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 :





Utilisation de disques chélatants pour la détermination des métaux labiles dans les rejets urbains et le milieu récepteur

Gilles Varrault, Vincent Rocher, Grazielle Bracmort, Zeinab Matar, Yoann Louis













La Seine, fleuve sous forte pression

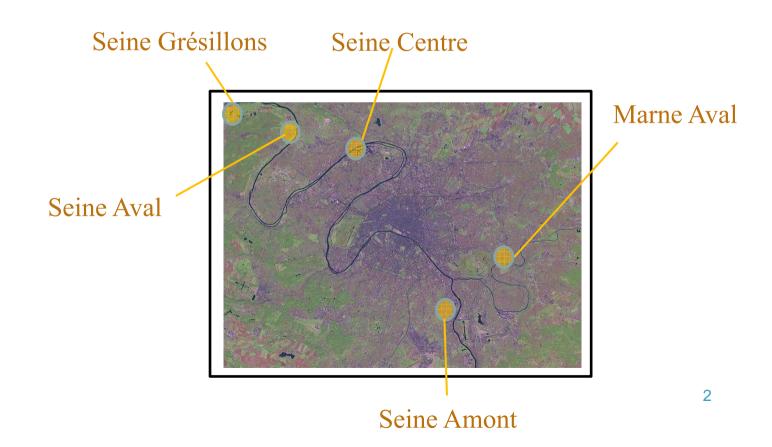
Débit moyen Seine = $300 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$

Débit moyen $SIAAP = 25 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$

 \rightarrow 100 m³.s⁻¹ à l'étiage

8 millions d'habitants, 2000 km²

→ Région IdF: une quarantaine de stations déclassées en 2007 et 2008 (Cuivre et Zinc) en termes d'état écologique (NQE)





Questions?

Niveaux de contamination (NQE) ?
Apports des rejets urbains ?
Sous quelle forme ?



