

Journée scientifique OPUR – 5 juin 2012 - Cité de l'Eau (Colombes)
**Contaminants dans les eaux résiduaires urbaines :
comportement au sein des filières de traitement et qualité des rejets**



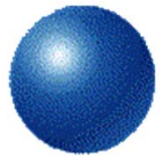
Journée organisée par :



Nature de la matière organique dissoute dans les rejets urbains : interactions avec les micropolluants métalliques

Gilles Varrault, Zeinab Matar, Benoit Pernet-Coudrier, Bogdan Muresan,
Yoann Louis





Les ETM dans les milieux anthropisés

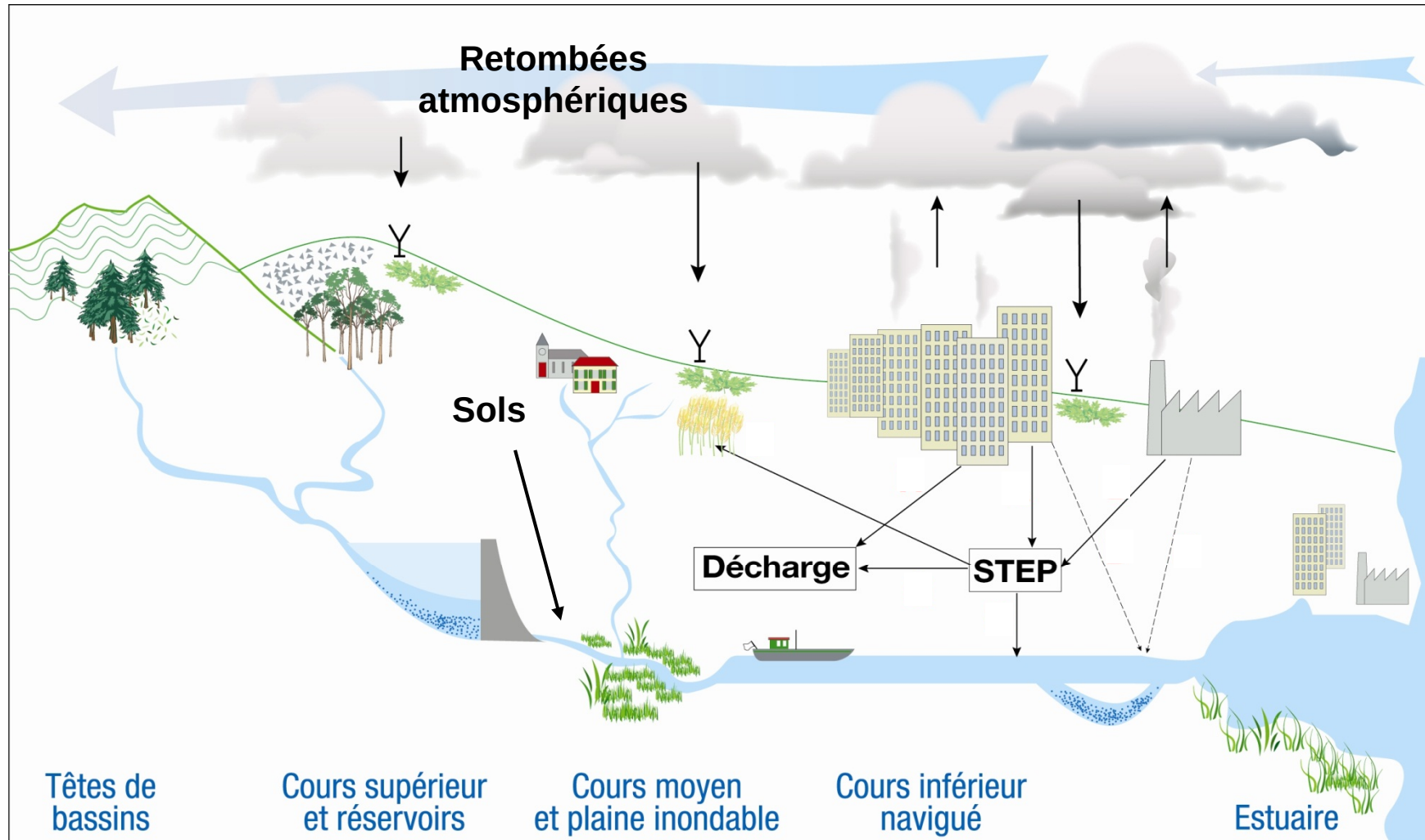
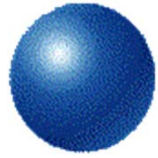
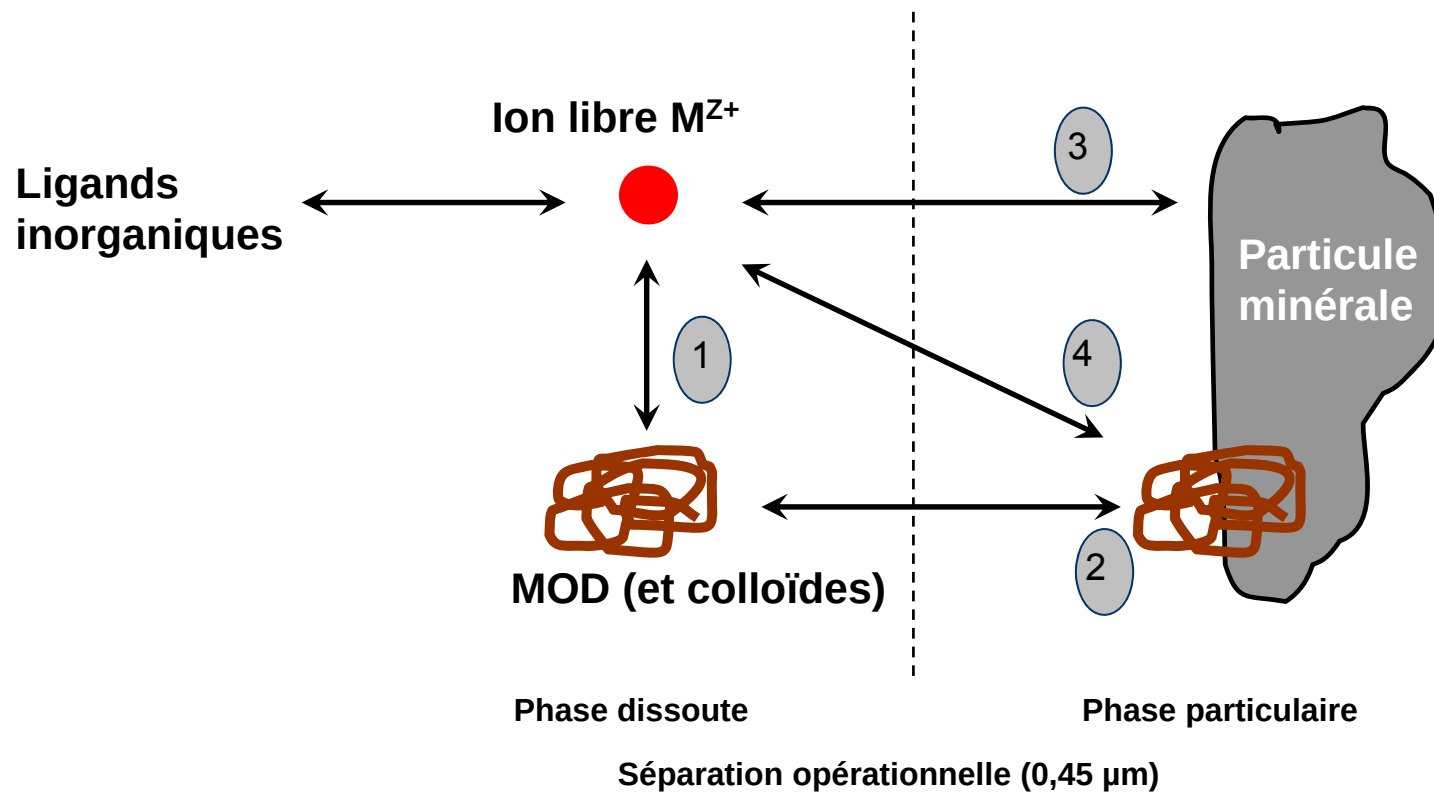


