

*Séminaire OPUR, 21/06/2016*  
*Observatoire des Polluants URbains*



# 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**

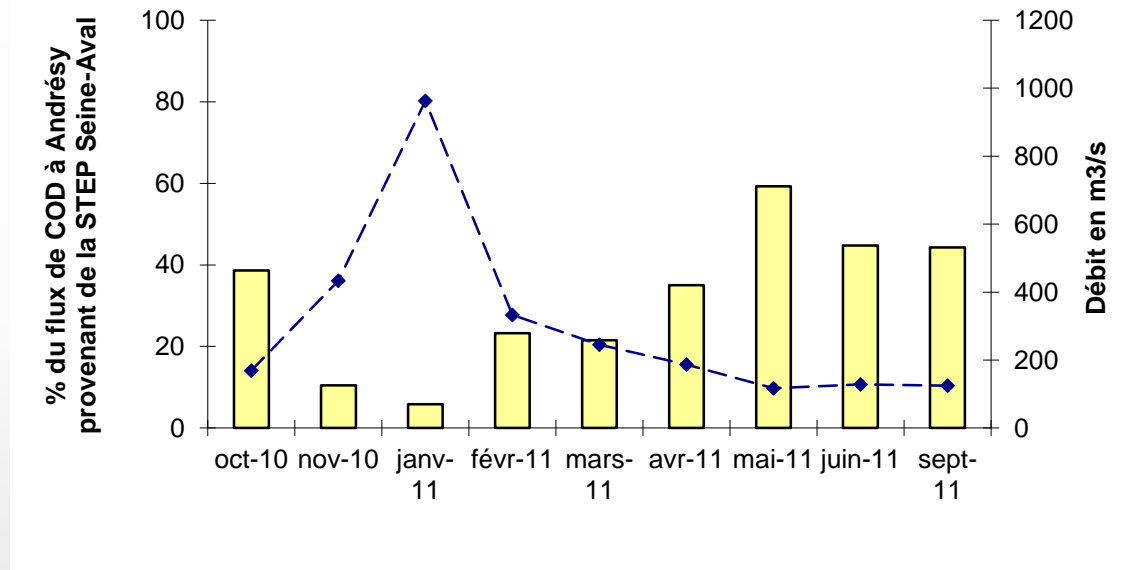
- Moins de groupements aromatiques, moins hydrophobe ( $\Rightarrow$  impact potentiel sur la sorption des micropolluants sur des particules)
- Plus de groupements fonctionnels notamment azotés et soufrés
- Poids moléculaire plus faible

# 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

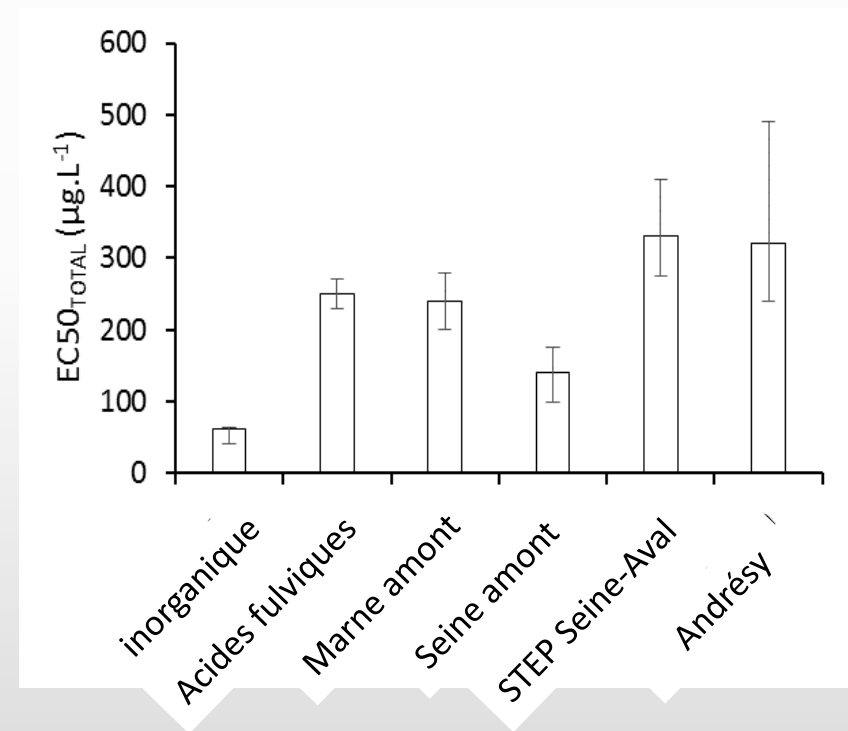
**Pernet-Coudrier et al., 2011; Muresan et al., 2011, Louis et al., 2011; Matar et al., 2015**