Particulaire



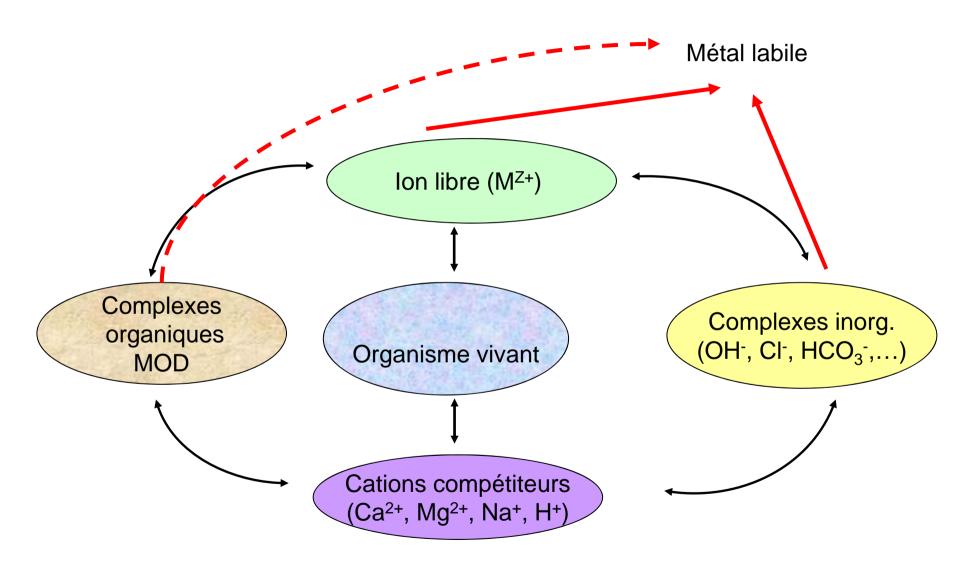
Dissoute

Biodisponible

Rapprochement de la toxicité Anticipation de la réglementation

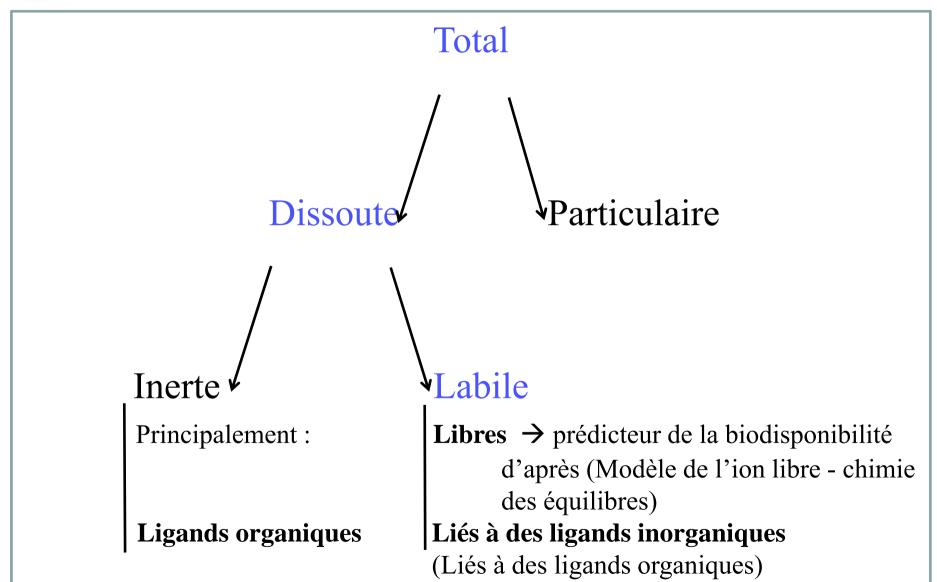


Estimation du métal biodisponible ?





Contexte : la spéciation des métaux





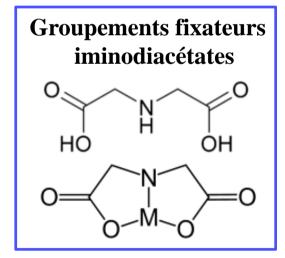
Objectifs?

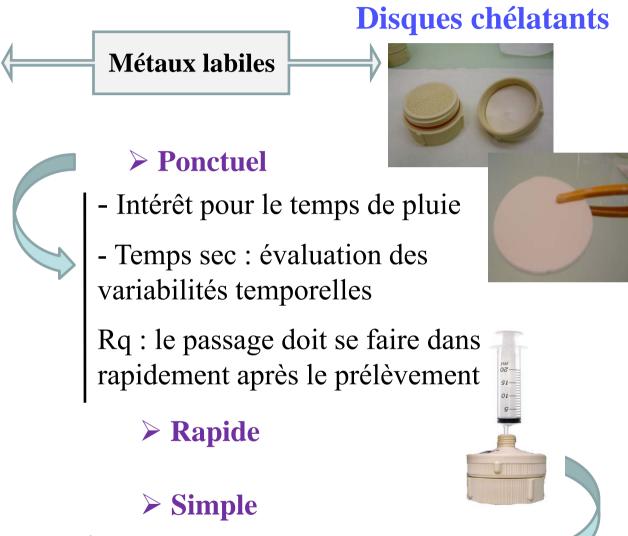
- Disposer d'une méthode simple, fiable et robuste de détermination des métaux labiles dans les rejets urbains et dans le milieu récepteur
- Transfert vers les opérationnels
- Collaboration avec la DDP du SIAAP, encadrement commun (avec V. Rocher) d'un stage de Master 2 (Grazielle Bracmort) en 2010
- Campagne commune d'échantillonnage en 2011 avec la cellule technique de la DDP du SIAAP



Choix de la méthode







Transfert dans un cadre opérationnel: SIAAP....

