

Comparaison de cinétiques de biodégradation du PCE déterminées sur 3 échelles différentes : étude d'une pollution mixte PCE/huiles minérales

Arnaud Mangeret ⁽¹⁾, **Claire Rollin** ⁽²⁾, **Olivier Atteia** ⁽¹⁾

(1) Institut EGID – Université Bordeaux 3 – 1, allée DAGUIN – 33607 Pessac Cedex, France
amangeret@egid.u-bordeaux3.fr

(2) INERIS – Parc Technologique ALATA – BP2 – 60550 Verneuil en Halatte, France

Résumé

La contamination des eaux souterraines par les chloroéthènes, dont le PCE (tétrachloroéthylène) et le TCE (trichloroéthylène), est devenue une préoccupation majeure ces dernières années, du fait de leur caractère cancérigène avéré.

Parmi toutes les stratégies de réhabilitation de sites pollués, l'Atténuation Naturelle (A.N.) semble être une technologie prometteuse, de part son efficacité dans certaines conditions ainsi que son faible coût. Entre tous les mécanismes régissant l'A.N., la déchloration réductrice directe est le processus prépondérant et permettant la biodégradation des chloroéthènes la plus significative.

L'A.N. a cependant ses limites ; il est très fréquent d'observer au droit et en aval des sites pollués en chloroéthènes, l'accumulation de sous-produits de biodégradation comme le cis-1,2-dichloroéthylène et le Chlorure de Vinyle (CV).

La présente étude décrira des comparaisons de cinétiques de dégradation du PCE selon différentes échelles. Par ces diverses expériences, nous pourrons ainsi évaluer les différents mécanismes qui sont susceptibles de ralentir voire d'inhiber la biodégradation du PCE sur un site d'étude.

La détermination de constantes cinétiques permettra de donner quelques éléments de réponse sur l'origine de la conversion incomplète du PCE observée sur différentes zones du site contaminé.

Matériels et méthodes

Les trois échelles étudiées regroupent deux échelles laboratoire et une échelle terrain. Les dispositifs de laboratoires sont, d'une part des réacteurs fermés et d'autre part des colonnes de dégradation à l'échelle 1D. L'échelle terrain est un site industriel encore en activité en 2008.

Plusieurs sources de pollution sont localisées dans diverses zones du site :

- une source constituée uniquement de PCE,
- une autre source constituée d'un mélange d'huiles minérales de lubrification destinées aux processus d'usinage.

Les détections de ces pollutions sont relativement récentes et datent de l'été 2006. Le suivi des eaux souterraines est réalisé trimestriellement ; avec des campagnes de prélèvement pour les analyses de chloroéthènes et de paramètres physico-chimiques majeurs.

Globalement, les eaux souterraines ainsi que les sols ont tous été prélevés sur le même site d'étude.

Les réacteurs fermés ou microcosmes sont constitués par de l'eau souterraine directement prélevée sur 4 points du site contaminé, le système étant continuellement maintenu en conditions anaérobies durant les expériences.

Les colonnes de dégradation sont des dispositifs cylindriques en verre (29 cm de longueur et 5 cm de diamètre intérieur) remplis de sol directement prélevé à une profondeur où le milieu est supposé très réducteur. Plusieurs points de prélèvement ont été installés de façon à suivre l'évolution de la concentration en chloroéthènes sur toute la longueur des colonnes ainsi qu'en entrée et en sortie.

Sur le terrain, les cinétiques de dégradation sont estimées grâce à des méthodes d'injection-pompage sur deux ouvrages très proches. A l'aide de l'injection couplée d'un traceur et de la substance à dégrader, il est possible de déterminer des cinétiques *in situ*. Par ailleurs, à partir de données physico-chimiques collectées sur le site, une modélisation analytique de l'écoulement et du transport en profondeur a été réalisée afin de quantifier les processus de déchloration réductrice se déroulant en profondeur.

Résultats et discussion

La synthèse des campagnes de suivi physico-chimique du site a permis de mettre en évidence tous les sous-produits de biodégradation des chloroéthènes, et particulièrement l'éthylène. Cela a confirmé qu'une activité déchloratrice complète est active sur le site d'étude.

Des microcosmes ont été réalisés à partir d'eaux souterraines provenant de 4 points du site, Pz62, 65, 89 et 90 ; chacun d'eux ayant été enrichi en propionate de sodium. Nous avons pu mettre en évidence une activité sulfato-réductrice prépondérante sur ces 4 points ; un dépôt noir de sulfure de fer FeS est observé dans tous les microcosmes. Après la conversion complète des ions sulfates en sulfures, la déchloration réductrice a été mise en évidence sur 3 des 4 points du site, comme le montre la Figure 1.