# 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

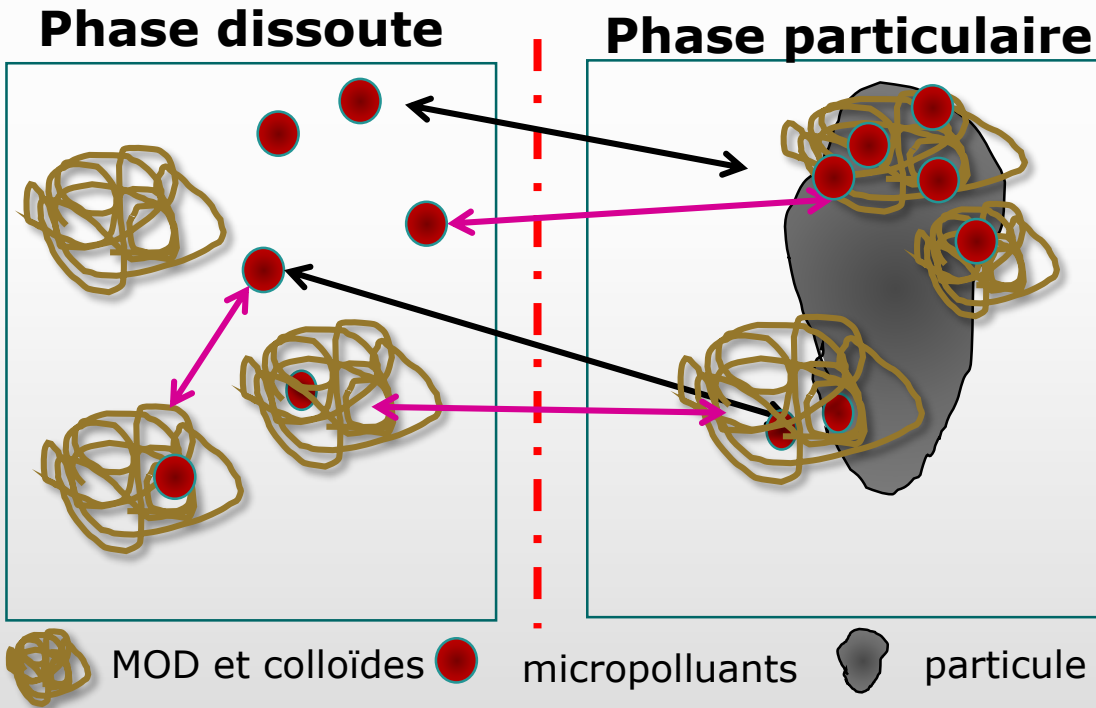
**Caractériser et comparer l'influence de la MOD d'origine terrigène (naturelle) et de la MOD d'origine urbaine sur l'adsorption des micropolluants par les particules du milieu récepteur et en STEP**

1<sup>ère</sup> présentation: Le cas de l'adsorption des ETM dans le milieu récepteur