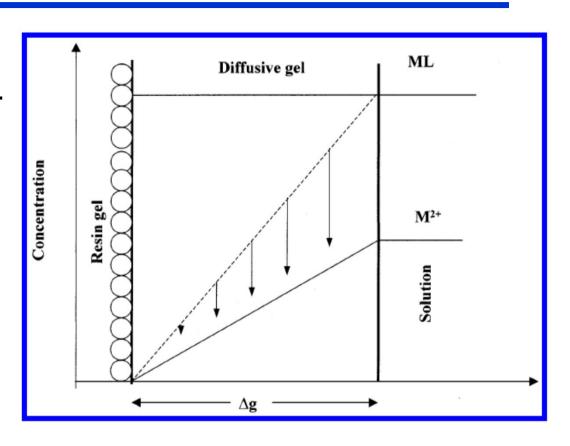


La quantité de métal labile dépend-elle de la méthode de mesure ?

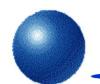
• Métaux labiles: métaux libres + métaux complexés mais qui se dissocient pendant la mesure

•Temps laissé à la dissociation du complexe

- DGT: quelques minutes (temps de transfert dans le gel diffusif)
- Disques chélatants: 0.1 à 0.5 s (selon le débit de filtration)
- Electrochimie: quelques ms



La quantification du métal labile est « méthode-dépendante »



Validation et Application de la méthode

1) Validation de la méthode



2) Caractérisation des eaux



Temps sec - Temps de pluie

Evaluation des niveaux de contamination

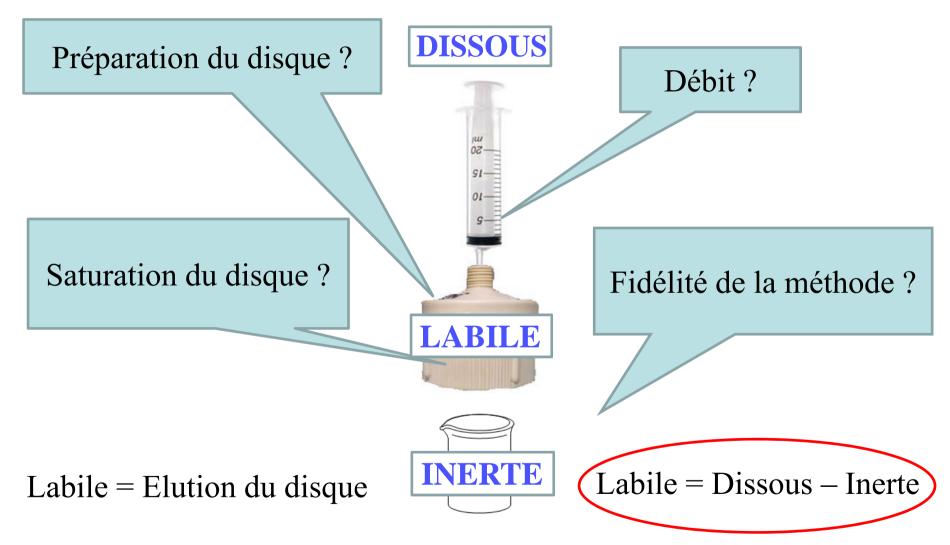
Rejets de STEP

Temps sec - Temps de pluie

Impact de l'assainissement









Préparation du disque?

DISSOUS

But:

- 1) Décontamination des disques : lavages à l'acide
- 2) Bon pH de fixation : lavage à l'acétate d'ammonium à pH= 5,4

Labile = Dissous – Inerte:

Blanc nécessaire

Décontamination supplémentaire des disques non nécessaire





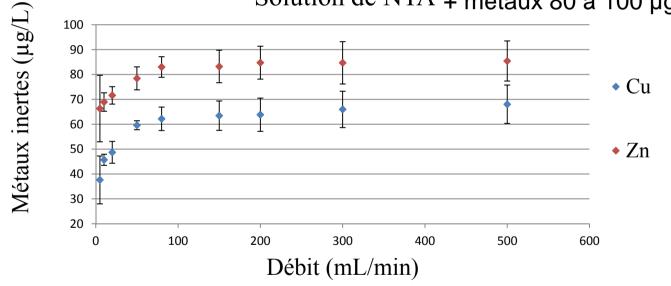


Influence du débit :

