



UNIVERSITÉ  
PARIS-EST CRÉTEIL  
VAL DE MARNE



laboratoire eau environnement systemes urbains

**UNIVERSITE PARIS-EST CRETEIL VAL DE MARNE**

# **LES CONTAMINANTS DANS LES MILIEUX RECEPTEURS SOUS FORTE PRESSION URBAINE**

**Mémoire présenté pour l'obtention du  
Diplôme de Habilitation à Diriger des Recherches**

PAR GILLES VARRAULT

# TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	2
LISTE DES ANNEXES.....	4
LISTE DES FIGURES .....	5
LISTE DES TABLEAUX.....	6
LISTE DES ABREVIATIONS.....	7
AVANT-PROPOS.....	8
<b>LE CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....</b>	<b>9</b>
<b>A. LES ÉLÉMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES MILIEUX ANTHROPISES.....</b>	<b>9</b>
I. La notion d'élément trace métallique.....	9
II. Les sources naturelles d'éléments traces métalliques.....	9
III. Les sources anthropiques d'éléments traces métalliques et leurs voies de transfert dans le milieu récepteur.....	9
IV. Impact de l'anthroposphère sur les niveaux de concentrations métalliques dans les milieux récepteurs.....	12
<b>B. LA SPECIATION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT.....</b>	<b>14</b>
I. La spéciation des éléments traces métalliques dans les sols et sédiments.....	14
II. La spéciation et la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques.....	15
<b>ACTIVITES DE RECHERCHE.....</b>	<b>20</b>
<b>INTRODUCTION - LE DEROULEMENT CHRONOLOGIQUE DE MES ACTIVITES DE RECHERCHE.....</b>	<b>20</b>
<b>A. LES SOURCES DE METAUX DANS LE MILIEU RECEPTEUR.....</b>	<b>21</b>
I. Évolution spatio-temporelle des flux métalliques dans les retombées atmosphériques en zone urbaine.....	21
II. Identification des sources de métaux dans les réseaux d'assainissement unitaire : utilisation de traceurs métalliques lors d'évènement de temps de pluie.....	23
III. Quantification des concentrations métalliques dans les rejets urbains de temps sec ou de temps de pluie : optimisation et transfert opérationnel d'une méthode de détermination des métaux labiles.....	25
IV. Bilan.....	29
<b>B. LES METAUX DANS LES SOLS ET SEDIMENTS SOUS FORTE PRESSION ANTHROPIQUE.....</b>	<b>30</b>
I. La mobilité des éléments traces métalliques dans les sols.....	30
II. La réhabilitation des sols pollués.....	33
III. Rôle des microorganismes sur le relargage des métaux dans les sédiments.....	35
IV. Bilan.....	36
<b>C. LA BIOGEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LE MILIEU RECEPTEUR AQUATIQUE :</b>	
<b>LE ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE D'ORIGINE URBAINE.....</b>	<b>37</b>
I. La méthodologie employée.....	37
II. Résultats-discussion.....	40
III. Bilan.....	49
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>51</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>51</b>
<b>LE CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....</b>	<b>51</b>
I. Interactions entre la matière organique dissoute et les contaminants organiques.....	52
II. Interactions entre la matière organique dissoute d'origine urbaine et les particules en suspension : influence sur l'adsorption des contaminants métalliques et organiques.....	54
III. Conclusion.....	56
<b>PERSPECTIVES DE RECHERCHE : ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE URBAINE SUR LA BIOGEOCHIMIE DES CONTAMINANTS.....</b>	<b>57</b>
I. Interactions entre la matière organique dissoute d'origine urbaine et les contaminants organiques.....	57
II. Interactions entre les particules et les contaminants organiques et métalliques : le rôle de la matière organique dissoute d'origine urbaine.....	59
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>62</b>



## **LISTE DES ANNEXES**

Annexe 1 ó article : Azimi et al., 2005.

Annexe 2 ó article : Gounou et al., 2011.

Annexe 3 ó article : Bermond et al., 2005.

Annexe 4 ó article : Varrault et al., 2011.

Annexe 5 ó article : Gounou et al., 2010.

