

Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur

Caroline Soares-Pereira, Adèle Bressy, Gilles Varrault

 **île de France**

Action financée par la région Ile-de-France



**eau
seine
NORMANDIE**

**VAL de
MARNE**
Conseil général

 **hauts-de-seine**
LE DÉPARTEMENT

MAIRIE DE PARIS  **Environnement**

SYNDICAT INTERDÉPARTEMENTAL POUR L'ASSAINISSEMENT
SIAAP
DE L'AGGLOMÉRATION PARISIENNE

seine saint DENIS
LE DÉPARTEMENT

 **ENGEES**
ÉCOLE NATIONALE DU GÉNIE DE L'EAU
ET DE L'ENVIRONNEMENT DE STRASBOURG

Cerea

Centre d'Enseignement
et de Recherche
en Environnement
Atmosphérique

 **eau
de Paris**
service public de l'eau

leesu
laboratoire eau environnement systemes urbains

CSTB
le futur en construction

 **IFSTTAR**

LCPP

 **Cerema**

Pourquoi s'intéresser à la matière organique dissoute (MOD) ?

- En station d'épuration
 - Adsorption des micropolluants sur le CAP (abattement)
 - Colmatage des bioréacteurs à membranes
 - Moussage dans les bassins biologiques
 - Impact sur le milieu récepteur
- Dans les milieux récepteurs
 - Spéciation des micropolluants en phase dissoute (⇒ toxicité)
 - Devenir des micropolluants
 - Sorption des micropolluants sur les particules (spéciation dissous/particulaire ⇒ transfert dans les hydrosystèmes)
- En potabilisation des eaux
 - Abattement de la MOD (respect Norme)
 - Formation de sous produits de désinfection

Pourquoi s'intéresser à la MOD « urbaine » en particulier ?

- En station d'épuration: elle est seule présente !
- Dans les milieux récepteurs
 - Caractéristiques physico-chimiques différentes de celles du milieu récepteur

Caractéristiques différentes des MOD urbaine et naturelle d'origine terrigène

MOD d'origine urbaine vs MOD naturelle d'origine terrigène

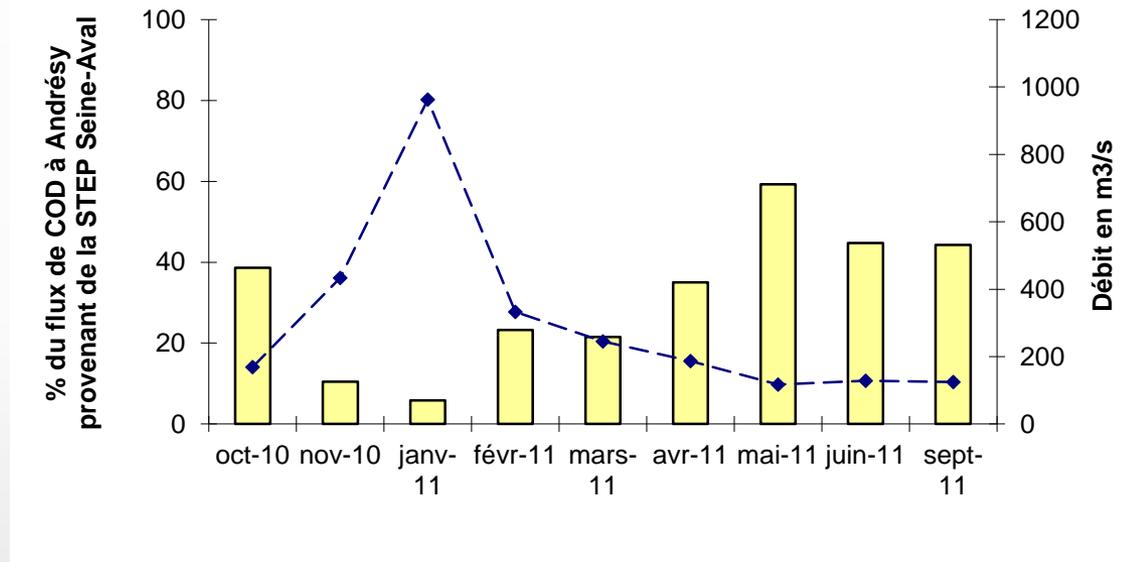
- Moins de groupements aromatiques, moins hydrophobe (\Rightarrow impact potentiel sur la sorption des micropolluants sur des particules)
- Plus de groupements fonctionnels notamment azotés et soufrés
- Poids moléculaire plus faible

Pourquoi s'intéresser à la MOD « urbaine » en particulier ?

- En station d'épuration: elle est seule présente !
- Dans les milieux récepteurs
 - Caractéristiques physico-chimiques différentes de celles du milieu récepteur
 - Moins hydrophobe (\Rightarrow impact potentiel sur la sorption des micropolluants sur des particules)
 - Plus de groupements fonctionnels notamment azotés et soufrés
 - Poids moléculaire plus faible
 - Présente en quantités importantes

Quantités importantes de MOD dans le milieu récepteur

- Fraction du flux de COD en Seine (Andrésey) provenant de la STEP Seine-Aval



- Augmentation du caractère hydrophile lors de la traversée de l'agglomération parisienne en basses-eaux
 - 35 à 40% de COD hydrophile à l'amont
 - 50 à 55% à l'aval

Pourquoi s'intéresser à la MOD « urbaine » en particulier ?