Solutions synthétiques (Ligands + métaux)

Différents débits

Solution de NTA + métaux 80 à 100 µg/L

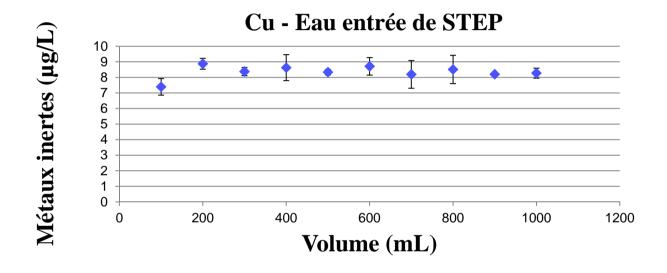


Débit : au moins 100 mL/min jusqu'à 500 mL/min

Utilisable sur le terrain avec une seringue (sans pompe)



<u>Théorie</u>: Saturation sites de fixation \rightarrow 10 à 20L Passages et analyses ICP de \neq volumes de solutions



Pratique : pas de saturations dans nos conditions opératoires.

Colmatage à partir de 1 à 2L

Saturation?

Colmatage:



Débit



10 mesures

Réplicabilité :

Même disque, même opérateur

Répétabilité :

Disques ≠, même opérateur

Reproductibilité:

Disques ≠, opérateurs ≠

→ Méthode fidèle Intervalles de confiance < 10% moyenne

Fidélité de la méthode?



Caractérisation du métal labile mesuré avec les disques chélatants: Etude de la labililité de complexes ML bien connus

4 ligands connus, plus ou moins complexants

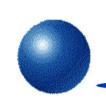
%Métaux labiles	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Glycine	90	90	70	100	50	100	100
Citrate Pouvoir	100	80	0	10	20	40	90
NTA Complexa		10	0	10	0	5	5
EDTA	1	2	10	1	2	1	0

Avec la technique disques chélatants:

- les complexes établis avec la glycine sont pleinement labiles pour le cuivre et partiellement labiles pour le Nickel
- les complexes établis avec le citrate, le NTA et l'EDTA sont inertes pour le cuivre et pour le nickel

Avec la technique DGT:

- les complexes établis avec la glycine, le citrate et le NTA sont pleinement labiles pour le cuivre et le Nickel (scally et al., 2003)
- -les complexes établis entre l'EDTA et le cuivre et le nickel sont totalement inertes (scally et al., 2003)
- Illustration de l'aspect « opérationnel » de la quantification des métaux labiles
- « métal labile-disque » potentiellement plus faible que « métal-labile DGT »



Application de la méthode à des matrices environnementales

Mesure des métaux labiles, dissous et totaux

Temps sec

Milieu récepteur STEP

Temps de pluie

Milieu récepteur

STEP



Application de la méthode à des matrices environnementales

Mesure des métaux inertes et dissous en période de temps sec

Milieu récepteur Zone amont de l'agglo. Juin à Sept. 2011 Rejets de la STEP SA Juin à Sept. 2011





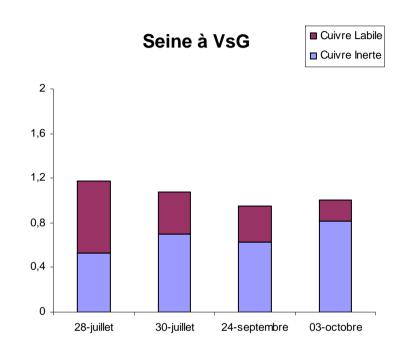
Marne: Torcy (n=4)