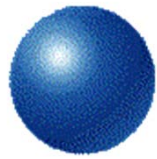
Image Piren seine



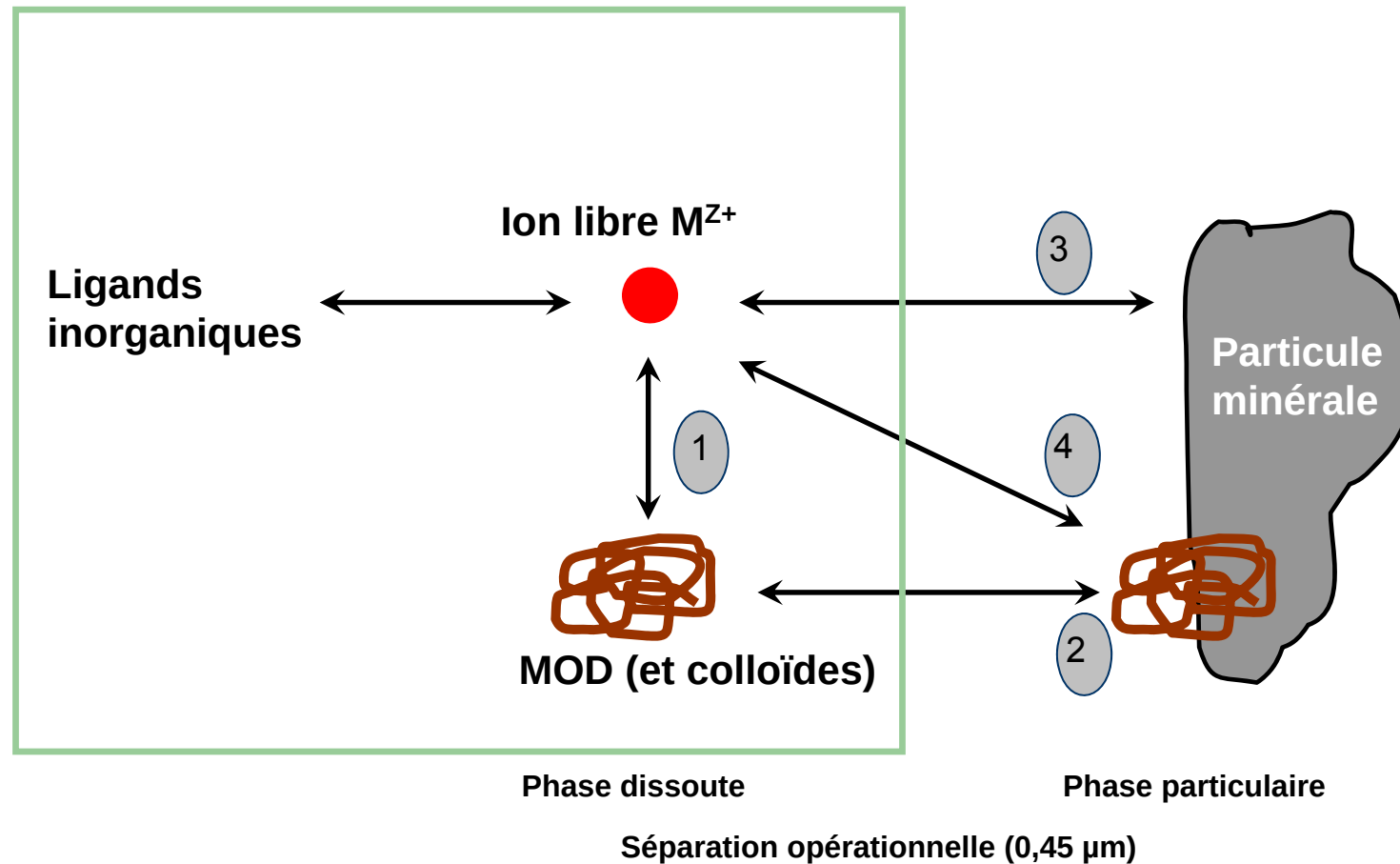
La spéciation des métaux dans les milieux aquatiques

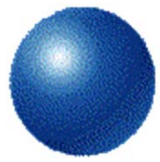
- Biodisponibilité à court-terme
- Transferts vers l'aval ou stockage dans les sédiments



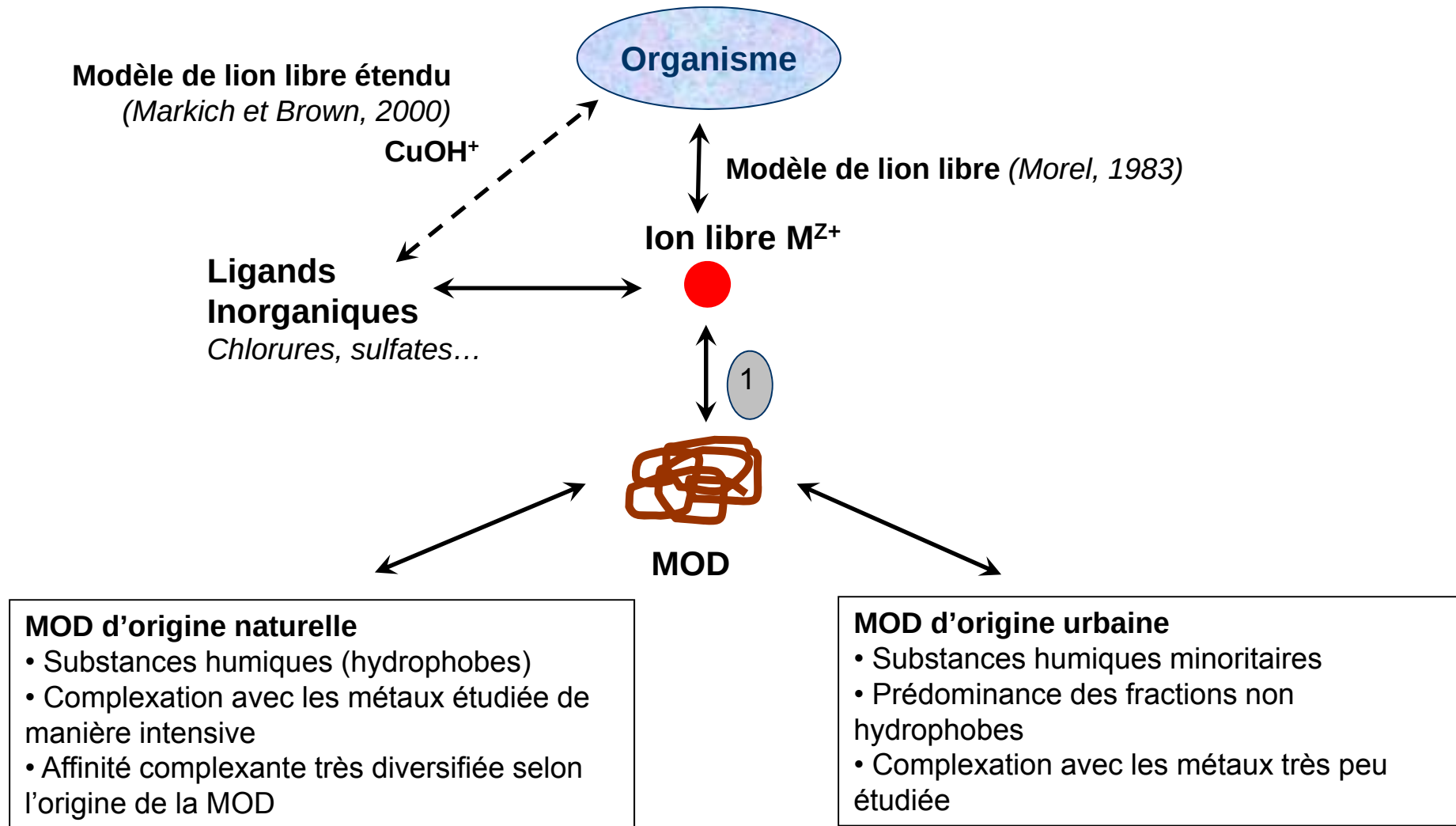


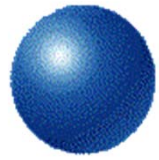
La spéciation des métaux dans les milieux aquatiques





La spéciation des métaux en phase dissoute

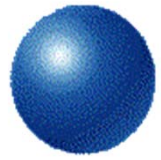




Quels types de composés dans les différentes fractions ?