- En station d'épuration: elle est seule présente !
- Dans les milieux récepteurs
 - Caractéristiques physico-chimiques différentes de celles du milieu récepteur
 - Moins hydrophobe (⇒ impact potentiel sur la sorption des micropolluants sur des particules)
 - Plus de groupements fonctionnels notamment azotés et soufrés
 - Poids moléculaire plus faible
 - Présente en quantités importantes, jusqu'à 60% du total à l'étiage
 - Forte influence sur la spéciation et la biodisponibilité des ETM à l'aval de l'agglomération parisienne

Influence sur la complexation des métaux

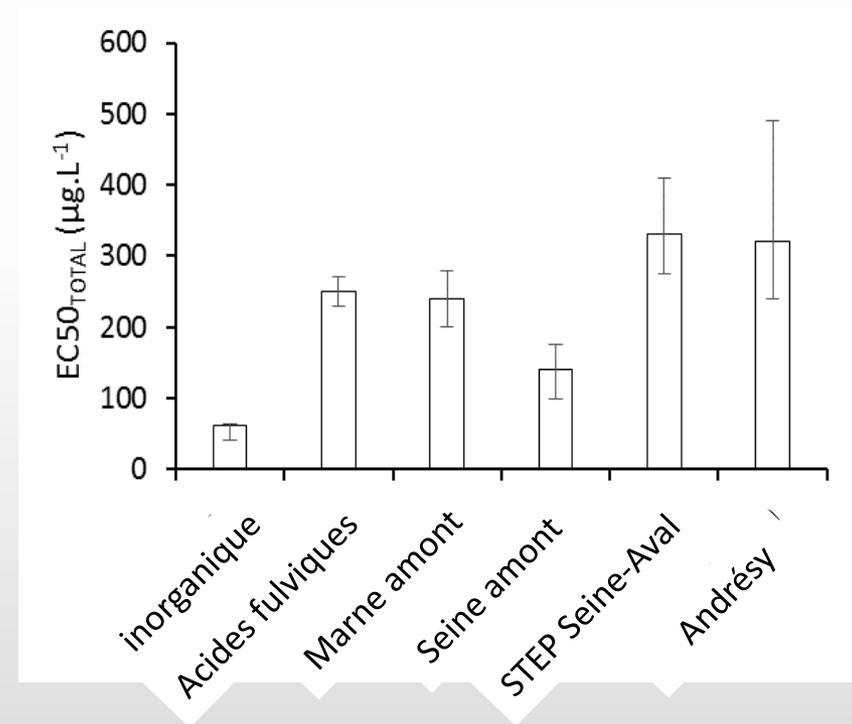
- Constantes de complexation entre la MOD (urbaine et issue du milieu récepteur) déterminées expérimentalement
- Modélisation de la complexation à l'aval de l'agglomération parisienne
 - 80 à 90% du plomb et du mercure complexés par la MOD urbaine à l'aval de l'agglomération (Seine)
 - Diminution de la concentration de cuivre libre (-70%) à l'aval ⇒ diminution de la toxicité du cuivre

Pernet-Coudrier et al., 2011; Muresan et al., 2011, Louis et al., 2011; Matar et al., 2015

Influence de MOD d'origine urbaine sur la biodisponibilité du cuivre

Biotests (daphnies) effectués en présence de cuivre à des concentrations croissantes et de différents types de MOD
EC50 obtenues à partir des courbes doses-réponses

- La MOD d'origine urbaine joue un rôle important sur la biodisponibilité du cuivre
- Sans aucun lien avec son aromaticité



Matar et al. (2015)

Pourquoi s'intéresser à la MOD « urbaine » en particulier ?

- En station d'épuration: elle est seule présente !
- Dans les milieux récepteurs
 - Caractéristiques physico-chimiques différentes de celles du milieu récepteur
 - Moins hydrophobe (⇒ impact potentiel sur la sorption des micropolluants sur des particules)
 - Plus de groupements fonctionnels notamment azotés et soufrés
 - Poids moléculaire plus faible
 - Présente en quantités importantes, jusqu'à 60% du total à l'étiage
 - Forte influence sur la spéciation et la biodisponibilité des ETM à l'aval de l'agglomération parisienne
- Travaux menés aux LEESU de 2006 à 2012 (OPUR et Piren-Seine)

