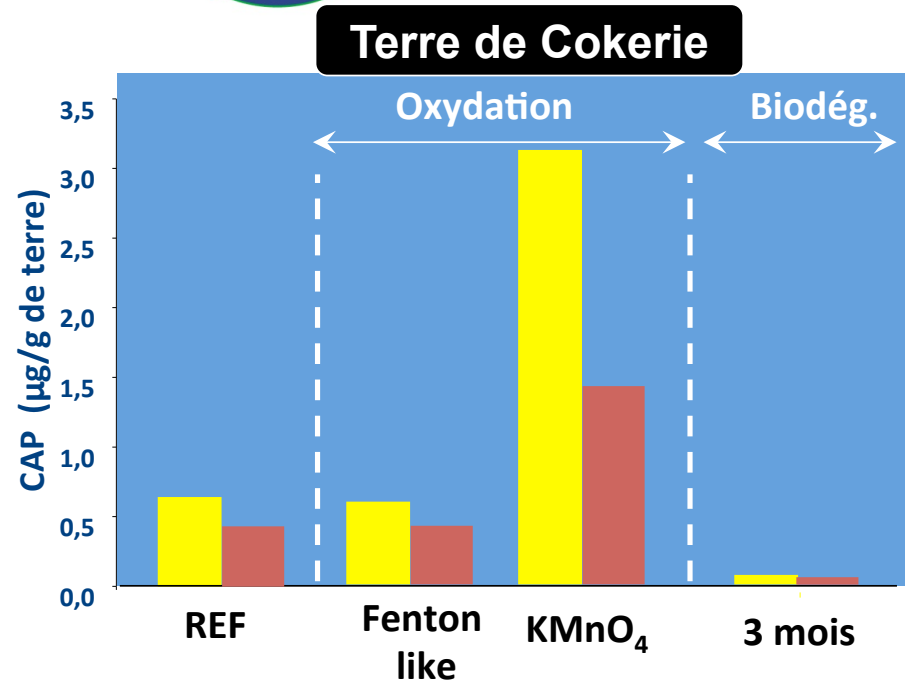


Terre d'Usine à Gaz

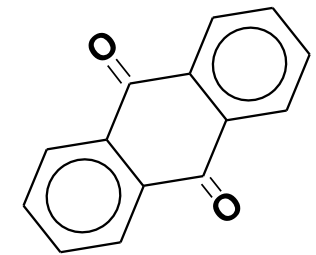
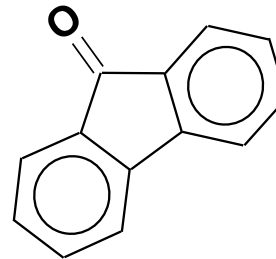


Même si la teneur en CAP diminue dans les terres
→ en contexte d'oxydation, la teneur en CAP-O ↗ dans l'eau

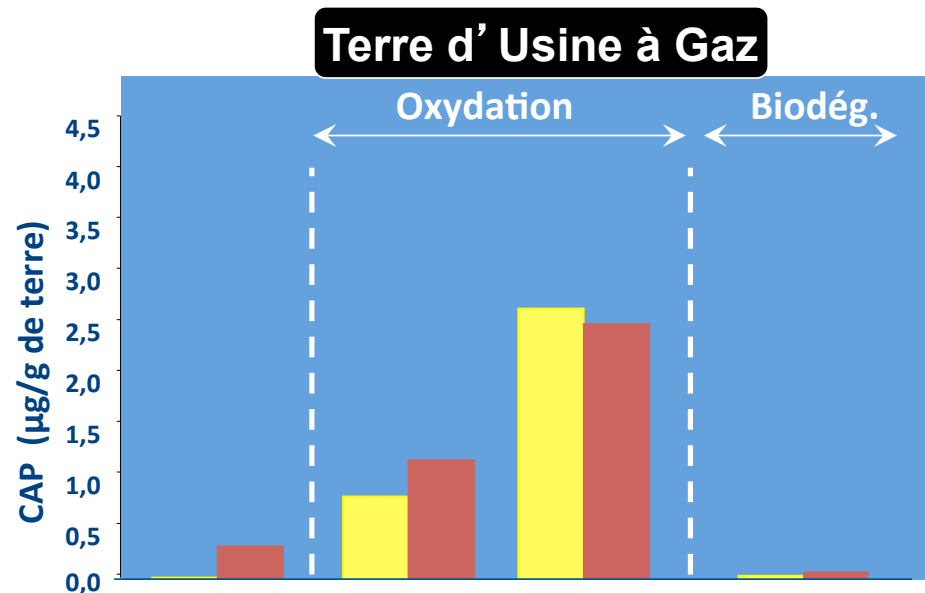
Eau – MOBILISATION DES CETONES AROMATIQUES



9H-fluorenone



Anthraquinone



En contexte d'oxydation
formation et mobilisation des Cétones



CONCLUSION – CAP- Polaires

Oxydation chimique

Enrichissement relatif ou production de CAP-O dépendant de la dose et de la nature de l'oxydant → l'estimation de la dose d'oxydant est une étape essentielle

Bioremediation

HAP plus rapidement dégradés que les CAP-O
→ Competition entre dégradation et production
→ Eviter les limitations (nutriments, eau...) dans les sols

Lixiviation

Mobilisation préférentielle des CAP polaires / HAP
Si la dégradation des HAP entraîne la production de CAP-O
→ Augmentation de la mobilisation des CAP-O par l'eau



CAP-O À PRENDRE EN COMPTE DANS LES DIAGNOSTICS



PERSPECTIVE – MOBILISATION DES CAP-O



Projet Gesipol “MEMOTRACES”

Compréhension des MEcanismes de MObilisation et de TRAnsfert de CAP oxygénés dans les Eaux souterraines et les Sols

Objectifs

- ➔ Mieux comprendre les paramètres contrôlant la mobilisation des CAP-O.
 - Conditions physico-chimiques (pH, force ionique, matière organique, minéraux...)
- ➔ Mieux comprendre le transfert des CAP-O.
 - Conditions physico-chimiques (pH, force ionique, matière organique, minéraux...)
 - Formes (dissous – colloïdal/particulaire) – comparaison avec HAP « classiques »
- ➔ Obtenir des données d'entrée de code de calcul en vue de la modélisation