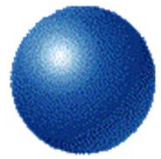
Fractions	Types de composés
Acides hydrophobes	Acide fulviques (solubles à pH 2) Acides Humiques (précipitent à pH 2)
Neutres Hydrophobes	Hydrocarbures, détergents, pigments (dont chlorophylle.) acides carboxyliques, esters, cétones, aldéhydes et alcools à longues chaîne aliphatique ($>C_5$),
Bases hydrophobes	Amines aromatiques, protéines.
Acides hydrophiles	Sucres, acides aminés, acides carboxyliques courts ($<C_5$)
Neutres hydrophiles	Oligosaccharides, polysaccharides, carbohydrates esters, cétones, aldéhydes et alcools courts ($<C_5$)
Bases hydrophiles	Amino-acides, aminosucres

(Barber et al., 2001; Imai et al., 2001)



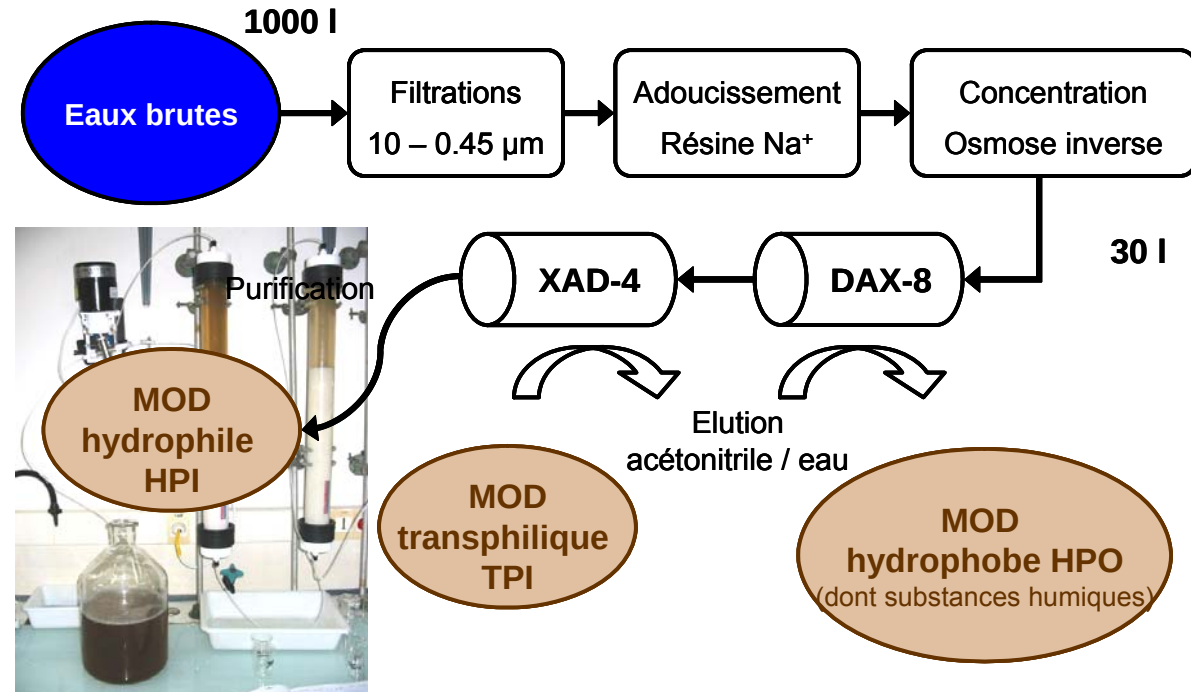
Questions scientifiques ?

- ❑ Quelle est la nature de la MOD d'origine urbaine (rejets de station d'épuration, rejets urbains de temps de pluie) ?
- ❑ Quelle est la part de la fraction hydrophile dans la MOD urbaine ?
- ❑ Quelle est l'influence de la fraction hydrophile sur la spéciation des métaux ?
- ❑ Quelle est l'influence de la fraction hydrophile sur la biodisponibilité et la toxicité des métaux ?



Comment étudier spécifiquement la fraction hydrophile de la MOD ?

- Fractionnement de la MOD selon le critère de polarité
⇒ **hydrophobe, transphilique et hydrophile**



Croué, Environmental, Monitoring and Assessment (2004)

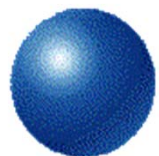
Analyses de caractérisation des différentes fractions

Elémentaires : C, H, O, N, S

Isotopiques : ¹³C and ¹⁵N

Fonctionnelles : FTIR, SUVA, Fluorescence, SEC, Titration acido-basique

Moléculaire : Pyrolyse-GC-MS



Campagnes d'échantillonnage



- Milieu récepteur :deux campagnes en 2006/2007, une dizaine de campagne en 2011-2012
- STEP: deux campagnes en 2006 (STEP SA), dix campagnes en 2011 (5 STEP du SIAAP et particulièrement la STEP SA)
- RUTP :Neuf campagnes en 2011 (au DO de Clichy)



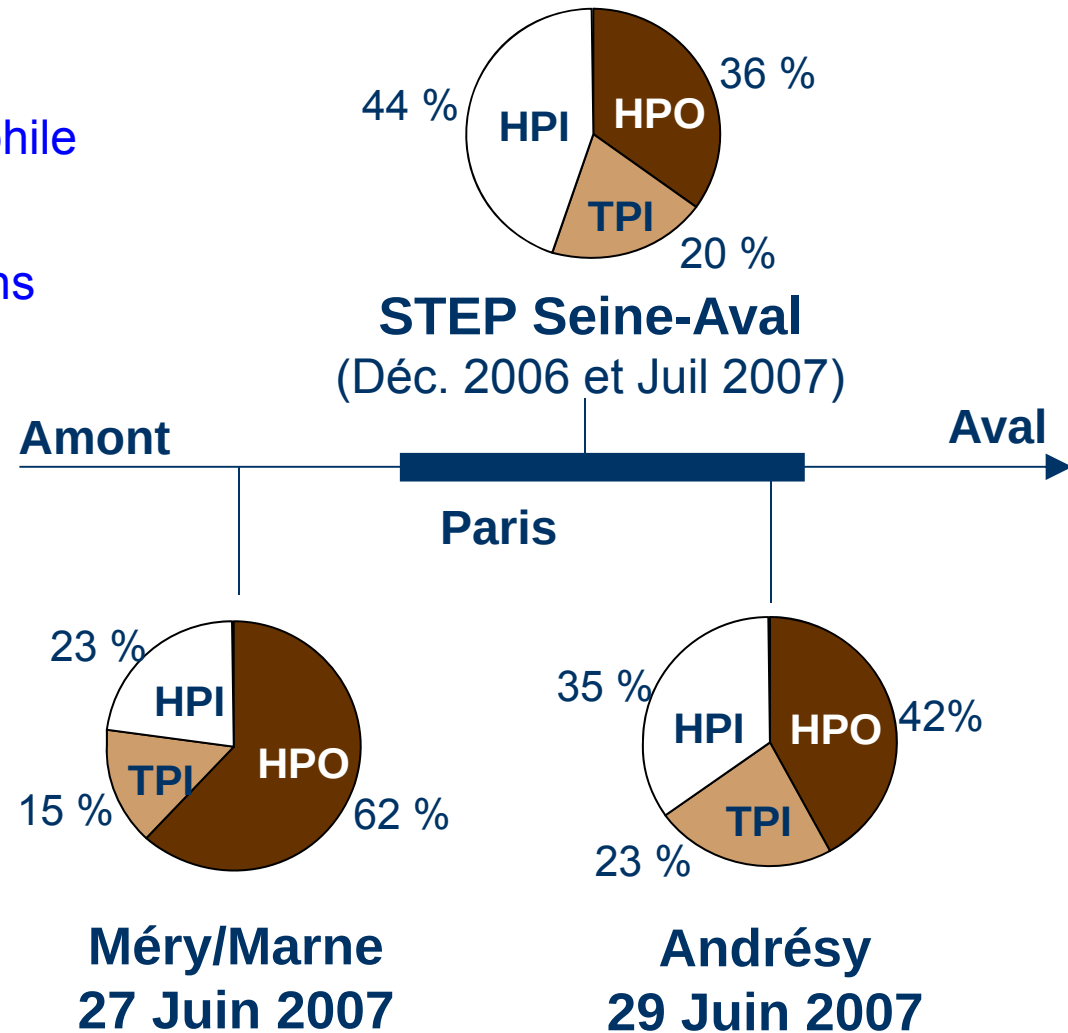
Quelle est la part de la fraction hydrophile dans la MOD urbaine ?