Annexe 6 ó article : Pernet-Coudrier et al., 2011a.

Annexe 7 ó article : Muresan et al., 2011.

Annexe 8 ó article : Pernet-Coudrier et al., 2011b.

Annexe 9 ó article : Pernet-Coudrier et al., 2008.

Annexe 10 ó attestation d'encadrement de la thèse de Zeinab Matar.

Annexe 11 - attestation d'encadrement de la thèse de Benoît Pernet-Coudrier.

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : voies de transfert des métaux résultant des activités humaines. _____	10
Figure 2 : schéma conceptuel du Biotic Ligand Model. _____	17
Figure 3 : dispositif DGT. _____	18
Figure 4 : flux de dépôt atmosphérique annuel du Cd, Cu, Pb et Zn. _____	22
Figure 5 : analyse en composante principale appliquée aux 89 échantillons. _____	24
Figure 6 : principe d'utilisation du disque chélatant et principaux points méthodologiques à valider. _____	26
Figure 7 : points de prélèvement durant la campagne d'échantillonnage menée en 2010. _____	28
Figure 8 : illustration des paramètres $Q_L$ , $Q_{SL}$ , $k_L$ et $k_{SL}$ obtenus par le modèle à deux compartiments. _____	31
Figure 9 : corrélation entre les teneurs en cadmium labile dans les 10 sols de Bourgogne et les teneurs en cadmium dans les racines des plantes. _____	32
Figure 10 : coefficients de corrélation entre les teneurs en cadmium dans les grains et racines et les quantités de cadmium extraites aux différents temps de la cinétique. _____	32
Figure 11 : désorption du plomb lié au sol de Pierrelaye non amendé et avec un amendement de vernadite. _____	34
Figure 12 : schéma général du protocole d'extraction des MOD. _____	38
Figure 13 : titration par le proton des fractions de MOD étudiées à force ionique $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . _____	41
Figure 14 : spectres d'affinités conditionnelles du plomb pour les fractions de MOD. _____	44
Figure 15 : constantes d'affinités conditionnelles des fractions de MOD avec $\text{Hg}^{2+}$ . _____	46
Figure 16 : courbes doses-réponses du cuivre exprimées en cuivre labile et en cuivre total. _____	46
Figure 17 : valeurs d'EC <sub>50</sub> exprimées en cuivre total pour quelques fractions de MOD. _____	47
Figure 18 : valeurs d'EC <sub>50</sub> en fonction du SUVA des différentes fractions de MOD étudiées. _____	48
Figure 19 : valeurs d'EC <sub>50</sub> expérimentales et modélisées exprimées pour quelques fractions de MOD. _____	48
Figure 20 : représentation schématique de l'équilibre d'adsorption d'un contaminant organique ou métallique en présence de matières en suspension et de matière organique dissoute ou de colloïdes. _____	52

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1. Bilan des travaux de recherche menés dans le cadre de la thématique « Les sources de métaux dans le milieu récepteur »</i>	29
<i>Tableau 2. Bilan des travaux de recherche menés dans le cadre de la thématique « Les métaux dans les sols et sédiments sous forte pression anthropique »</i>	36
<i>Tableau 3 : pourcentages de plomb liés à chaque fraction d'un mélange fictif de 50 % HPO AN et de 50 % HPI SA à une concentration donnée de plomb libre et à différents pH (Pernet-Coudrier et al., 2011b).</i>	45
<i>Tableau 4. Bilan des travaux de recherche menés dans le cadre de la thématique « Les éléments traces métalliques dans le milieu récepteur aquatique »</i>	50