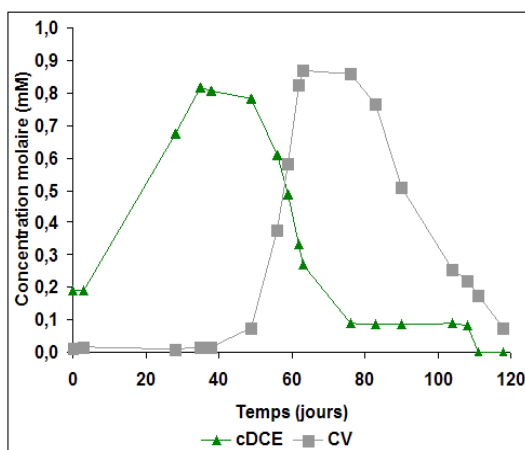


Figure 1 : Exemple d'évolution des concentrations en chloroéthènes sur le microcosme Pz65 dopé en propionate de sodium

De plus, il peut être clairement établi que toutes les populations bactériennes présentes dans les eaux souterraines prélevées des 4 points du site sont capables d'utiliser le propionate de sodium comme donneur d'électrons. Aucun autre donneur d'électrons n'a été utilisé au cours de cette étude.

Sur Pz62, la biodégradation des chloroéthènes ne se produit pas ; ce point étant localisé exactement au niveau de la source de contamination en PCE. Plusieurs prélèvements réalisés sur cet ouvrage ont cependant démontré la présence de tous les sous-produits de biodégradation du PCE. Il est possible que l'activité déchloratrice ne soit pas localisée à la profondeur où le sol et les eaux souterraines ont été échantillonnés.

Sur Pz65 et Pz90, la biodégradation complète du cis-1,2-DCE à l'éthène est effective, respectivement en 70 jours et en 32 jours. Paradoxalement, le temps de latence observé sur Pz65 est beaucoup plus court (49 jours) que pour Pz90 (76 jours). Il reste encore difficile de déterminer la ou les causes de ces différences.

Les expériences en colonnes de biodégradation ont pu révéler que les cinétiques de conversion des chloroéthènes étaient globalement 10 à 20 fois plus élevées que sur les échelles microcosmes. De plus, la transformation complète du PCE est localisée essentiellement dans les cinq premiers centimètres de la colonne. Cela peut s'expliquer par les très faibles teneurs en donneurs d'électrons dans le reste de la colonne. Nous pouvons alors supposer une consommation complète de la matière organique dans les cinq premiers centimètres de la colonne.

La modélisation géochimique et hydrodynamique permet de mettre en évidence que la biodégradation des chloroéthènes est assez localisée. Les cinétiques de biodégradation issue de la simulation par calage restent du même ordre de grandeur que les cinétiques déterminées lors des approches expérimentales sur colonne et sur site. Lors du calage, il existe une incertitude très importante à propos de la distribution des conditions géochimiques dans le panache de pollution.

1. Contexte et objectifs de l'étude

Les solvants chlorés sont des substances chimiques organiques fréquemment employés dans l'industrie ; essentiellement en tant qu'agent dégraissant de pièces métalliques et dans le nettoyage à sec de vêtements.

Depuis plusieurs décennies, ces composés sont fréquemment détectés dans les eaux souterraines et dans les sols ; particulièrement en raison de déversements accidentels ou de fuites de réservoirs de stockage.

Les solvants chlorés peuvent constituer des sources de contamination à très long terme du fait de leur faible solubilité dans l'eau, de leur forte densité ainsi que leurs caractères potentiellement cancérogènes. Leur accumulation en profondeur est fréquente et peut ainsi mettre en péril les ressources en eau.

Parmi toutes les stratégies de réhabilitation de sites pollués, l'Atténuation Naturelle (A.N.) semble être une alternative prometteuse, avantageuse en terme de coût par rapport aux techniques classiques et ne nécessitant aucune perturbation de l'aquifère.

La déchloration réductrice anaérobie directe semble être le processus majoritaire de transformation des solvants chlorés comme le PCE et le TCE. La Figure 2 illustre le mécanisme de la déchloration réductrice anaérobie directe dans le cas du PCE.