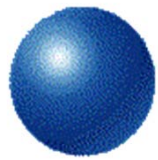
Campagnes de 2006-2007

- Prédominance de la fraction hydrophile dans les rejets urbains dans les rejets urbains
- Fraction hydrophobe minoritaire dans le milieu récepteur aval en situation d'été
- Faible nombre d'échantillons

Optimisation du protocole de fractionnement (Thèse Z. Matar)

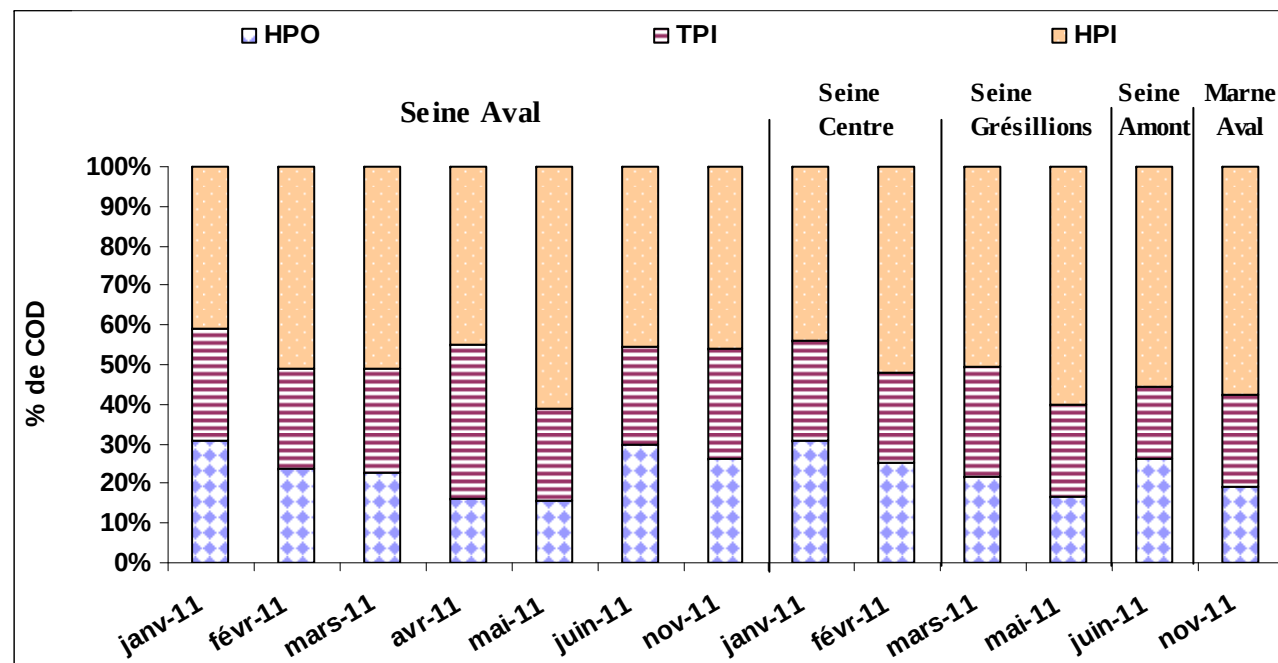
- Augmentation de la cadence analytique
- Meilleure prise en compte de la variabilité spatio-temporelle de la MOD





Quelle est la part de la fraction hydrophile dans les rejets urbains ?

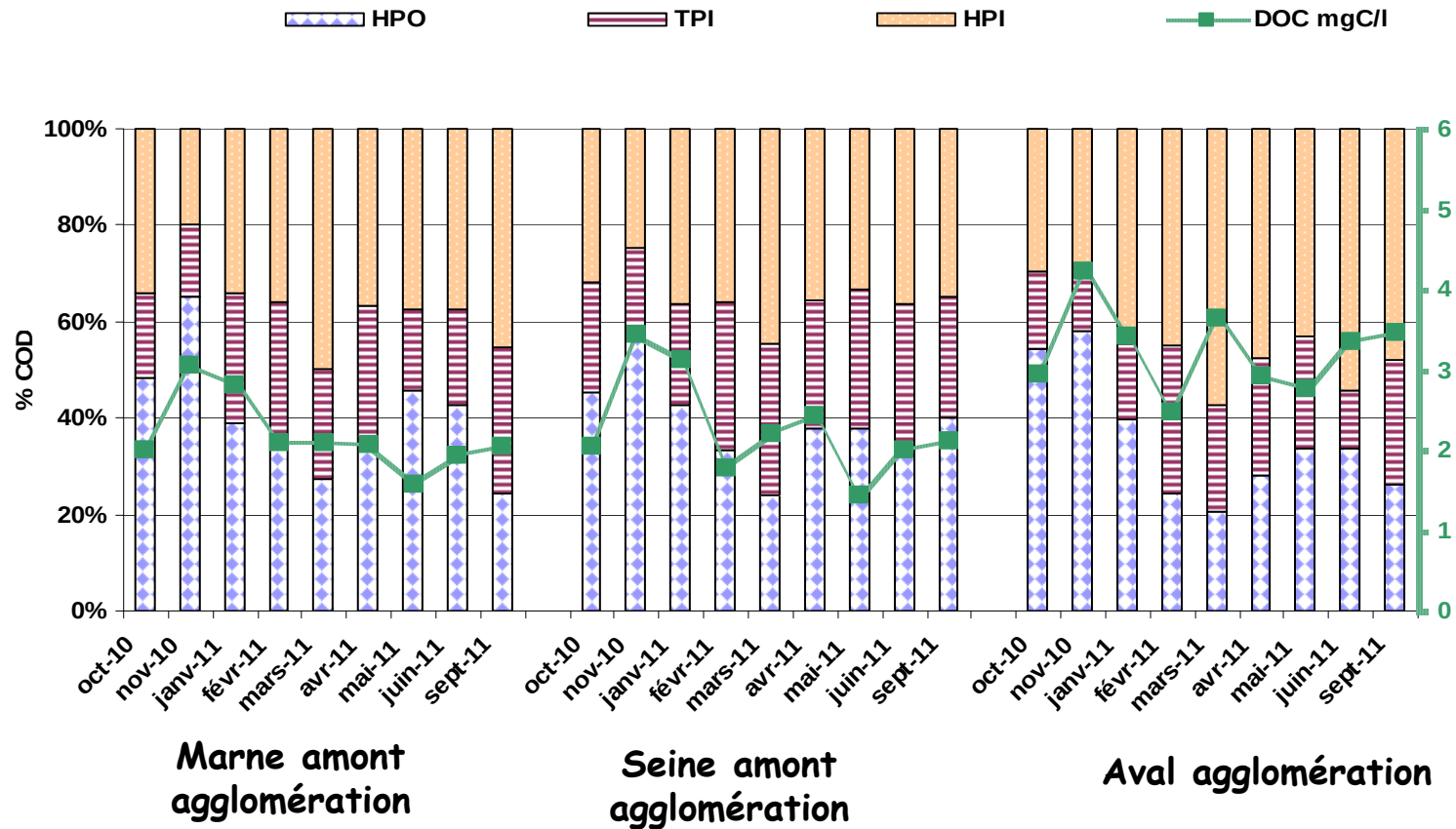
● Répartition du COD dans les rejets traités de STEP (2011)



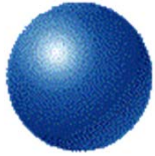
- fraction HPI est largement majoritaire (40% à 60% du COD) devant les fractions HPO (15% à 30%) et TPI (20% à 30%)
- confirmation des résultats obtenus en 2006
- pas de différence significative selon le traitement (polarité de la MOD)



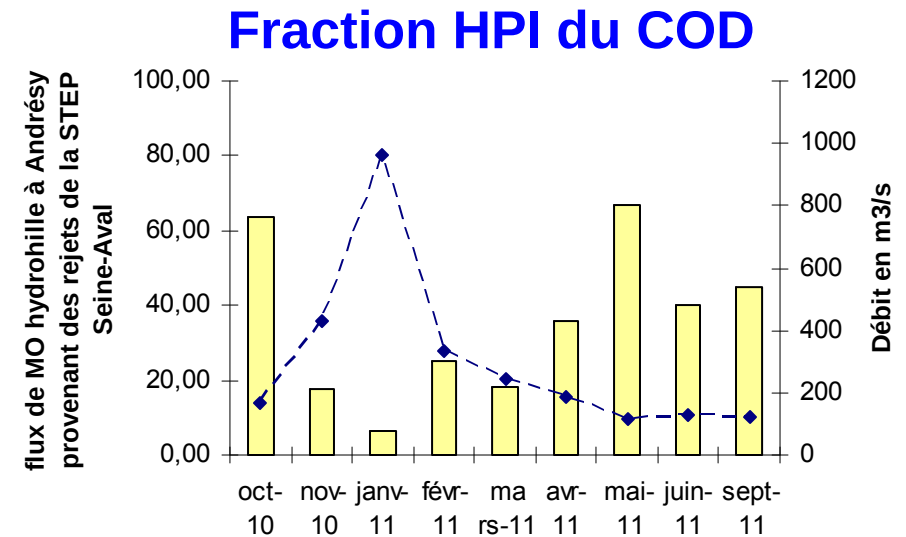
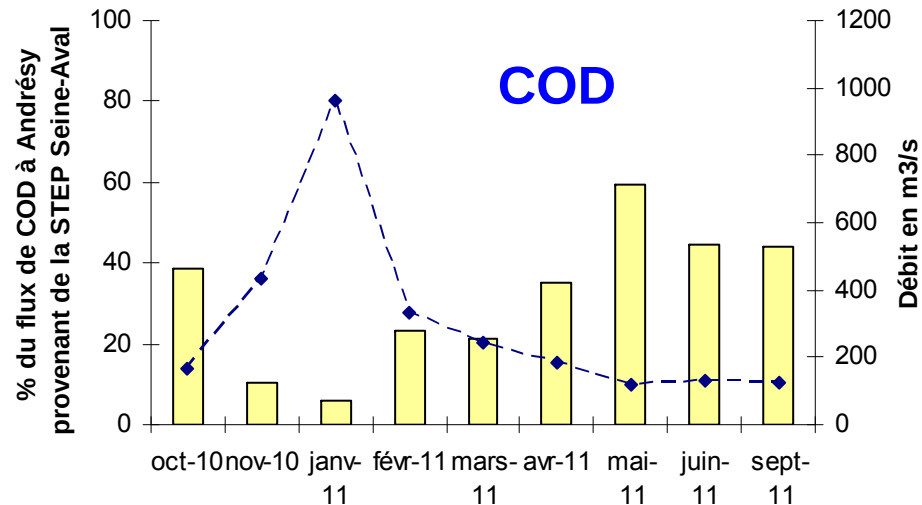
Quelle est la part de la fraction hydrophile dans le milieu récepteur ?