## LISTE DES ABREVIATIONS

CLE-SSE	Competitive ligand equilibration-solvent solvent extraction
COD	Carbone organique dissous
DDP	Direction Développement et Prospective
DGT	Diffusive gradient in thin film
BLM	Biotic ligand model
EDTA	Ethylène diamine tétraacétique acid
ETM	Element trace métallique
FIAM	Free ion activity model
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HPI	Hydrophile
HPO	Hydrophobe
IHSS	International Humic Substances Society
IRTF	Infra-rouge à transformée de Fourier
MO	Matière organique
MOD	Matière organique dissoute
NICA	Non-ideal competitive adsorption
NTA	Nitrilotriacetic acid
OPUR	Observatoire des polluants urbains
Piren-Seine	Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine
Py-CG-MS	Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry
RUTP	Rejets urbains de temps de pluie
SEC	Size exclusion chromatography
SH	Substances humiques
SIAAP	Syndicat interdépartemental d'assainissement de l'agglomération parisienne
SRFA	Suwanne river fulvic acid
SUVA	Specific ultra-violet absorbance
TPI	Transphilique
UPEC	Université Paris-Est Créteil
UPEMLV	Université Paris-Est Marne-La-Vallée
VIRA	Voie d'introduction dans les réseaux d'assainissement

## AVANT-PROPOS

Ce document synthétise l'ensemble de mes activités de recherche depuis mon doctorat à l'Institut National Agronomique Paris-Grignon (actuellement AgroParisTech), obtenu en 2001, jusqu'à mes travaux les plus récents et en cours effectués au Laboratoire Environnement Eau et Systèmes Urbains (LEESU) où je suis maître de conférences depuis mon recrutement en 2002.

Le LEESU est un laboratoire commun à l'Université Paris-Est Créteil Val de Marne (UPEC), l'École des Ponts Paris Tech, l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée (UPEMLV) et AgroParisTech. L'ensemble de mes recherches s'inscrit dans un contexte scientifique cohérent puisque mes activités ont toujours traité de la biogéochimie des éléments traces métalliques dans l'environnement. J'ai abordé la problématique des métaux dans les sols pollués durant mon travail de doctorat. Depuis mon recrutement au LEESU, je travaille sur les métaux dans les systèmes aquatiques et, notamment, leurs sources et leur spéciation dans le milieu récepteur.

Ce manuscrit comporte classiquement trois parties. En premier lieu, je décris le contexte scientifique correspondant à mes thèmes de recherche. Dans un second temps, j'expose mes différentes activités et les principaux résultats obtenus. Pour finir, je présente mes perspectives de recherche pour les années qui viennent.



# LE CONTEXTE SCIENTIFIQUE

## A. LES ÉLÉMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES MILIEUX ANTHROPISES

### I. La notion d'élément trace métallique

Au sens chimique du terme, les métaux sont les éléments du tableau de la classification périodique situés à gauche de la diagonale bore-silicium-germanium-antimoine-polonium (à l'exception de l'hydrogène). Dans le domaine de l'environnement, on parle fréquemment des « métaux lourds ». Les métaux lourds sont des métaux dont la masse volumique est supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ , ce qui est le cas de la plupart des métaux de transition. Très souvent, arsenic et sélénium, qui ne sont pas des métaux mais des métalloïdes, sont tout de même inclus dans cette appellation. Dans le domaine des sciences de l'environnement, à propos de ces métaux lourds, on utilise couramment la notion d'éléments traces métalliques (ETM). Cette notion de « traces » s'applique aux éléments dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1 % en masse. Les métaux peuvent également être définis en fonction de certaines de leurs propriétés physico-chimiques, leur comportement en tant qu'acide de Lewis par exemple (classe A ; classe B ; intermédiaire) (Buffle, 1988). Cette classification permet d'expliquer l'affinité des ETM pour différents types de ligands.