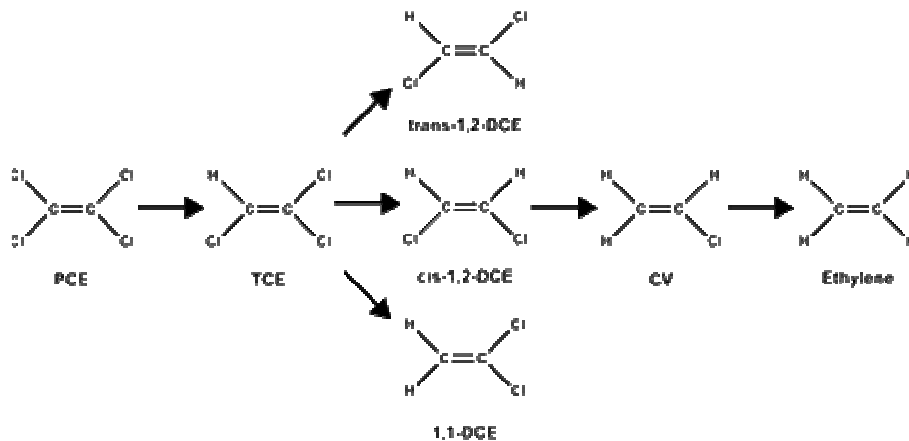


Figure 2 - Ensembles de réactions de dégradation du PCE dans les eaux souterraines par déchloration réductrice directe anaérobie [1]

L'A.N. a cependant ses limites ; un grand nombre d'études portant sur des sites contaminés en solvants chlorés ont révélé des accumulations significatives de cis-1-2-DCE et de chlorure de vinyle (CV). La formation de fortes quantités de CV est problématique car le CV est un composé beaucoup plus toxique que le PCE et le TCE ; les milieux récepteurs tels que la biosphère pourraient alors être touchés.

Afin de caractériser plus précisément les mécanismes de l'A.N. et de fournir des éléments de réponse au sujet de l'accumulation de cis-1,2-DCE et de CV, plusieurs dispositifs de laboratoire ainsi qu'un modèle d'écoulement, de transport et de biodégradation ont été mis au point dans le but d'estimer les constantes de dégradation des solvants chlorés sur trois échelles différentes. Dans un premier temps, des études en réacteurs fermés préparés à partir d'eaux souterraines et de sédiments prélevés sur quatre points différents ont permis de mettre en évidence des éventuelles activités réductrices. Dans un second temps, une colonne de sol a été préparée ; l'influence de temps de séjour du PCE dans la colonne a été évaluée en fonction de sa concentration et celle en matière organique sous forme de propionate. Enfin, les modélisations de l'écoulement du transport et de la biodégradation séquentielle à partir de données du site réel ont été également réalisées.

2. Description du site

Le site d'étude est encore en activité. L'origine de la contamination en solvants chlorés est un ancien laveur de pièces métalliques au PCE, localisée au niveau des piézomètres Pz62 et Pz63. La détection de cette pollution est relativement récente et date de l'année 2006. Il est fortement supposé que l'infiltration de PCE dans les sols et les eaux souterraines soit beaucoup plus ancienne.

De plus, une nappe flottante de pollution par des hydrocarbures d'huile minérale a été mise en évidence dans la zone de l'ancien laveur au PCE. La localisation exacte de la source de pollution n'est pas connue avec certitude.

La Figure 3 expose une carte simplifiée du site d'étude avec les principaux ouvrages.