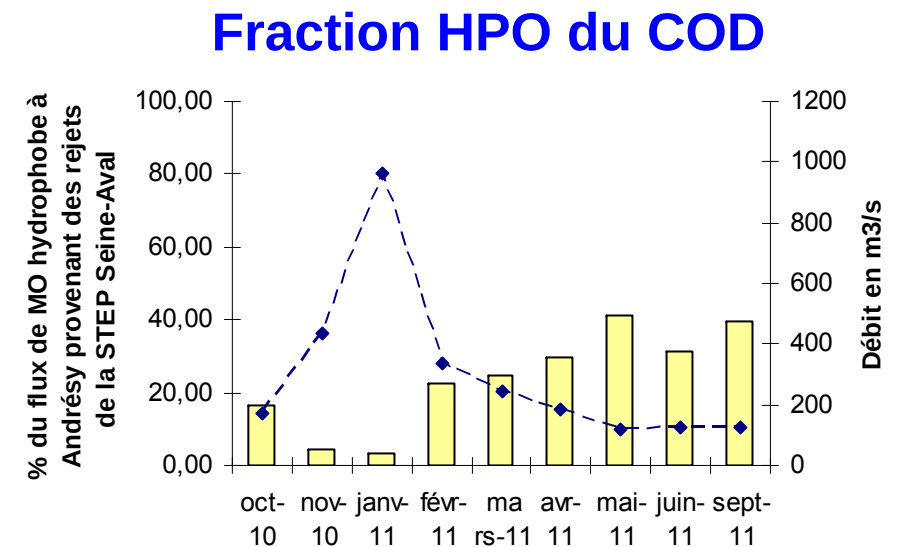
- Fraction HPO majoritaire hors périodes sèches
- Fraction HPI majoritaire en période d'étiage (aval)
- Impact fort de l'agglomération parisienne en basses eaux en termes de COD, plus modéré en termes de polarité de la MOD

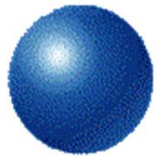


Contribution de la STEP SA au flux de MOD à Andrésey ?



- Faible en hautes eaux
- De l'ordre de 50% du COD à l'étiage
- Plus important pour la fraction HPI



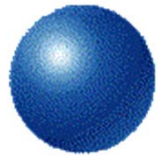


Quelle est la nature de la MOD dans les milieux aquatiques sous forte pression urbaine ?

- ❑ MOD majoritairement non hydrophobe en milieu urbain (étiage)
- ❑ Contribution important de la STEP SA au flux de MOD observé à l'aval de l'agglomération parisienne (étiage)

Rejets de la STEP Seine-Aval

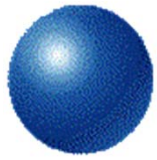
- ❑ Faible aromaticité et petite taille (analyse élémentaire, SUVA, SEC)
- ❑ Teneurs élevées en azote et en soufre
- ❑ Une forte teneur en groupements fonctionnels (élémentaire, IRTF, titrations proton)
- ❑ Et une forte présence de structures protéiniques (IRTF, Fluorescence, Pyrolyse-CG-MS) → origine biologique récente



Quelle est l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation des ETM ?

Le cas du plomb, du cuivre, du mercure et du zinc

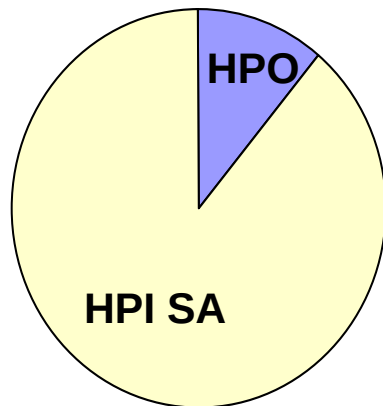
- ❑ Détermination de l'affinité complexante des différentes fractions de MOD pour ces différents métaux
 - Constantes de complexation légèrement plus élevées pour la fraction HPI des rejets de STEP (/ MOD hydrophobe provenant de zones non anthropisées)
 - Nombre de sites complexantes nettement plus important (présence forte groupements azotés et soufrés sur la fraction HPI)
 - Influence très forte de composante hydrophile de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation des métaux
- ❑ Modélisation de la spéciation de ces métaux en phase dissoute à l'aval de l'agglomération



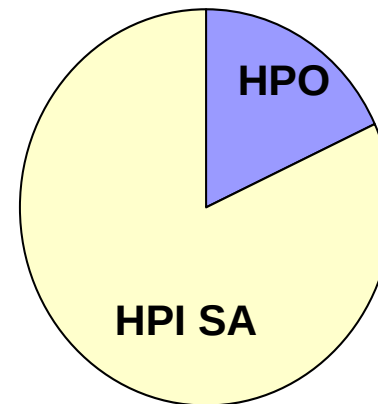
Modélisation de la spéciation du plomb dans le milieu récepteur à l'aval d'une grande agglomération

- Mélange fictif composé de 50% de HPO de l'amont de l'agglo. parisienne et de 50% de HPI de la STEP Seine Aval