2<sup>ème</sup> 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

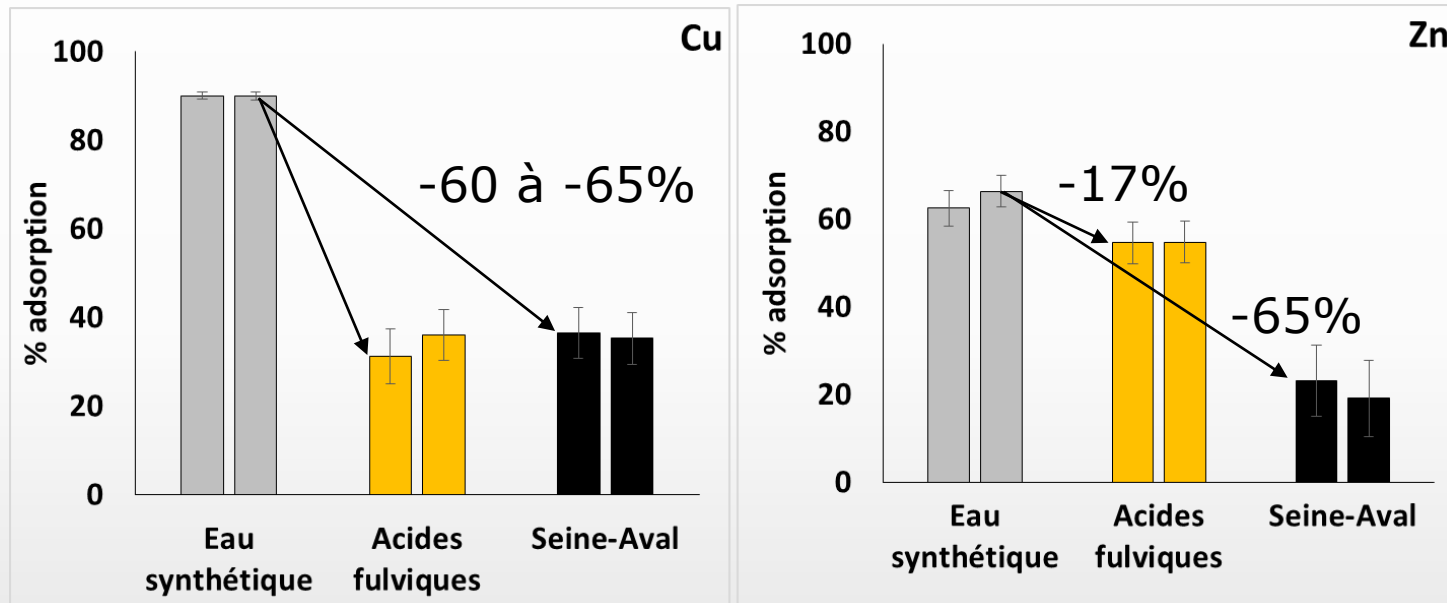
- Les particules
  - Montmorillonite, goethite, quartz ( $\approx 100$  mg/L)
  - Charbon actif en poudre (10 mg/L) - Collab. Thèse R.Mailler; pilote Carboplus (SIAAP)
- Les MOD ( $\approx 10$  mgC/L)
  - Acides fulviques
  - Sortie STEP Seine-Aval et Seine-Centre
- Les micropolluants
  - Métaux (Cd, Co, Cu, Zn, Ni) et As (10 à 100  $\mu\text{g/L}$ )
  - HAP ( $\approx 250$  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