B.Pernet-Coudrier, Z. Matar, B. Muresan, Y. Louis

Objectif

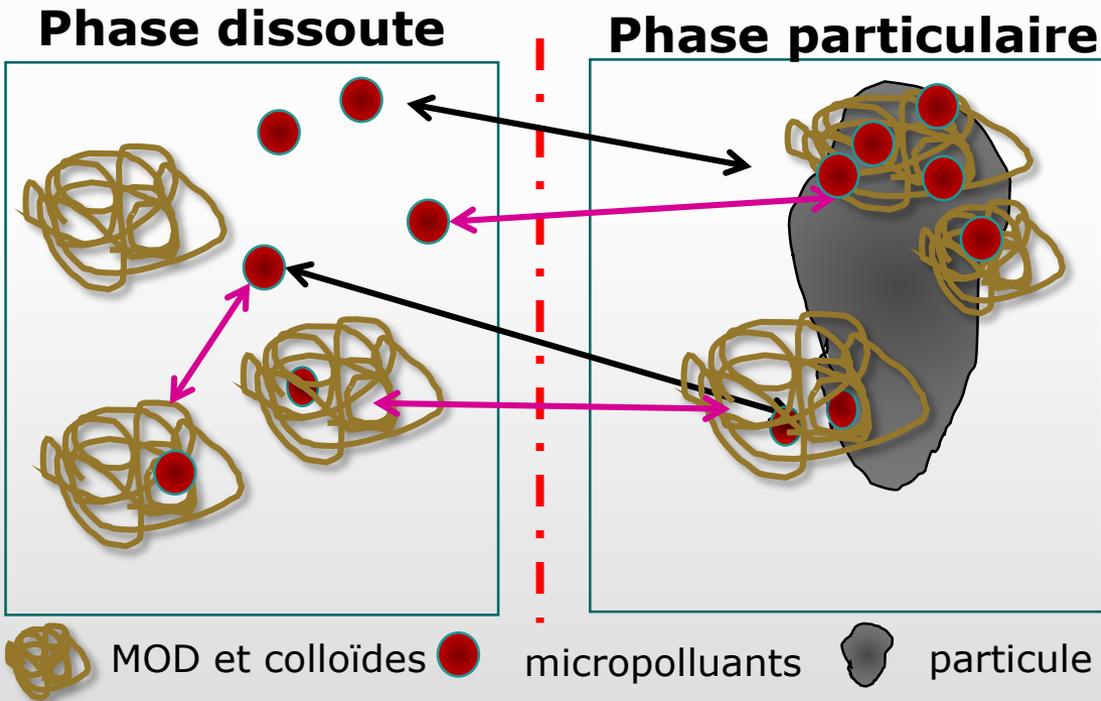
Caractériser et comparer l'influence de la MOD d'origine terrigène (naturelle) et de la MOD d'origine urbaine sur l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur et en STEP

1^{ère} présentation: Le cas de l'adsorption des ETM dans le milieu récepteur

2^{ème} présentation: le cas de l'adsorption des micropolluants sur le CAP (épuration)

Thèse de Caroline Soares-Pereira
Action 10-3

Quelles interactions dans un système MOD-particules-micropolluants ?



1. Compétition entre MOD et micropolluants pour les sites de surface des particules

(Moon *et al.*, 2003)

2. Augmentation de la capacité de fixation

(Saada *et al.*, 2003)

3. Maintien en phase dissoute

4. Adsorption MOD-micropolluants

(Wu *et al.*, 2011)

5. Obstruction de pores

(Newcombe *et al.*, 2002 ; Li *et al.*, 2003)

Méthodologie

○ Les particules

- Montmorillonite, goethite, quartz (≈ 100 mg/L)
- Charbon actif en poudre (10 mg/L) - Collab. Thèse R.Mailler; pilote Carboplus (SIAAP)

○ Les MOD (≈ 10 mgC/L)

- Acides fulviques
- Sortie STEP Seine-Aval et Seine-Centre

○ Les micropolluants

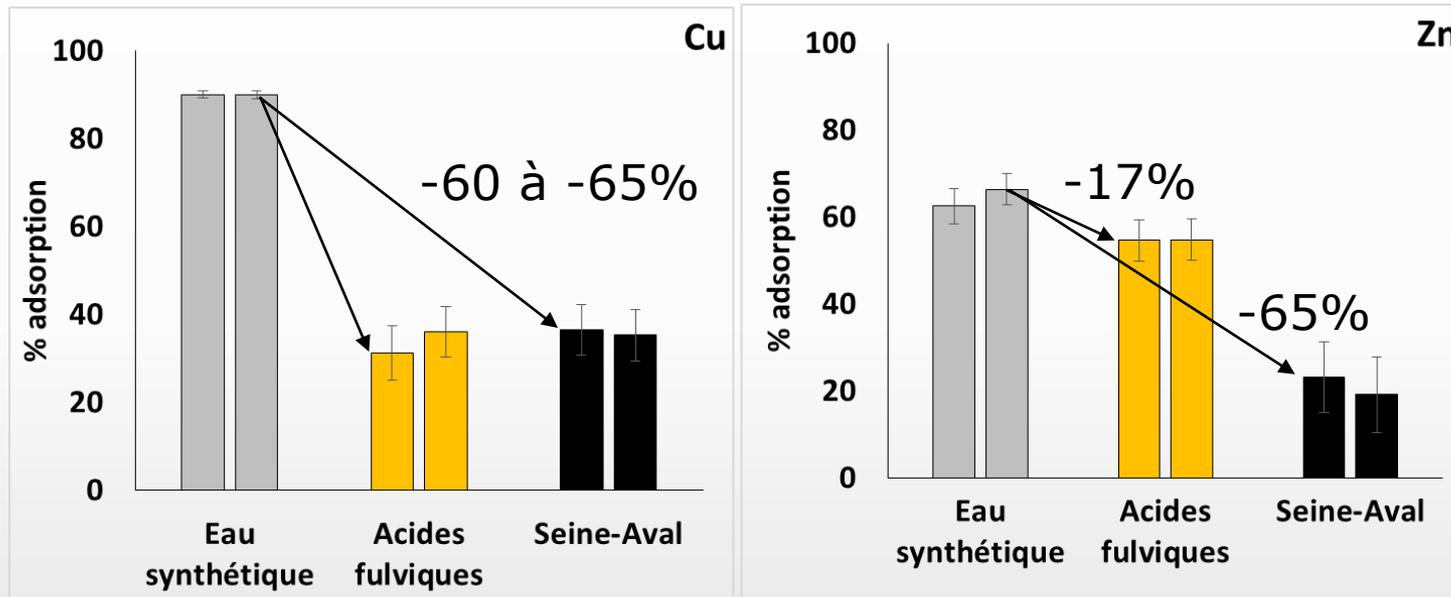
- Métaux (Cd, Co, Cu, Zn, Ni) et As (10 à 100 $\mu\text{g/L}$)
- HAP (≈ 250 ng/L)
- Produits pharmaceutiques (\approx conc. max observée à Seine-Centre)