### II. Les sources naturelles d'éléments traces métalliques

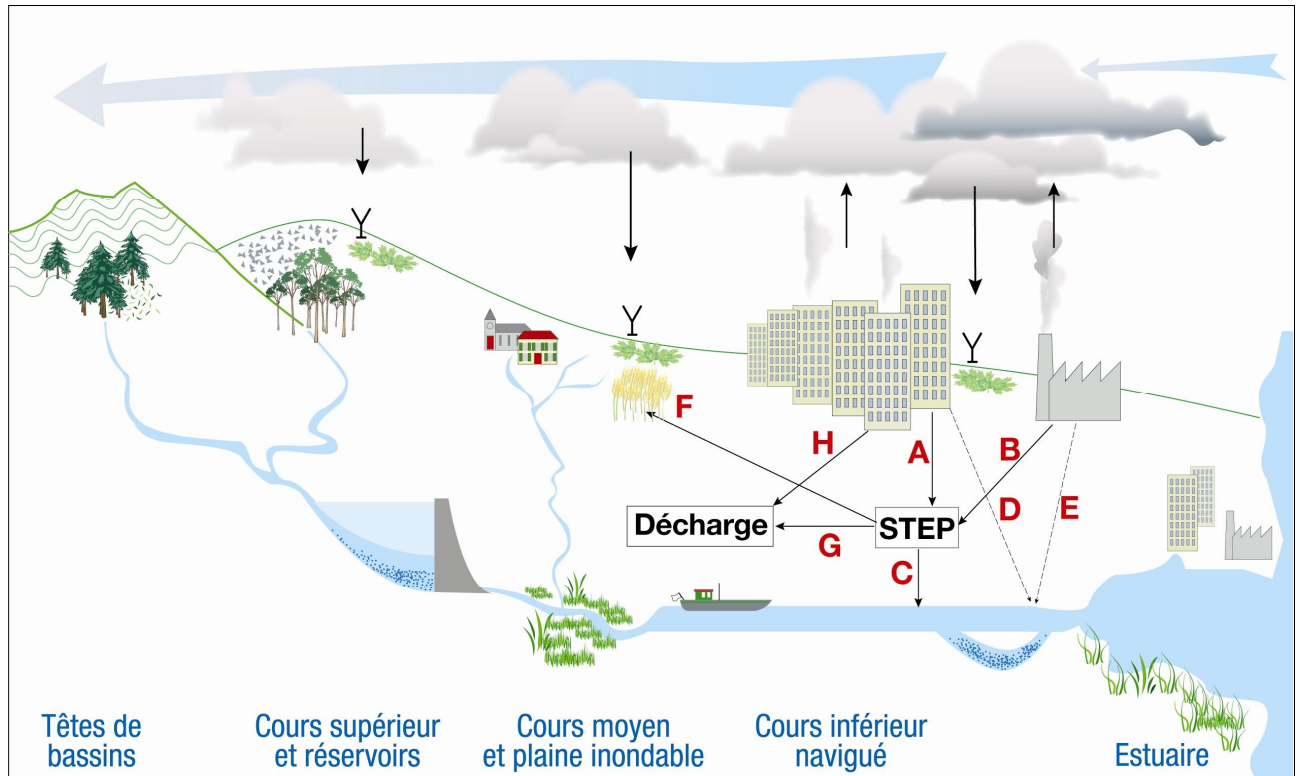
Les métaux sont naturellement présents dans les roches mères sur lesquelles se développent les sols. En effet, que ces roches soient d'origine magmatique ou sédimentaire, qu'elles soient acides ou basiques, elles contiennent à des teneurs variables des ETM. Les ETM sont donc naturellement présents dans les sols à des niveaux de concentration qui dépendent du type de sol. Le fonds pédogéochimique local traduit la concentration naturelle d'une substance dans un sol résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport anthropique (Baize, 1997).

Les retombées atmosphériques sont également une source potentielle d'ETM pour les sols mais aussi pour les systèmes aquatiques. En effet des particules très fines d'origine naturelle peuvent se déplacer sur de très longues distances ; c'est le cas notamment des poussières libérées dans l'atmosphère par l'activité volcanique. En raison des transferts possibles, notamment par ruissellement érosif, à partir des sols du bassin versant, les sédiments et la colonne d'eau des systèmes aquatiques contiennent également des teneurs naturelles en métaux appelées fonds géochimique. Dans le cas du bassin de la Seine, ce fonds géochimique a pu être estimé (Meybeck et al., 2004; Thévenot et al., 1998) notamment grâce à des prélèvements effectués sur un site archéologique situé près de Bercy (dépôts vieux de 5000 ans) qui ont permis de quantifier les teneurs métalliques dans les dépôts du bassin de la Seine avant toute influence humaine importante.