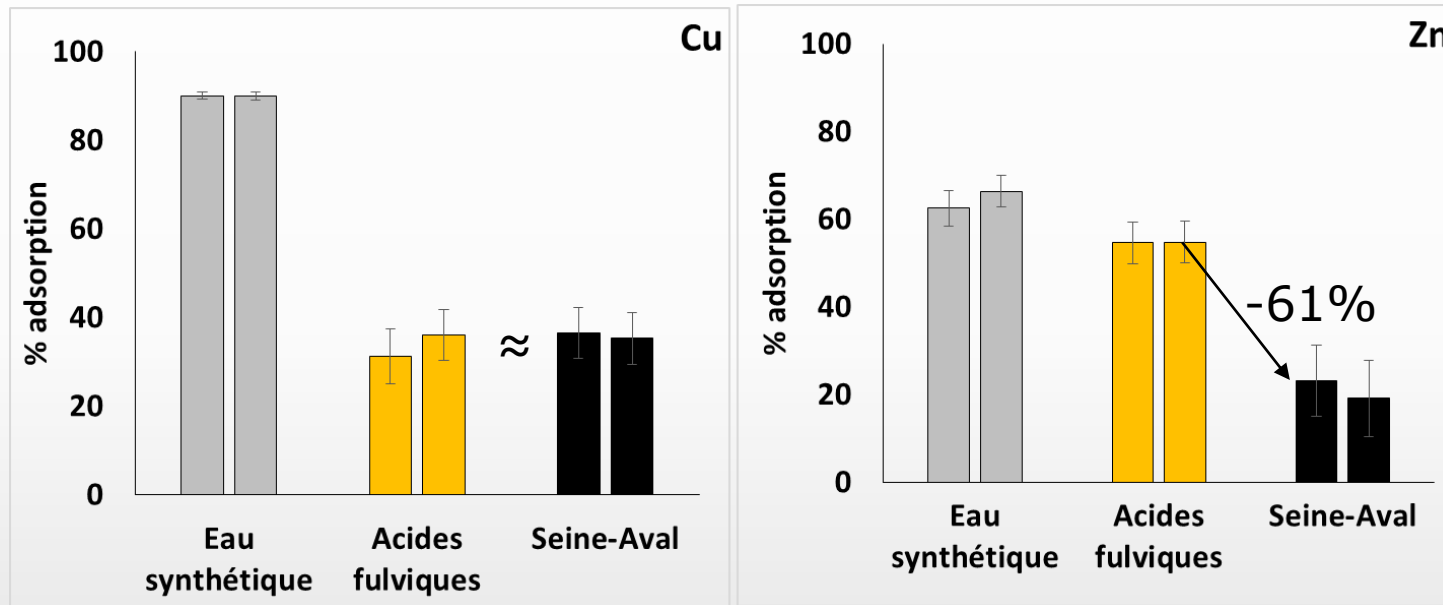
➤ Moins d'adsorption en présence de MOD

### 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*

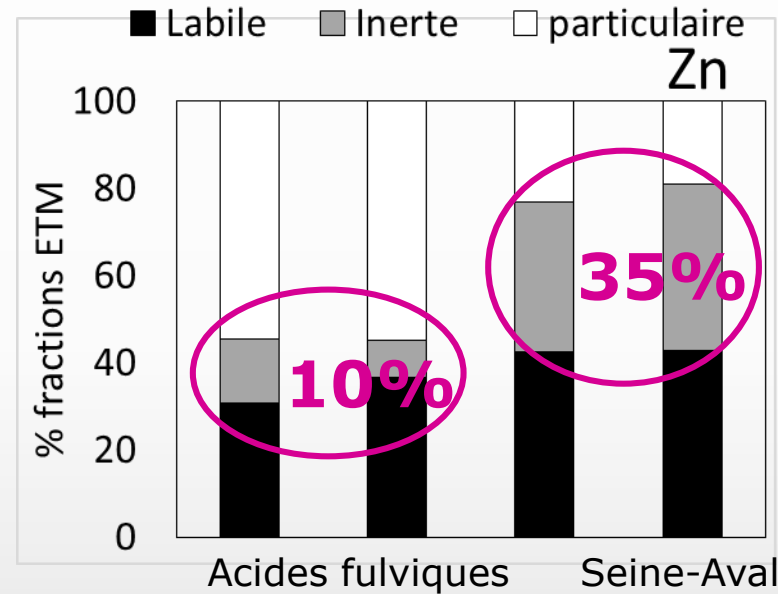
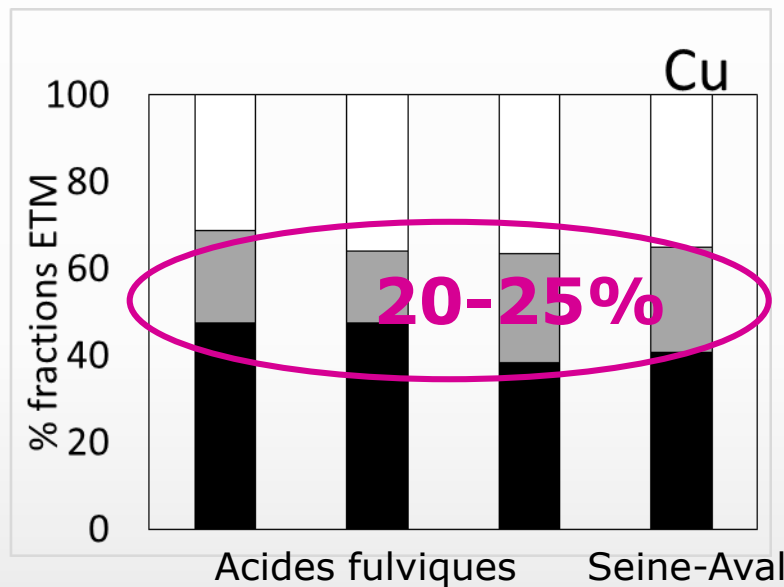
## Devenir du Cu et Zn