pH 8; Pb = 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$

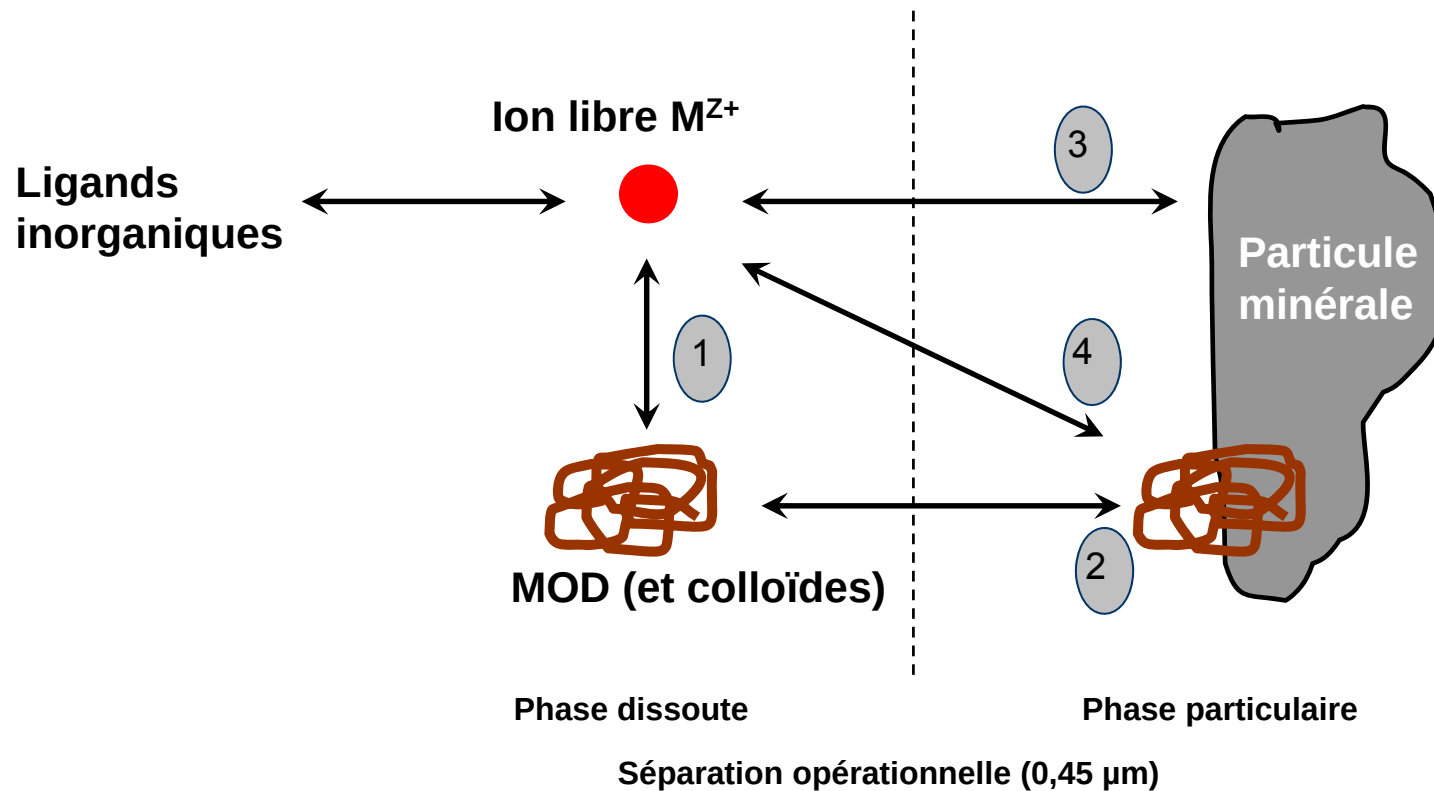


pH 8; Pb = 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$

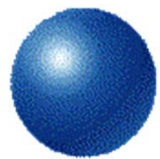


- Le plomb est majoritairement fixé à la fraction hydrophile

Quelles conséquences potentielles ?



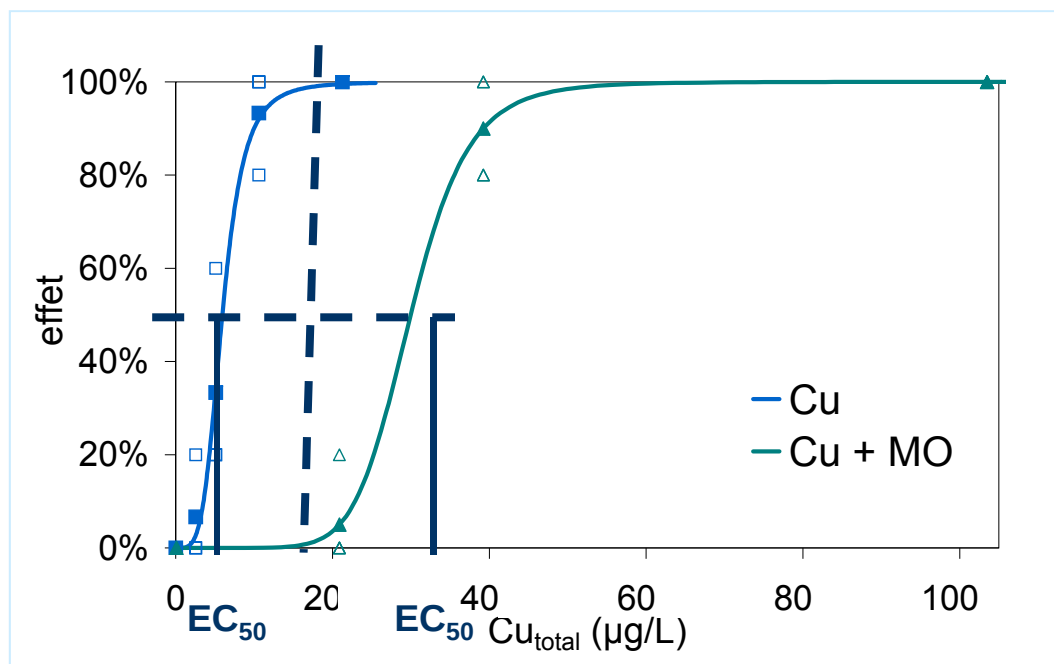
- diminution de la biodisponibilité à court-terme
- transfert vers l'aval ou stockage va dépendre de l'affinité de la MOD hydrophile pour les particules (OPUR 4)



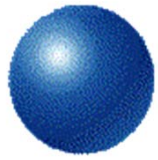
Quelle est l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la toxicité du cuivre ?

□ Biotests de toxicité aigüe: (collaboration avec Irstea Antony)

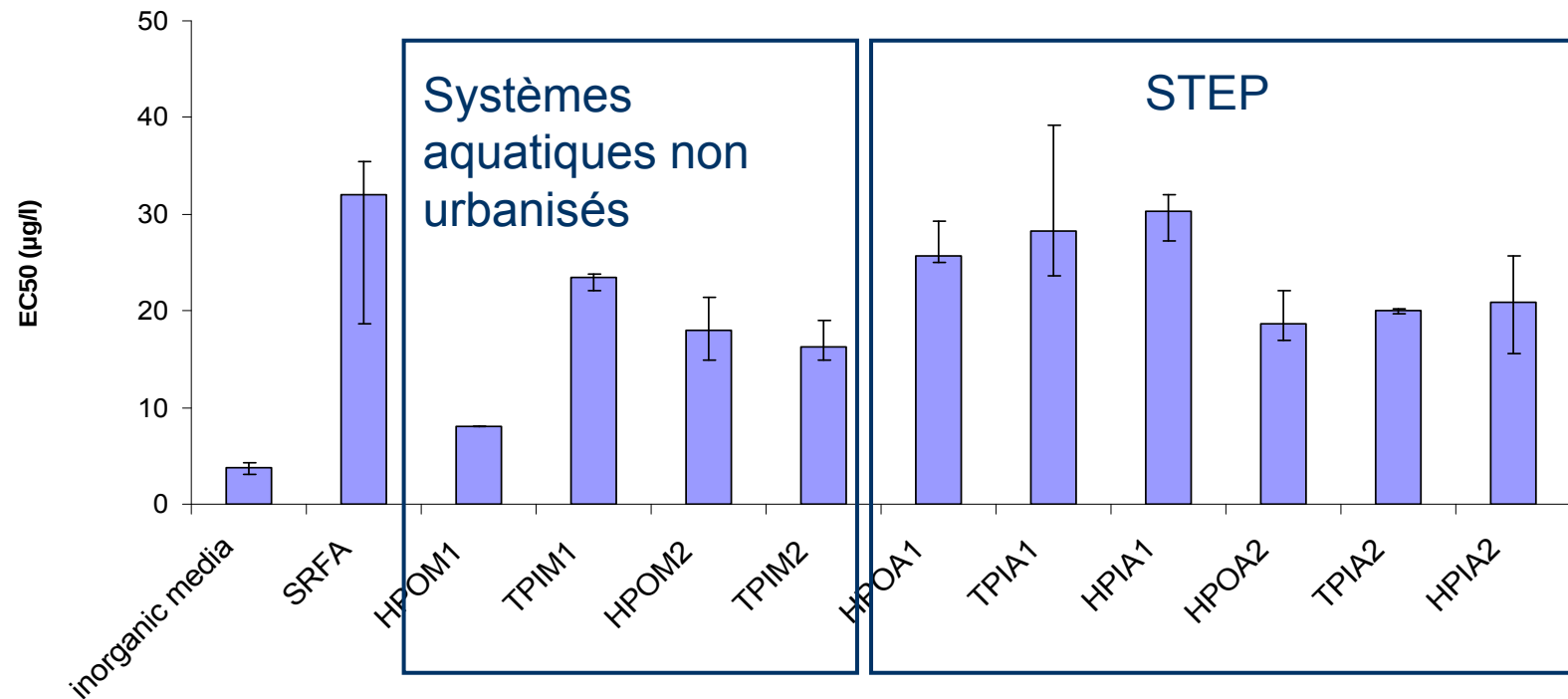
- procédure normalisée ISO 6341
- les daphnies immobilisées sont comptées après 24h d'exposition.
- Les courbes dose-réponse et les EC50 sont obtenues à l'aide d'un modèle d'ajustement non linéaire (REGTOX) des données expérimentales.