### III. Les sources anthropiques d'éléments traces métalliques et leurs voies de transfert dans le milieu récepteur

En raison de leurs propriétés physiques et chimiques telles que leur ductilité, leur malléabilité et leurs bonnes conductivités thermique et électrique, les métaux ont été et sont encore largement

présents dans un grand nombre d'activités industrielles et domestiques. Par exemple, c'est pour sa ductilité que le plomb a été utilisé pour fabriquer des canalisations. En conséquence, les zones urbaines et industrielles sont des sources importantes d'ETM, pour l'environnement en général et pour les systèmes aquatiques en particulier. Ces ETM peuvent contaminer les milieux récepteurs aquatiques et terrestres selon différentes voies de transfert. Les principales sources anthropiques et leurs voies de transfert sont explicitées par la Figure 1 ci-après.



**Figure 1 : voies de transfert des métaux résultant des activités humaines : eaux usées domestiques (A), industrielles (B), rejets d'eaux traitées par les stations d'épuration (STEP) (C), rejets directs d'eaux de ruissellement pluvial (D) et d'eaux usées industrielles (E), épandage agricole (F) ou mise en décharge des boues produites par les stations d'épuration (G) et des ordures ménagères (H) d'après (Thévenot et al., 2009).**

### III.1 Les retombées atmosphériques

Les retombées atmosphériques métalliques sont la résultante d'un mélange de différents types d'émissions qui incluent les émissions industrielles, les émissions domestiques et les émissions automobiles (Pacyna and Graedel, 1995). Les principales sources de métaux (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) sont dans l'ordre : l'industrie manufacturière, le résidentiel/tertiaire et la transformation d'énergie. L'ensemble de ces sources émet vers l'atmosphère des ETM principalement sous forme de particules de taille et de composition variables suivant leurs origines. La nature dynamique de l'atmosphère favorise ensuite le transport de ces ETM sur des distances qui peuvent être considérables. Par exemple, le suivi des teneurs en plomb dans les carottes de glace du Groenland (Boutron et al., 2004) permet la mise en évidence des activités minières qui se sont déroulées durant l'empire Romain dans le sud de l'Espagne actuelle.

L'évolution des émissions depuis 1990 montre une forte baisse, en moyenne d'un facteur 5 à 10, en raison principalement de l'amélioration du traitement des fumées dans l'industrie manufacturière. Il faut noter le cas particulier du plomb dont l'origine était principalement les transports routiers (essence au plomb tétraéthyle) jusque dans les années 1990. Cette source a quasiment disparu entraînant une diminution d'un facteur 50 des émissions de plomb entre 1990 et 2010. C'est désormais l'industrie manufacturière qui constitue la principale source de plomb dans l'atmosphère. Le zinc a suivi la même tendance que le plomb avec une diminution, d'un facteur 12 en 20 ans, due principalement à la baisse des émissions de l'industrie manufacturière. Le cuivre se distingue des autres métaux car ses sources principales sont liées aux transports ferroviaire (usure des caténaires) et routier (usure des plaquettes de freins). Au contraire de la plupart des autres ETM, les émissions de cuivre sont stables depuis les années 1990 (CITEPA, 2011).

Les dépôts métalliques peuvent se produire directement sur les sols non imperméabilisés ou dans les systèmes aquatiques. Il s'agit dès lors d'une contamination directe des milieux récepteurs. Des travaux récents, menés sur des sols agricoles du Nord de la France, ont mis en évidence l'importance des flux métalliques (Cu, Ni, Pb et Zn) résultant des dépôts atmosphériques comparés aux autres apports métalliques tels que les intrants agricoles (Azimi et al., 2004). En zone urbaine, où les sols sont majoritairement imperméabilisés, les métaux déposés vont alors pouvoir être transférés vers les milieux récepteurs suite à des épisodes de ruissellement.