Méthodologie

- Mise en contact MOD/particules/micropolluants
 - Pour les particules du milieu récepteur
 - Contact MOD – particules (72 heures)
 - Ajout micropolluants (72 heures)
 - Pour le CAP
 - Contact MOD – micropolluants (72 heures)
 - Ajout CAP (30 mn ou 72 heures)
 - Un flacon par concentration de polluant (Batch)
- Détermination de la concentration de micropolluants en solution à l'équilibre
 - Dissous total + labile pour les ETM (disque chélatant)
- Isothermes d'adsorption complètes pour les cas les plus intéressants ($Q_{ads} = f(C_e)$)
- Isothermes simplifiées dans tous les cas
(2 concentrations de micropoll.)

Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par la montmorillonite

Comparaison de l'adsorption en matrices minérale et organiques



Cuivre et zinc

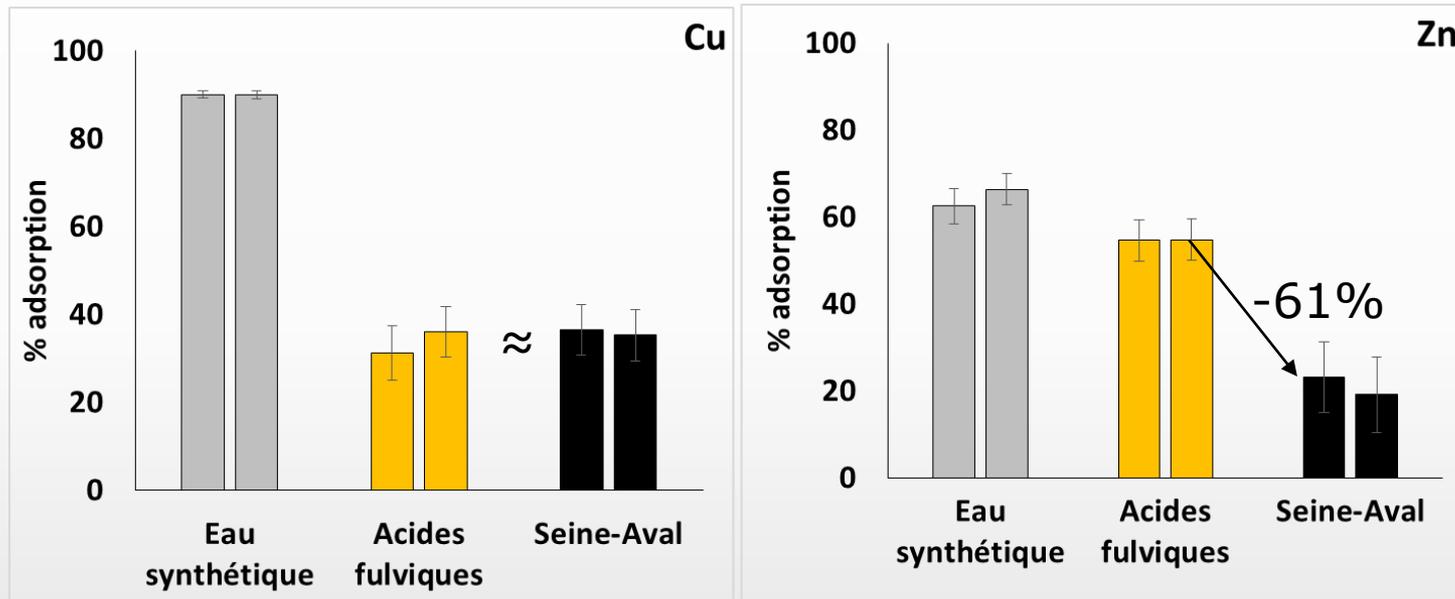
➤ Moins d'adsorption en présence de MOD

Mécanismes possibles mis en jeu

1. Maintien en phase dissoute → complexes MOD-Cu ou MOD-Zn
2. Compétition entre MOD vs. Cu ou MOD vs. Zn pour l'adsorption sur les sites de surface de la montmorillonite

Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par la montmorillonite

Comparaison de l'adsorption en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval*



Zinc

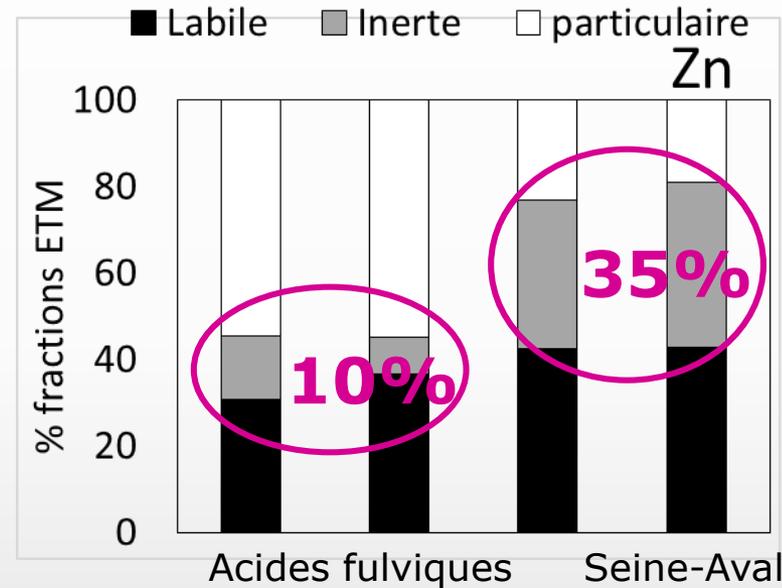
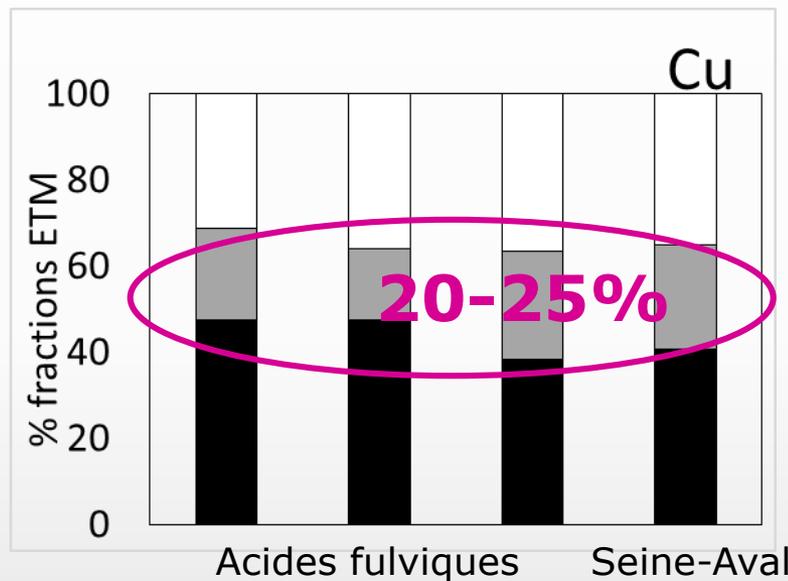
- Effet de la nature de la MOD sur l'adsorption du zinc
- Moins d'adsorption en matrice *Seine-Aval*

Devenir du Cu et Zn

- Entre 65 et 80% en phase dissoute
- Sous quelle forme, libre ou complexée?

Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par la montmorillonite

Comparaison de l'adsorption en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval*



Cu :

- **Spéciation du Cu en phase dissoute similaire en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval***

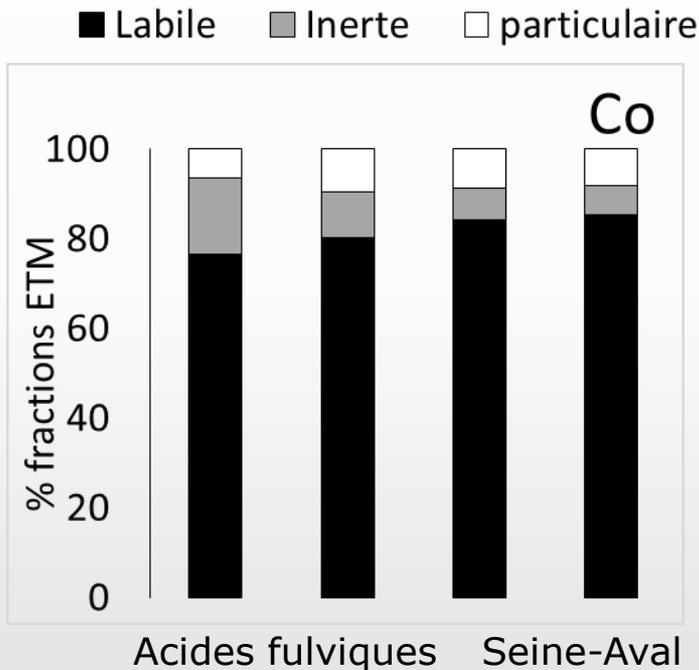
Zn :