- 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***

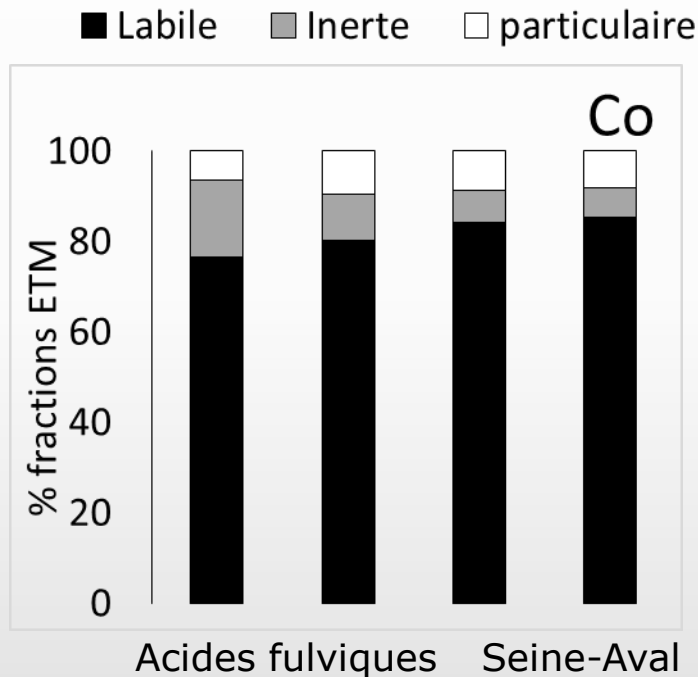
**Zn :**

- **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*