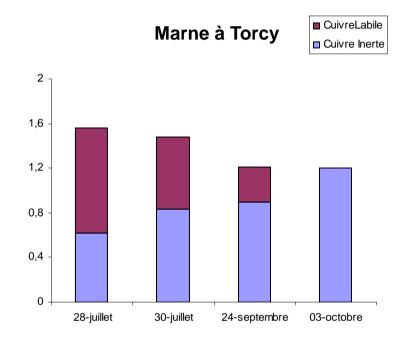
Seine: Villeneuve Saint Georges (n=4)

n = 5 (SIAAP)



Milieu récepteur par temps sec

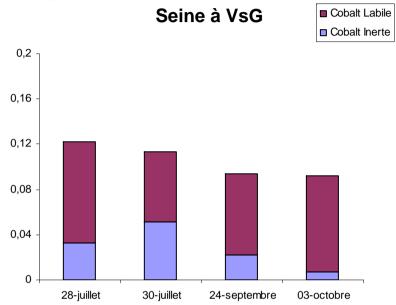




- Variabilité faible des concentrations en métaux dissous, légèrement supérieures dans la Marne
- Variabilité forte des concentrations en métaux labiles
- La fraction inerte se situe entre 40% et 100% et augmente au cours de la saison



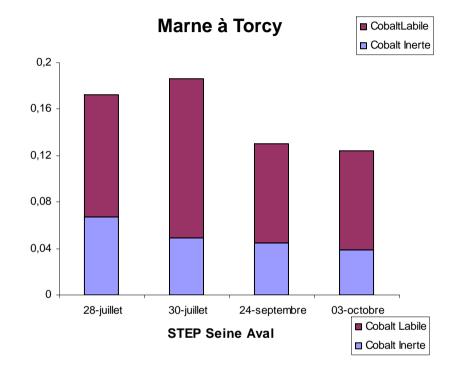
Milieu récepteur et rejets de STEP par temps sec

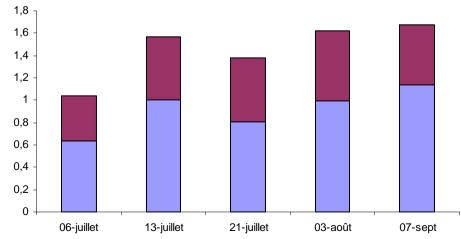


MR: Variabilité faible des concentrations en Co dissous, légèrement supérieures dans la Marne. La fraction inerte varie de 20% à 40% et diminue au cours de la saison

STEP SA: concentrations 10x supérieures avec une fraction inerte nettement supérieure (60 à 70% du dissous)

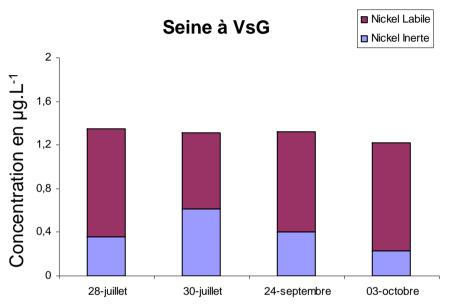
⇒ Rôle de la MOD





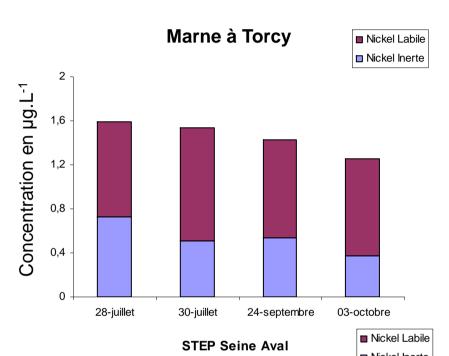


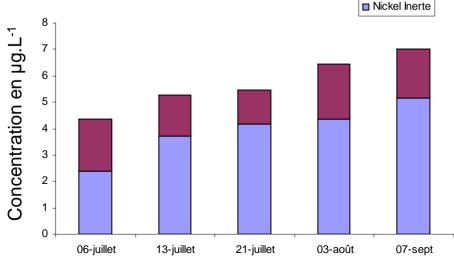
Milieu récepteur et rejets de STEP par temps sec