- **Fraction inerte en matrice *Seine-Aval* > *acides fulviques***

Mécanisme mis en jeu → maintien en solution de MOD-Zn en matrice *Seine-Aval*

Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par la montmorillonite

Comparaison de l'adsorption en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval*

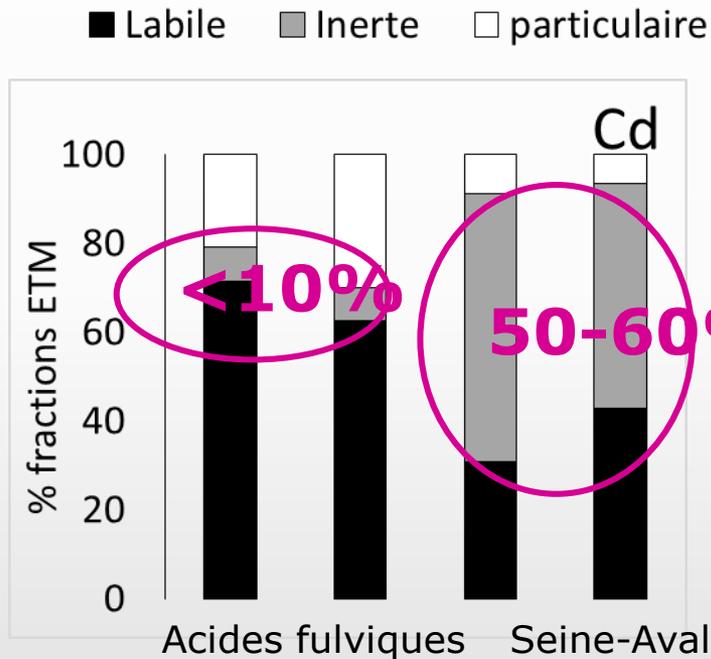


As, Co, Cd et Ni

- Majoritairement en phase dissoute
- **Co sous forme labile ($\approx 80\%$) en matrice *acides fulviques* et *Seine-Aval***

Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par la montmorillonite

Comparaison de l'adsorption en matrices *acides fulviques* et *Seine-Aval*

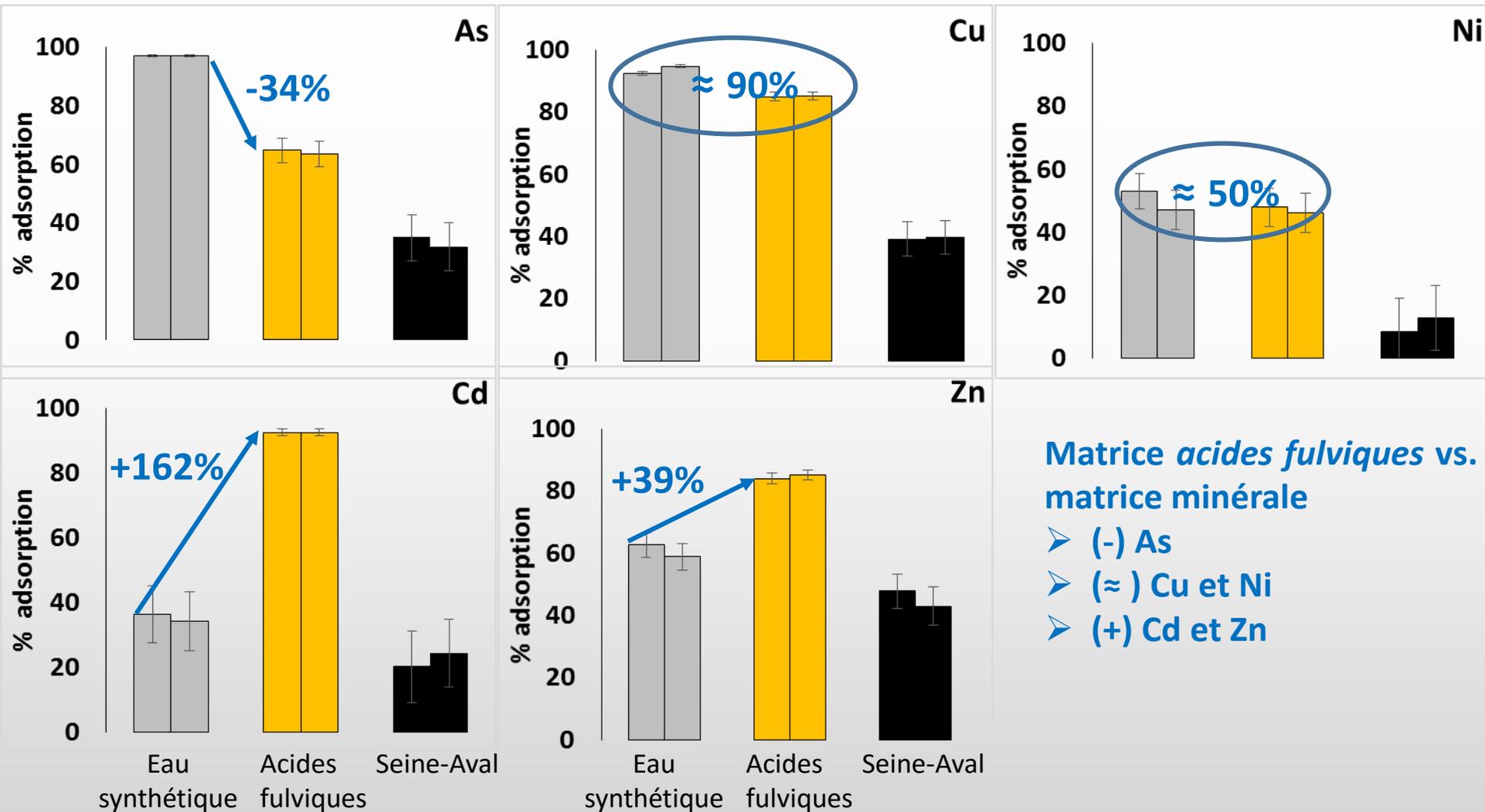


Cd

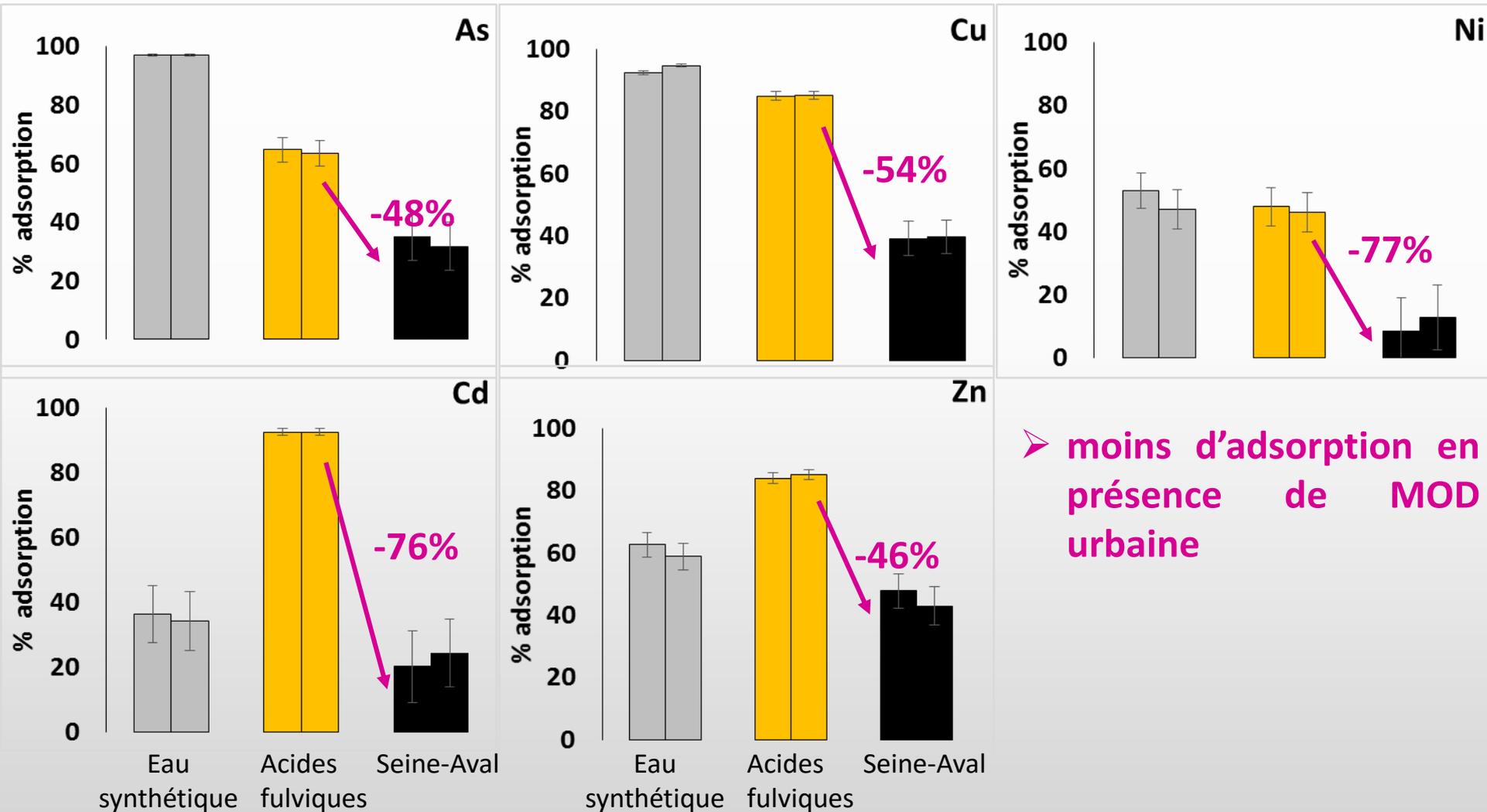
- Majoritairement en phase dissoute
- **Cd inerte (<10%) en matrice acides fulviques et (50-60%) et Seine-Aval**