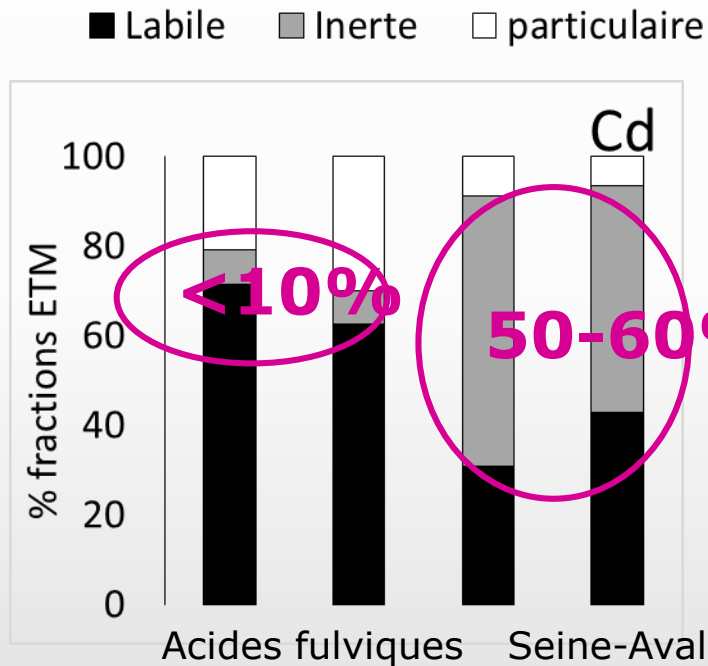


### **As, Co, Cd et Ni**

- 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*

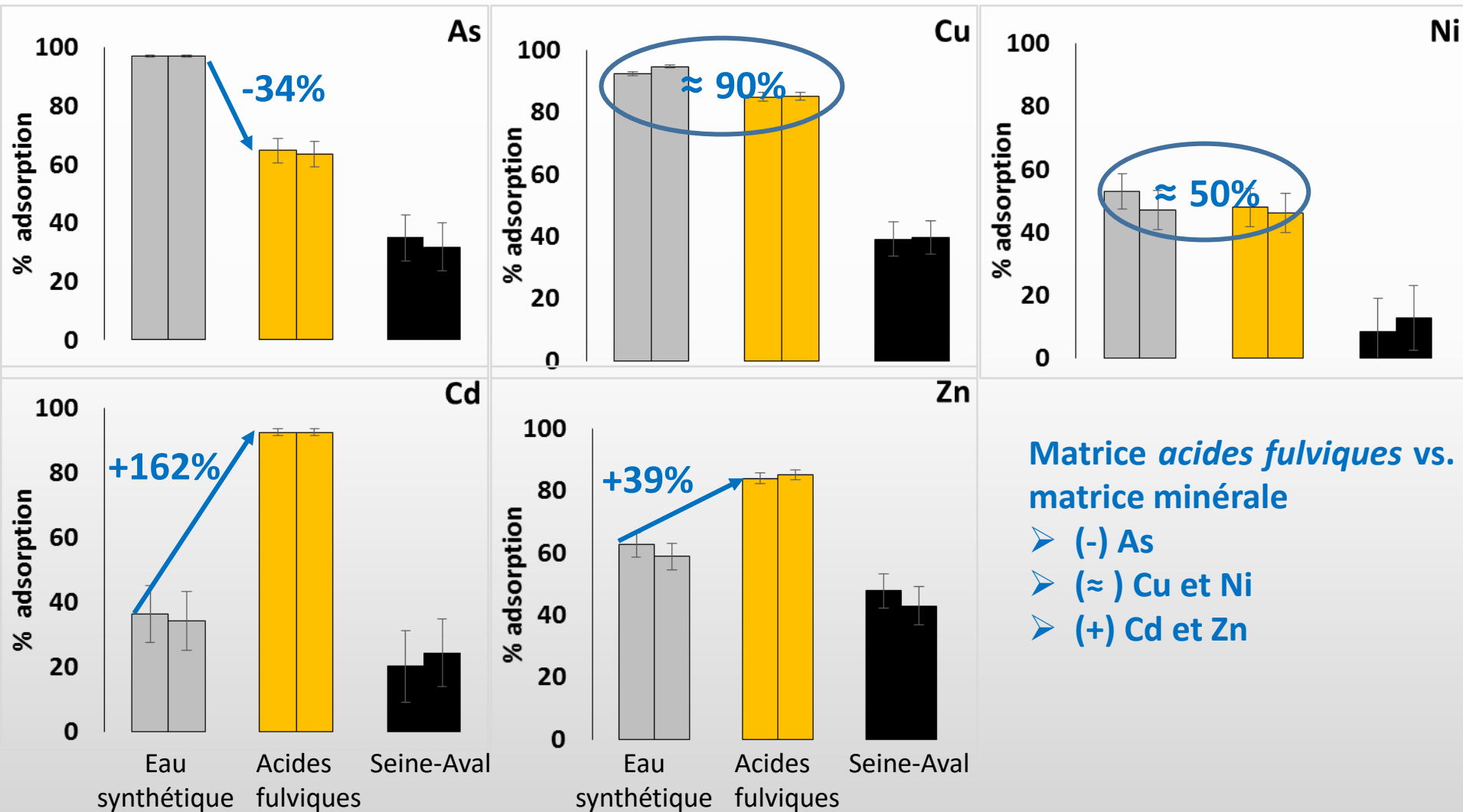