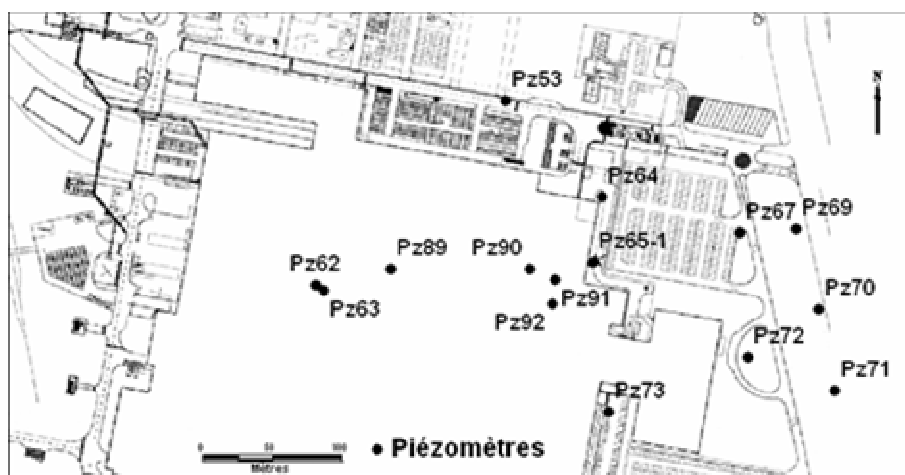


Figure 3 - Carte simplifiée du site d'étude

Les données physico-chimiques du site d'étude ont permis de mettre en évidence des sous-produits de dégradation et particulièrement du cis-1,2-DCE et du chlorure de vinyle (CV) au droit de la source, particulièrement au niveau des points Pz89, Pz90 et Pz65. De plus, les profils de potentiel d'oxydoréduction que nous avons réalisés en fonction de la profondeur sur ces points ont montré la présence de milieux relativement réducteurs.

3. Matériels et méthodes

Les trois échelles étudiées regroupent deux échelles laboratoire et une échelle terrain. Les dispositifs de laboratoires sont, d'une part des réacteurs fermés et d'autre part une colonne de sol à l'échelle 1D. L'échelle terrain est un site industriel encore en activité.

Afin de mettre en évidence des éventuelles activités bactériennes, des microcosmes ont été réalisés avec des eaux souterraines provenant des points Pz89, 90 et 65. Trois études différentes ont été menées ; des réacteurs témoins, des réacteurs dopés en matière organique sous forme de propionate et des réacteurs dopés en PCE. Le système a été continuellement maintenu en conditions anaérobies durant les expériences.

L'échelle intermédiaire ou colonne de sol est un dispositif cylindrique en verre (29 cm de long et 5 cm de diamètre intérieur) rempli de sol directement prélevé à une profondeur où le milieu est supposé très réducteur. Deux points de prélèvement ont été installés de façon à suivre l'évolution de la concentration en chloroéthènes en entrée et en sortie. L'inoculum nécessaire pour la fixation de la population bactérienne sur le sol provient du point Pz65 et prélevé à 11 mètres de profondeur. La colonne de sol est ensuite alimentée par une eau souterraine synthétique dont la composition a été choisie en fonction de plusieurs données de qualitomètres proches du site.

Les modélisations de l'écoulement, du transport et de la biodégradation séquentielle des solvants chlorés ont été effectuées à l'aide du logiciel VisualRFlow. L'écoulement est modélisé par l'intermédiaire de VisualModFlow ; celui-ci est supposé permanent. La modélisation du

transport est réalisée à l'aide de tubes de flux ; les paramètres suivants peuvent être simulés : les dispersivités longitudinales et transversales ainsi que le facteur de retard. Enfin, la simulation des constantes de dégradation des réactions séquentielles de la déchloration réductrice anaérobie directe est réalisée à l'aide du modèle cinétique du premier ordre. Les constantes de dégradation des solvants chlorés peuvent être simulées en fonction de la concentration et des constantes de dégradation des accepteurs d'électrons ; en sachant que les teneurs en accepteurs d'électrons sont considérées comme constantes sur tout le domaine d'étude.

4. Résultats et discussion

Les résultats vont être exposés selon l'échelle considérée : les microcosmes, la colonne de sol et le site réel.

1. Les microcosmes

Les microcosmes ont été préparés à partir d'eaux souterraines provenant de quatre points du site Pz62, 89, 90 et 65.

Nous avons pu mettre en évidence une absence d'activité bactérienne en absence de propionate de sodium et ce quelque soit les quatre points étudiés.

En revanche, en présence de propionate de sodium, le processus de sulfato-réduction est prépondérant également sur les quatre points ; de plus, les ions sulfates sont complètement éliminés du mélange entre 18 et 21 jours. La précipitation de sulfure de fer de couleur noir confirme cette hypothèse. La dégradation des ions sulfates est uniquement prépondérante lorsque le PCE et le TCE ont été complètement transformés en cis-1,2-DCE. En effet, les teneurs en sulfates restent constantes durant la conversion complète du PCE et du TCE en cis-1,2-DCE.

Globalement, l'activité déchloratrice est uniquement observée en présence de propionate de sodium. C'est seulement sur le point Pz62 que la dégradation des solvants chlorés n'est pas observée.