MR: Variabilité faible des concentrations en Ni dissous, légèrement supérieures dans la Marne. La fraction inerte varie de 30% à 40%

STEP SA: concentrations 3 à 4 x supérieures avec une fraction inerte nettement supérieure (70% du dissous) ⇒ Rôle de la MOD

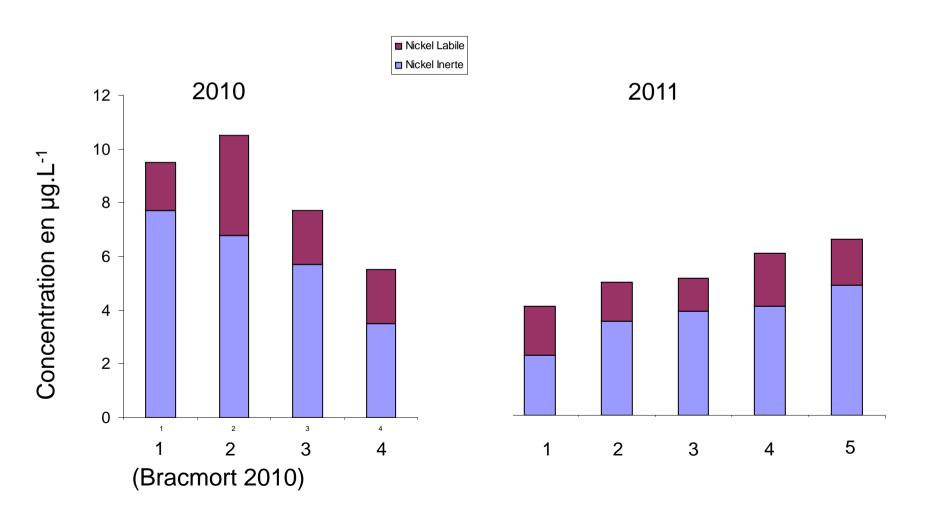






Rejets de STEP par temps sec

Nickel dans les rejets traités de la STEP Seine-Aval en 2010 et 2011





Apports de la STEP Seine Aval

Comparaison des apports métalliques estimés de la STEP S.A et des apports estimés du milieu récepteur amont

- [C] moyenne (n=4) à VsG, débit Seine : 70 m³.s⁻¹ ; 200 m³.s⁻¹
- [C] moyenne à Torcy (n=4), débit Marne : 35 m³.s⁻¹ ; 100 m³.s⁻¹
- [C] moyenne de la STEP S.A (n=5) : 20 m³.s⁻¹

flux rejets SA/ flux milieu rec. amont (Débit moyen-Débit étiage)	Co	Ni
Métaux dissous	0,8-2,3	0,3-0,8
Métaux labiles	0,4-1,2	0,1-0,4

- Apports estimés importants, surtout pour le cobalt et surtout pour le dissous (même pour un débit moyen)
- Apports proportionnellement plus faibles de métaux labiles
- Valeurs cohérentes avec les études précédentes (Bracmort 2010, Buzier 2004)



Application de la méthode à des matrices environnementales

Mesure des métaux labiles et dissous

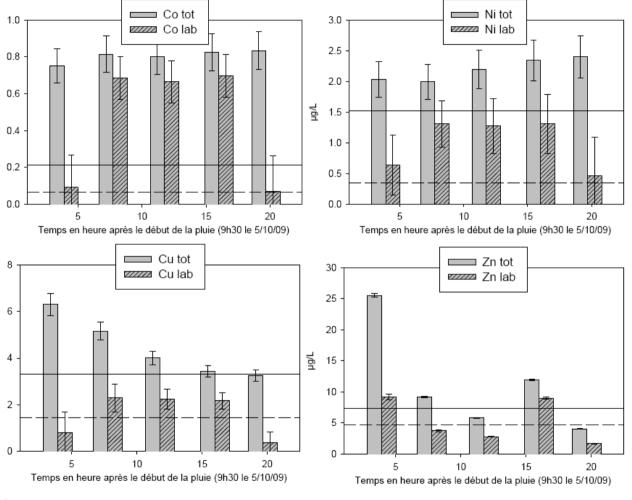
Temps de pluie

Milieu récepteur





Milieu récepteur temps de pluie (campagne temps de pluie 2009-Piren Seine)