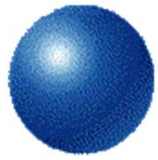
Biotests de toxicité
Microcrustaceans
Daphnia magna



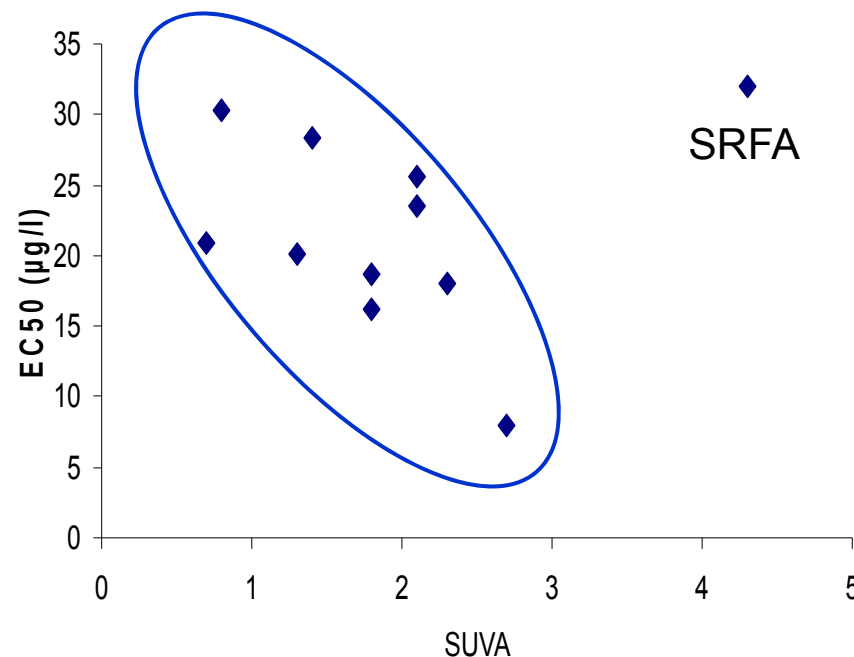
Quelle est l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la toxicité du cuivre ?



- EC50 obtenues pour la MOD de STEP et pour SRFA ne sont pas statistiquement différentes ce qui indique un effet protecteur réel de la MOD urbaine similaire à celui de la MOD hydrophobe naturelle.
- EC50 obtenues pour la MOD de STEP semblent être plus importantes que celles obtenues pour la MOD de notre site non urbanisé (Marne amont aggro.)



Quelle est l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la toxicité du cuivre ?

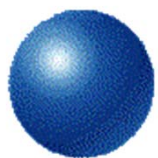


Aucun lien entre le pouvoir protecteur (EC 50) et l'aromaticité (SUVA) contrairement à ce qui peut être observé avec de la MOD naturelle (*De Schamphelaere, 2004*)



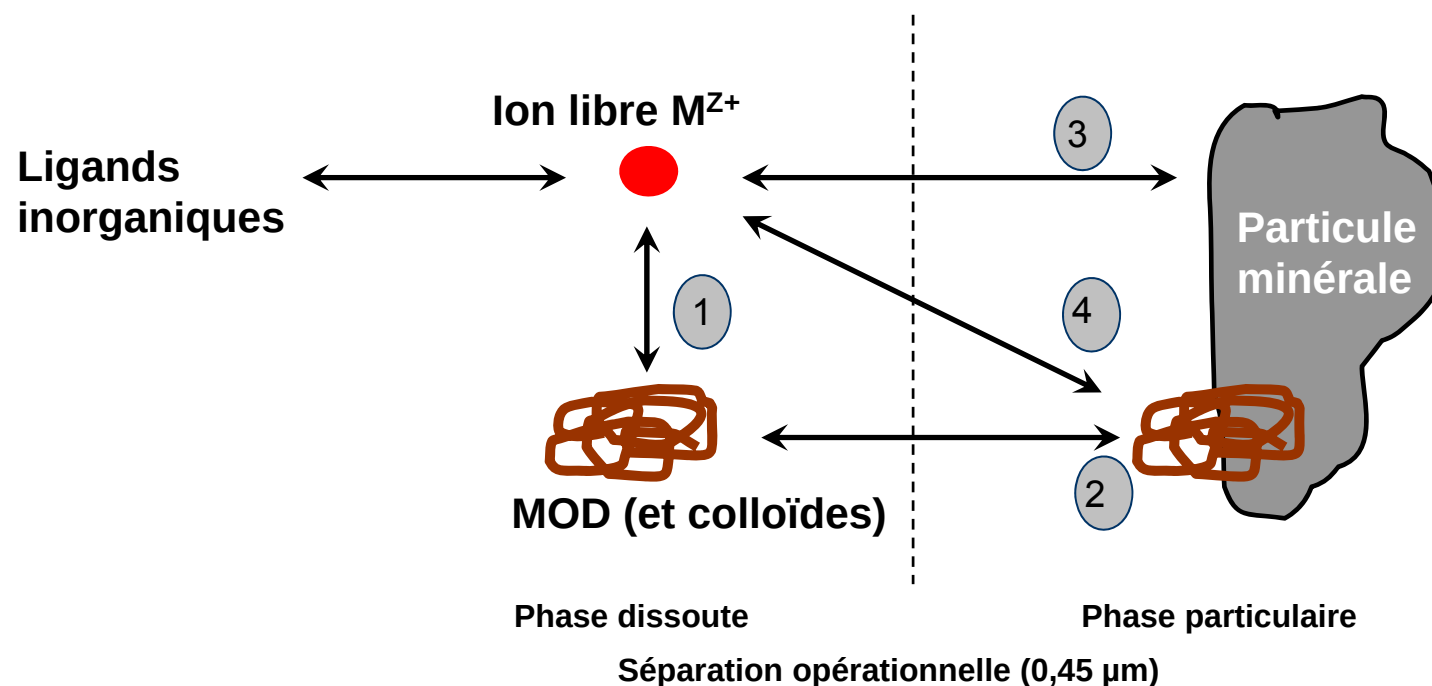
Conclusions

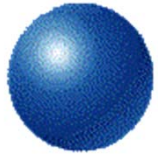
- Fortes spécificités de la MOD d'origine urbaine et contribution importante des rejets urbains au flux de MOD à l'amont de l'agglomération (notamment HPI)
- Spéciation et la biodisponibilité des métaux
 - forte teneur en groupements fonctionnels
 - forte Complexation de la MOD HPI et urbaine vis-à-vis de Cu, Pb, Hg et Zn comparée aux MOD en amont de Paris et à SRFA
 - Rôle protecteur de la MOD HPI et urbaine vis-à-vis du Cu comparé à la MOD en amont de Paris et à SRFA
 - Comportement vis-à-vis du BLM ?



Perspectives

- Etendre ces travaux aux micropolluants organiques (Thèse de Caroline Soares-Pereira (OPUR 4 et Piren Seine))
- Prendre en compte le rôle des particules





Formation de sous-produits de désinfection

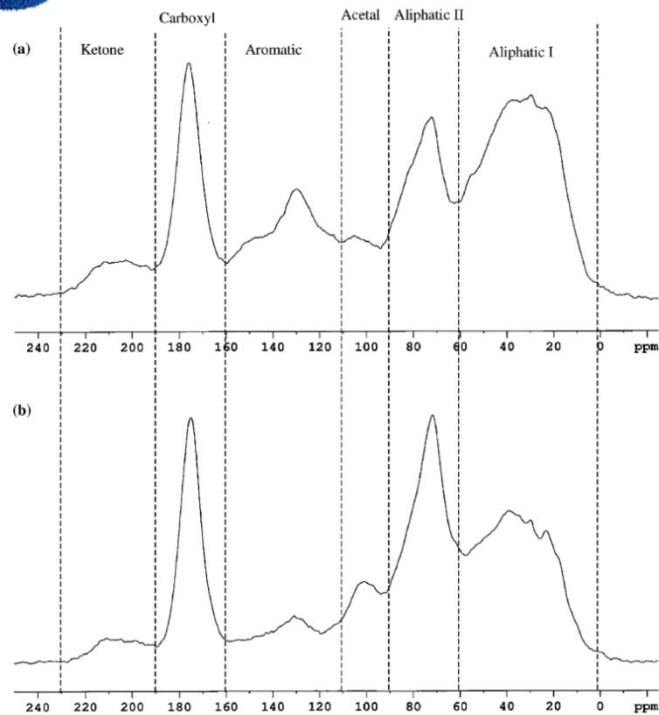


Figure 5. Quantitative ^{13}C -NMR spectra for fulvic and transphilic acids collected at the subalpine SLP site in September.