### Cd

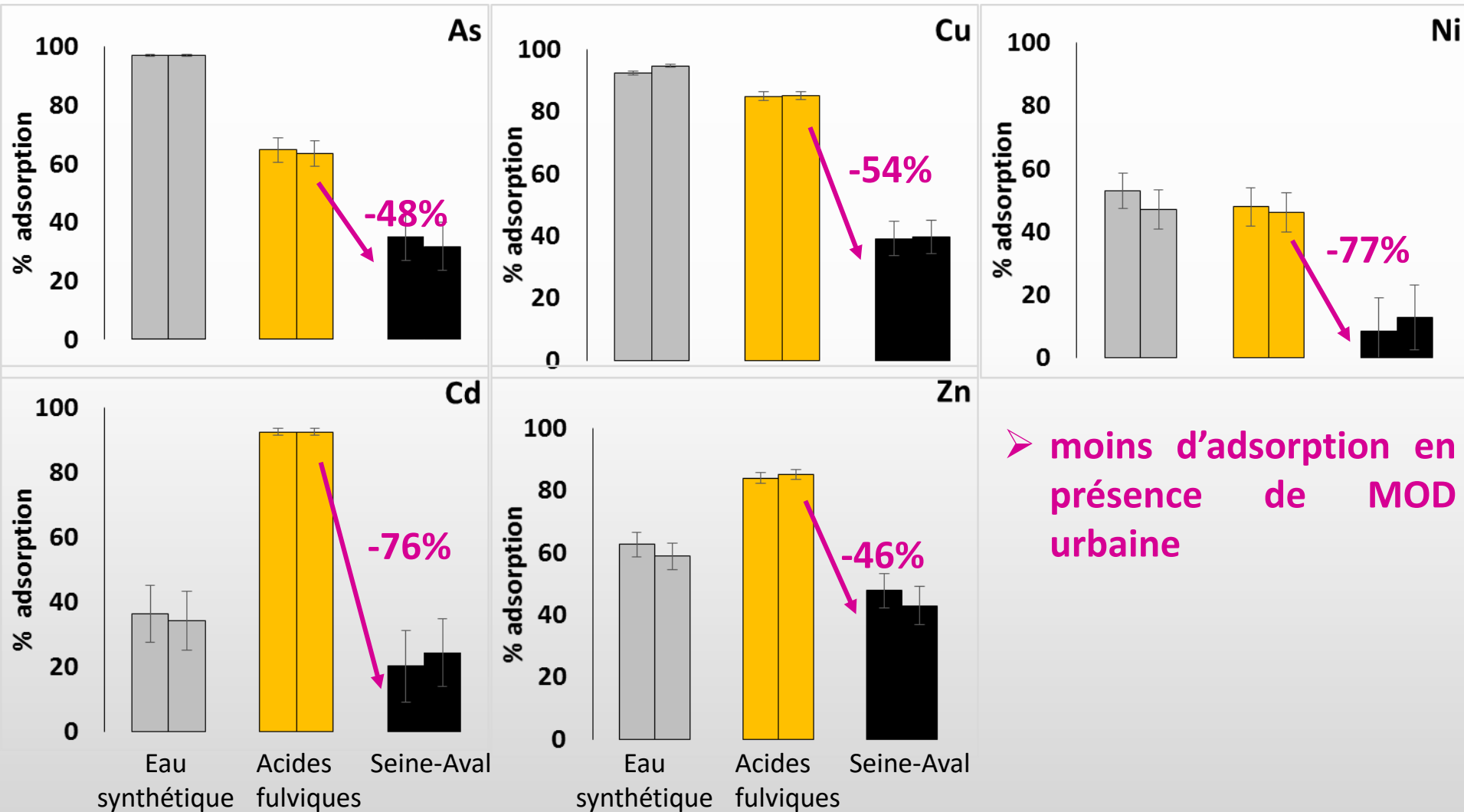
- Majoritairement en phase dissoute
- **Cd inerte (<10%) en matrice acides fulviques et (50-60%) et Seine-Aval**