- **Forte influence de la nature de la MOD sur la spéciation en phase dissoute**
- ✓ **En matrice *Seine-Aval*, Cd sous forme complexée → moins biodisponible**

Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par la goethite



Influence de la MOD sur l'adsorption ETM par la goéthite

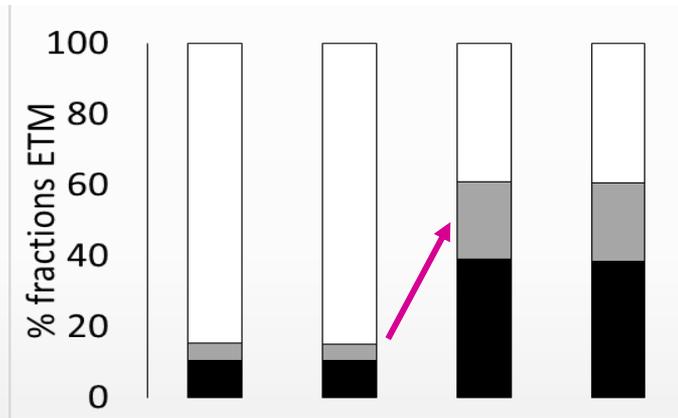


➤ moins d'adsorption en présence de MOD urbaine

Influence de la MOD sur l'adsorption des ETM par la goethite

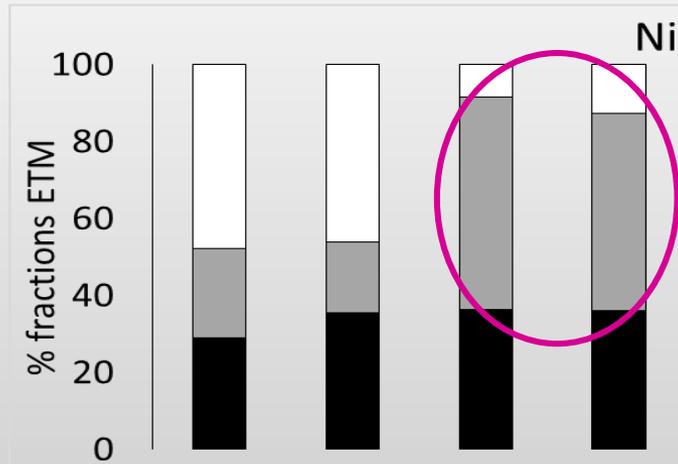
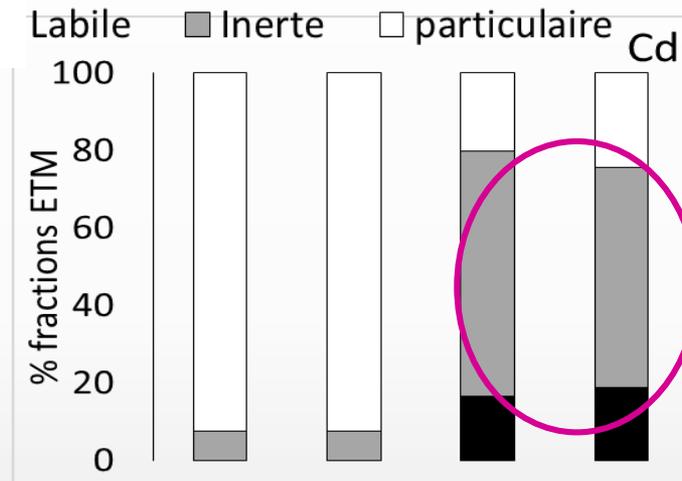
Cd, Ni et Zn

Moins d'adsorption en raison du maintien en solution par complexation (+ inerte)



Cu :

+ Fraction labile matrice Seine-Aval



Acides fulviques Seine-Aval

Acides fulviques Seine-Aval

Conclusion

Influence de la MOD sur les interactions entre les particules et les ETM

- La MOD (urbaine surtout) favorise le maintien en solution des ETM
 - par complexation en solution
 - et/ou par compétition avec ces métaux pour les sites fixateurs des particules.
- En présence de MOD urbaine, forte augmentation de la fraction labile du cuivre pour dans le cas de la goethite
- La MOD urbaine influence fortement
 - la répartition dissous/particulaire des ETM
 - leur spéciation en phase dissoute (biodisponibilité et toxicité)

Conclusion

Influence de la MOD sur les interactions entre les particules et les ETM

- Une meilleure compréhension de l'influence de la MOD urbaine sur l'adsorption des micropolluants par les particules
- Isothermes d'adsorption complètes ont permis de déterminer les constantes décrivant l'adsorption des micropolluants par les particules en présence de MOD urbaine ⇒ modélisation

Conclusion

Influence de la MOD sur les interactions entre les particules et les HAP

- Diminution de l'adsorption des HAP par la goethite et la montmorillonite en présence de MOD urbaine ou naturelle
- Augmentation de l'adsorption dans le cas du quartz
- En présence de MOD urbaine (vs MOD naturelle), augmentation l'adsorption des HAP légers sur la goethite et l'adsorption de tous les HAP sur la montmorillonite
- Mécanisme de maintien en solution (montmorillonite)