Hood, Biogeochemistry (2005) 74: 231–255

B: 270/310	Tyrosine-like, protein-like
T: 260/340	Tryptophan-like, protein-like
A: 260/450	Humic-like
M: 300/390 ^a	Humic-like, possibly marine
C: 330/445	humic-like
D: 370/500	Soil fulvic acid
E: 450/521	Soil fulvic acid
N: 280/370	Indicative of phytoplankton derived, labile material
Fluorescence Index (FI)	Higher values indicate algal vs. terrestrial derived DOC

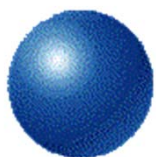
Formation d'acides haloacétiques et de trihalométhane en lien avec les caractéristiques physico/chimiques

Table 5

Correlation between qualitative parameters for STHMFP and SHAAFP (negative numbers indicate negative correlation)

DOC quality parameter	STHMFP		SHAAFP	
	R^2	P -value ^a	R^2	P -value ^a
SHAAFP	0.07	*	—	
SUVA	0.21	***	0.47	***
% Bioavailable	−0.00		−0.16	**
C:N	0.03		0.07	*
$\delta^{13}\text{C}$	−0.27	***	−0.05	*
$\delta^{15}\text{N}$	0.09	*	−0.09	*
% Aliphatic	−0.15	**	−0.50	***
% Heteroaliphatic	0.07	*	0.00	
% Anomeric	0.09	*	0.23	***
% Aromatic	0.11	*	0.55	***
% Carboxyl	0.00		0.13	**
% Ketone	−0.00		−0.02	
L8	0.27	***	0.06	*
C:V	0.01		0.10	*
S:V	0.14	**	0.31	***
T 260/340	0.00		−0.23	***
B 270/310	−0.01	**	−0.42	***
A 260/450	0.19	*	0.22	***
M 300/390	0.10	**	0.02	***
C 330/445	0.21	***	0.39	***
D 370/500	0.19	**	0.60	***
E 450/521				
N 280/370	0.04		−0.02	**
Fluorescence Index	−0.02		−0.16	**

^a $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$.



Formation de sous-produits de désinfection

En lien avec la polarité

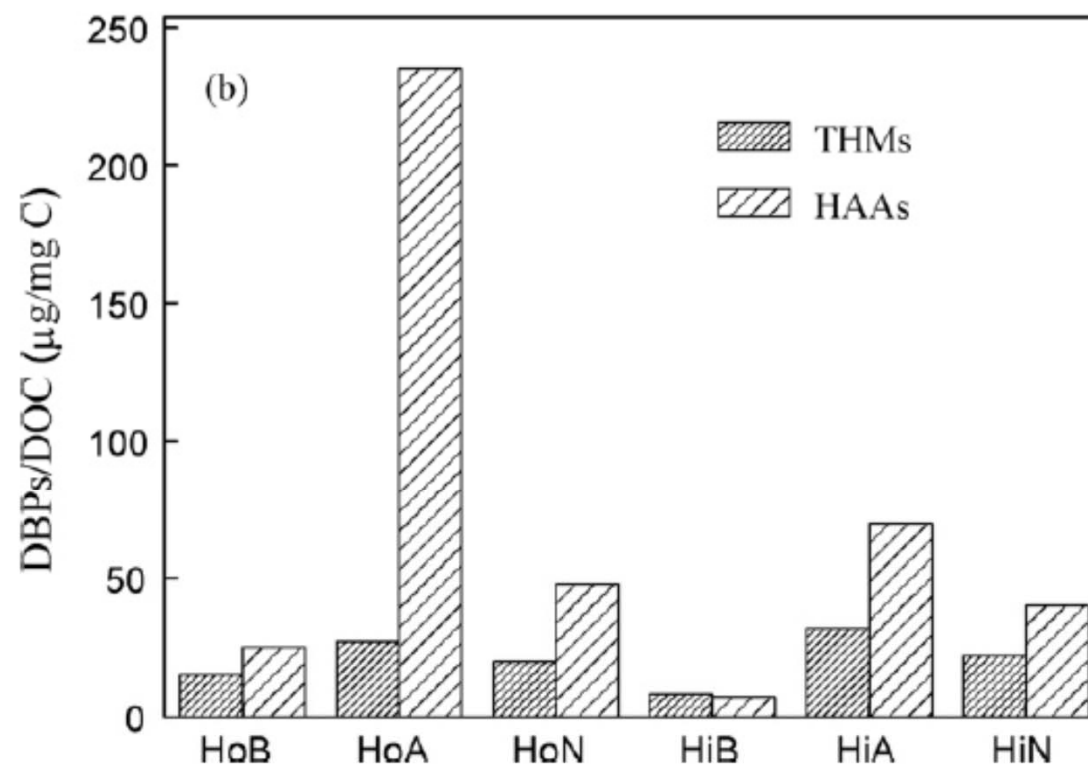
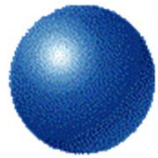
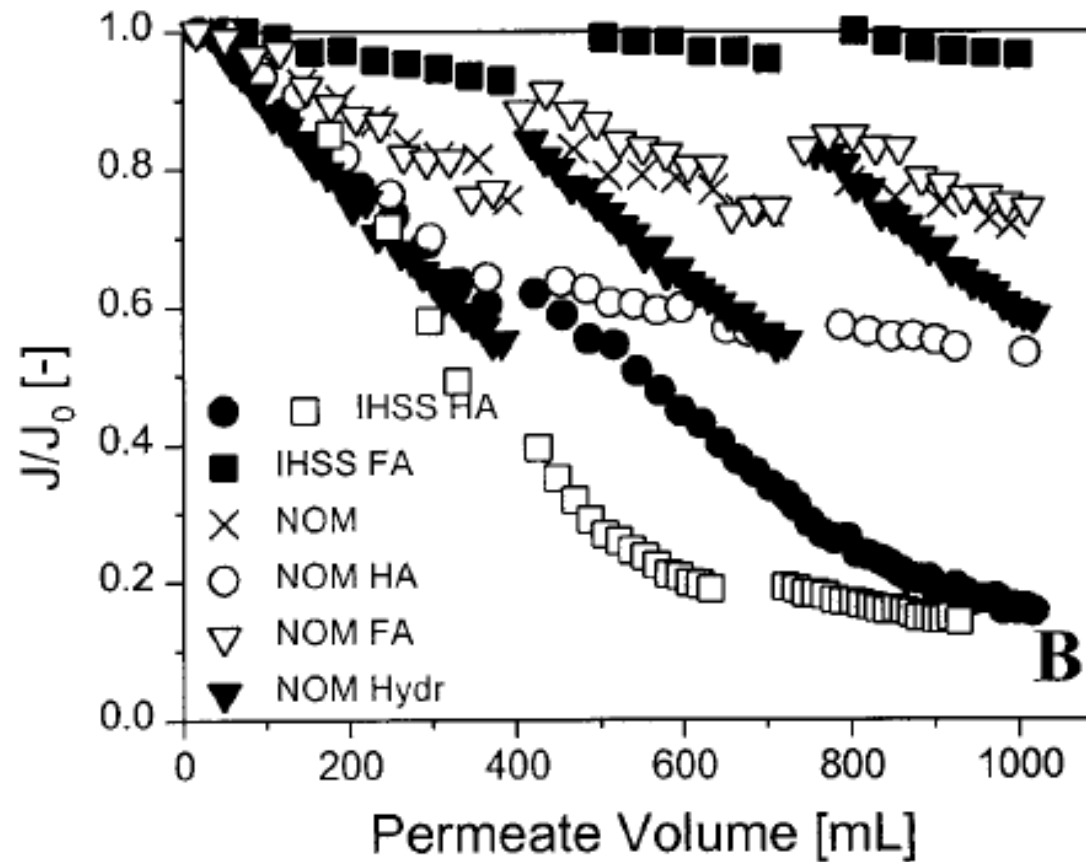


Fig. 2. (a) Percent of DOC and SUVA of DOM fractions from reuse water of Gaobeidian STP. (b) THMs and HAAs formation potential per DOC of DOM fractions. DOM fractions are HoB, hydrophobic bases; HoA, hydrophobic acids; HoN, hydrophobic neutrals; HiB, hydrophilic bases; HiA, hydrophilic acids; HiN, hydrophilic neutrals.

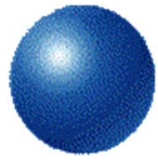


Colmatage des membranes d'ultrafiltration



E. Aoustin et al. / Separation/Purification Technology 22-23 (2001) 63–78

(Filtres en cellulose régénéré)



Effet sur les micropolluants organiques



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Membrane Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/memsci



The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration

Doris Jermann^a, Wouter Pronk^{a,*}, Markus Boller^a, Andrea I. Schäfer^b

^a Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag), 8600 Dübendorf, Switzerland

^b School of Engineering and Electronics, The University of Edinburgh, Edinburgh, UK