- **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

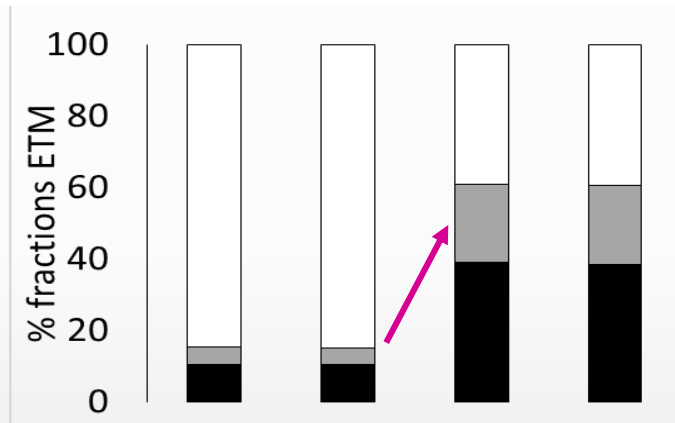


➤ moins d'adsorption en présence de MOD urbaine

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

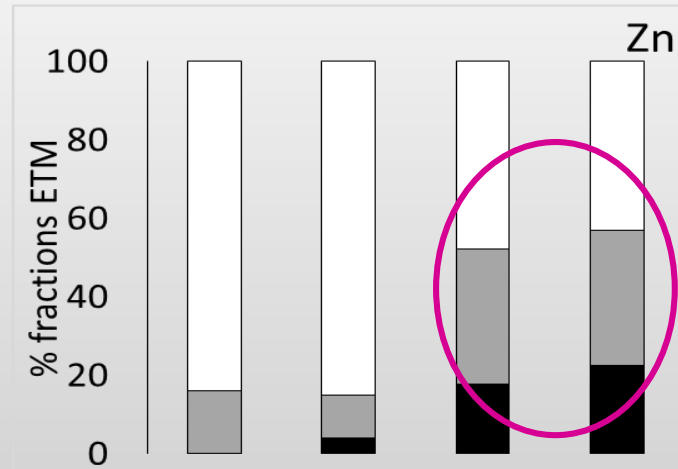
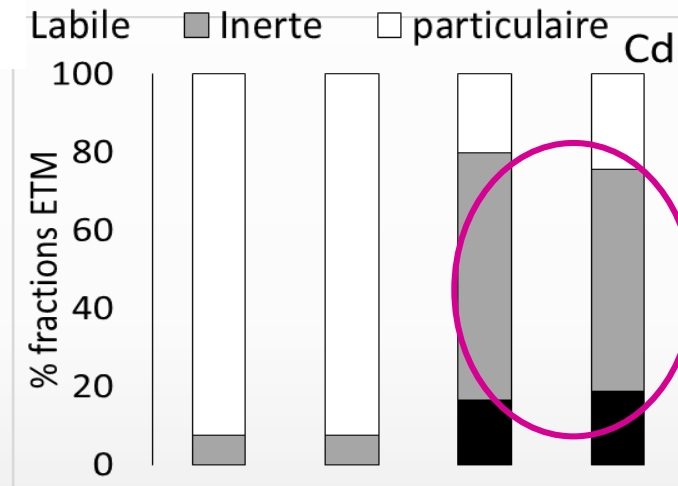
Cd, Ni et Zn

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)