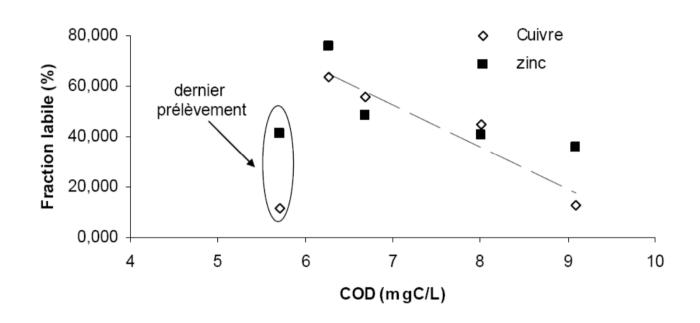


- Augmentation des concentrations entre le temps sec et le temps de pluie Co>Zn>Ni= Cu (dissous total) Co>Ni>Cu=Zn (labile)
- Variation importante de la proportion de labile entre le temps sec et le temps de pluie et durant l'évènement de temps de pluie

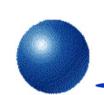
Concentrations en cobalt, nickel, cuivre, zinc et plomb dissous totaux et labiles dissous relevées sur la Gondoire lors de l'épisode de temps de pluie en fonction du temps écoulé après le début de l'évènement pluvieux (5 octobre 2009)



Milieu récepteur temps de pluie (campagne temps de pluie 2009-Piren Seine)



- Diminution de la fraction de labile (% du dissous total) avec l'augmentation de la concentration en COD sur la Gondoire lors de l'épisode de temps de pluie (5 octobre 2009)
- Mise en évidence dans le milieu récepteur lors d'un évènement de temps de pluie de l'influence de la MOD sur la labilité des métaux



Application de la méthode à des matrices environnementales

Mesure des métaux labiles, dissous et totaux





Rejets urbains

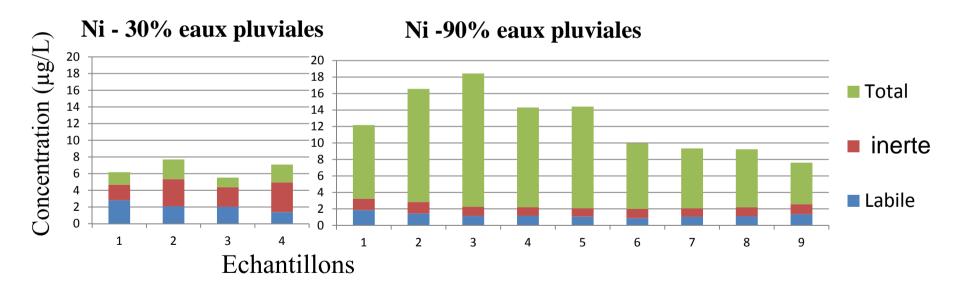




Eaux de STEP: temps de pluie

Eaux provenant du déversoir d'orage de Clichy 2 temps de pluie : prélèvements d'échantillons toutes les ½ heures

Date	09/06/2010	12/07/2010
% eaux pluviales dans l'effluent	30% (900 μS/cm)	90% (200 μS/cm)



Effluent pluvial: Apport métaux totaux

Conclusions



- 2) Utilisable en routine en laboratoire et transférable aux gestionnaires et opérationnels
 - Attention aux contaminations !!!
 - Contenants
 - Solvants et réactifs
 - Echantillonnage
 - Durée de conservation avant spéciation