Les autres points ont révélé des comportements différents. Sur Pz89, les transformations complètes du PCE et du TCE en cis-1,2-DCE sont observées mais ne s'accompagnent pas de la formation de CV et d'Ethylène.

La biodégradation complète du PCE en Ethylène a été démontrée pour les points Pz90 et Pz65 avec du propionate de sodium comme donneur d'électrons. Les temps de demi-vie du PCE et du TCE sont relativement similaires pour les deux points. La Figure 4 illustre l'évolution des concentrations en solvants chlorés en fonction du temps pour les points Pz90 et Pz65.

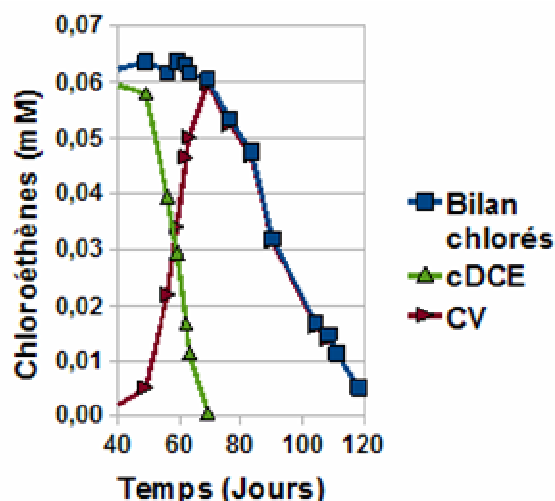


Figure 4 : Exemple d'évolution de concentrations en chloroéthènes en fonction du temps d'incubation : cas du point Pz65

En revanche, il apparaît que les temps de demi-vie du cis-1,2-DCE et du CV semblent plus faibles sur Pz65 ; respectivement de 4,9 et 4,4 jours.

Ces études en microcosmes nous confirment que la biodégradation complète des chloroéthènes est possible ; mais en conditions statiques. De plus, il reste évident que la déchloration réductrice anaérobie directe est très locale sur le site. Les microcosmes ont un intérêt dans la mise en évidence de la biodégradation des solvants chlorés. Cependant, c'est une échelle négligeant un grand nombre de paramètres physiques tels que l'écoulement des eaux souterraines et par conséquent les processus de dispersion hydrodynamique ou de diffusion. Cette échelle est très intéressante à utiliser afin de délimiter le site en zones réactives où la déchloration réductrice est susceptible d'avoir lieu.

2. L'échelle colonne

La colonne est un bon compromis entre les microcosmes et le terrain. La déchloration réductrice anaérobie directe n'a pas été observée avec la seule matière organique du sol.

Avec un ratio 1 : 1 entre la concentration en PCE et en propionate comme donneur d'électrons, nous avons pu démontrer la conversion complète du PCE en cis-1,2-DCE. Les temps de demi-vie calculés selon le modèle cinétique du premier ordre sont respectivement de 0,38 jours pour le PCE et 0,26 jours pour le TCE.

En revanche, la déchloration réductrice reste incomplète et s'accompagne de l'accumulation de cis-1,2-DCE.

Il apparaît que quelque soit la concentration en sulfates appliquée, le processus de sulfato-réduction est prépondérant lorsque le PCE est complètement transformé en cis-1,2-DCE.

La colonne de dégradation a révélé des résultats intéressants. En effet, l'accumulation de cis-1,2-DCE est confirmée sur cette échelle et également sur le terrain. Cela peut s'expliquer par le fait que les concentrations initiales en matière organique ne sont pas suffisamment importantes pour générer des quantités d'hydrogène nécessaires à l'occurrence de la conversion complète de cis-1,2-DCE en Ethylène.

Les expériences en colonnes de biodégradation ont pu révéler que les cinétiques de conversion des chloroéthènes étaient globalement 10 à 20 fois plus élevées que sur les échelles microcosmes.

3. Modélisation de l'écoulement, du transport et de la biodégradation

La modélisation géochimique et hydrodynamique permet de mettre en évidence que la biodégradation des chloroéthènes est assez localisée. Les cinétiques de biodégradation issue de la simulation par calage restent du même ordre de grandeur que les cinétiques déterminées lors des approches expérimentales sur colonne et sur site. Lors du calage, il existe une incertitude très importante à propos de la distribution des conditions géochimiques dans le panache de pollution.

5. Références

[1] Vogel T. M., Criddle C. S., and McCarty P. L. (1987) *Transformations of halogenated aliphatic compounds*. Environ. Sci. Technol. 21(8) : 722-736.