

UNIVERSITÉ ———
— PARIS-EST



Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

*Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement
Ecole Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement*

**Influence de la matière organique dissoute d'origine
urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des
métaux dans les milieux récepteurs anthropisés**

Par

MATAR Zeinab

Thèse soutenue le 10 décembre 2012 devant le jury composé de :

Michel LEGRET
Ricardo RISO
Sophie AYRAULT
Alain BERMOND
Vincent ROCHER
Ghassan CHEBBO
Gilles VARRAULT

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

RESUME

Ce travail de doctorat s'intègre dans les programmes OPUR et Piren-Seine et a eu pour vocation d'améliorer les connaissances actuelles sur l'influence des rejets urbains de temps de pluie et de temps sec sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les systèmes sous forte pression urbaine tel que la Seine. En effet l'impact des métaux traces dans le milieu récepteur sur les organismes vivants dépend surtout de leur biodisponibilité et donc de leur spéciation. Etant donnée son affinité complexante, la matière organique dissoute (MOD) joue un rôle clé sur la spéciation des métaux. Les interactions entre la MOD d'origine naturelle et les métaux traces ont été abondamment étudiées mais la MOD d'origine urbaine est elle très peu étudiée. Or, à l'aval des grandes agglomérations, les rejets urbains, en raison de leur concentration importante en matière organique dissoute (MOD) contribuent fortement au flux de matière organique dissoute dans le milieu récepteur. La compréhension de l'influence de cette MOD d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux suppose que l'on connaisse précisément sa composition chimique ou plus exactement la nature de ses groupements fonctionnels. C'est pourquoi une partie de ces travaux est consacrée à la caractérisation de la matière organique dissoute d'origine naturelle et urbaine. Ce travail s'est attaché également à étudier la complexation du cuivre par la MOD (notamment d'origine urbaine) afin de mieux comprendre la biogéochimie des métaux dans les cours d'eau sous forte pression urbaine et d'évaluer le rôle de la MOD sur leur biodisponibilité. La MOD contenue dans les rejets urbains de temps sec et de temps de pluie ainsi que dans le milieu récepteur (amont et aval de l'agglomération) a été étudiée en prenant en compte la variabilité temporelle.

Les résultats ont montré que la MOD issue des rejets urbains et rejetée dans le milieu récepteur présente des caractéristiques originales à savoir un fort pourcentage de MOD hydrophile, c'est à dire une faible hydrophobicité et un degré d'aromaticité peu marqué. En revanche une plus grande diversité fonctionnelle de la MOD d'origine urbaine par rapport à la MOD naturelle a été mise en évidence avec notamment une forte présence de structures protéiques. En période de basses eaux, la forte proportion de MOD hydrophile dans les rejets urbains influence sensiblement le milieu récepteur. Dans cette période où l'impact des rejets urbains est maximal en raison d'une plus faible dilution, la MOD est principalement sous forme non hydrophobe dans les cours d'eau en zone fortement urbanisée. D'ailleurs, il a été démontré une augmentation d'un facteur deux du flux de MOD, plus particulièrement pour la MOD hydrophile, en aval par rapport à l'amont de l'agglomération parisienne en période de basses eaux.

Concernant la complexation du cuivre, les résultats montrent une réactivité particulière de la MOD d'origine urbaine. Elle possède des teneurs en sites complexants plus élevées que la MOD provenant de l'amont de l'agglomération peu impacté par l'urbanisation. Cette forte affinité complexante de la MOD des rejets urbains influence fortement la MOD du milieu récepteur en aval de l'agglomération parisienne. En termes de flux de sites complexants, la contribution des rejets de la STEP Seine-Aval

est plus marquée en période de basses eaux qu'en période de hautes eaux (dilution), et plus particulièrement pour les sites d'affinité forte. Le rôle particulier des groupements azotés dans la complexation du cuivre a été mis en évidence. L'approche utilisée pour évaluer la biodisponibilité du cuivre a révélé pour l'ensemble des MOD étudiées un effet protecteur vis-à-vis du cuivre sur les organismes vivants. Une corrélation positive de cet effet avec la teneur en eaux usées a été mise en évidence, notamment pour les MOD des RUTP et plus particulièrement pour la fraction hydrophile (HPI), signalant ainsi la forte influence de la MOD d'origine urbaine sur la biodisponibilité et la toxicité du cuivre.

MOTS CLES :

Biodisponibilité, spéciation, métaux traces, cuivre, *Daphnia magna*, hydrophobe/hydrophile, matière organique dissoute, toxicité, urbain/naturel.