En tant que source potentiellement importante d'ETM dans les bassins versants urbains et étant données les variations récentes des émissions atmosphériques, il est nécessaire de bien caractériser les dépôts métalliques en prenant en compte leur variabilité spatio-temporelle dans l'agglomération parisienne et plus largement dans le bassin de la Seine. **C'est l'objet de travaux auxquels j'ai participé entre 2002 et 2004 et que je présente dans le chapitre A-I de la partie « activités de recherche » (page 21).**

### III.2 Les ruissellements en zones urbaines

Les dépôts atmosphériques secs ou humides constituent une part non négligeable des flux métalliques dans les eaux de ruissellement (Garnaud et al., 1999). D'autres sources de métaux existent comme les matériaux de façade et de chaussée et les automobiles (fuite d'huile, plaquette de freins, pneus) (Davis et al., 2001). A Paris, dans le quartier du Marais, il a été montré que les ruissellements de toiture constituaient des sources très importantes de cadmium, zinc et plomb (Garnaud et al., 1999; Gasperi et al., 2010; Gromaire et al., 2001). Les ETM contenus dans ces ruissellements proviennent à la fois des retombées atmosphériques (humides et sèches) mais également de la corrosion des feuilles de zinc qui peuvent composer les toitures ainsi que d'autres matériaux constitutifs du toit. En effet, les concentrations en ETM sont très différentes d'un type de toit à l'autre (Robert-Sainte et al., 2009) et varient selon l'orientation, l'âge et la nature du matériau constitutif. En outre, d'une manière générale, les flux d'ETM dans les ruissellements urbains dépendent de nombreux paramètres environnementaux : le volume d'eau précipitée, l'acidité des pluies, l'occurrence des périodes sèches et humides, la direction et la vitesse du vent dominant.

Les eaux de ruissellement sont acheminées en station d'épuration dans le cas d'un réseau d'assainissement unitaire (voies A et B de la Figure 1) ou rejetées sans traitement dans le milieu récepteur aquatique dans le cas d'un réseau séparatif ou lors d'un débordement d'un réseau unitaire au moment de fortes pluies (voies D et E de la Figure 1).

Les sols non imperméabilisés, par ruissellement érosif, peuvent également être une source d'ETM pour les systèmes aquatiques. Les sols sont donc un milieu récepteur mais aussi une source de contaminants pour les systèmes aquatiques.

### III.3 Les rejets directs dans le réseau d'assainissement

Les rejets directs sont composés des effluents domestiques, artisanaux et industriels. Ces effluents sont toujours traités en stations d'épuration (STEP) (sauf cas exceptionnel de déversement d'orage dans le cas des réseaux unitaires) et donc le devenir des ETM va dépendre très largement de l'efficacité épuratoire de ces stations. Lors du traitement, une part faible des métaux ne sera pas abattue et passera dans le milieu aquatique (voie C de la Figure 1). Dans le cas du bassin de la Seine, en période de basses eaux, il a été montré récemment que les flux de métaux labiles<sup>1</sup> en sortie de la STEP Seine-Aval étaient du même ordre de grandeur que ceux provenant de l'amont de l'agglomération parisienne (Buzier et al., 2006). C'est un résultat que nous avons confirmé au LEESU en 2010 (Bracmort, 2010). Toutefois, la part de métaux la plus importante se trouve piégée dans les boues de station d'épuration et peut donc être transférée soit en décharge (voie G de la Figure 1) soit sur des sols agricoles qui reçoivent ce type de boues (voie F de la Figure 1).

## IV. Impact de l'anthroposphère sur les niveaux de concentrations métalliques dans les milieux récepteurs

### IV.1 Les sols

Depuis de très nombreuses années, au moins depuis la révolution industrielle, les pratiques agricoles, artisanales et industrielles constituent une source de contamination importante, notamment en ETM. Ces ETM peuvent être fixés par la phase solide mais ils peuvent aussi, via la solution du sol, migrer vers les cultures ou vers les nappes phréatiques et ainsi contaminer la chaîne alimentaire. Il est désormais admis que le risque posé par un ETM dans le sol dépend davantage de son aptitude à migrer et donc de sa mobilité que de sa teneur totale dans le sol. C'est donc un enjeu important de disposer de techniques de réhabilitation des sols pollués. **C'est l'objet de travaux que j'ai menés principalement durant ma thèse mais aussi de travaux menés récemment en collaboration avec une autre équipe de recherche. Ils sont présentés dans le chapitre B-II de la partie « activités de recherche » (page 33).**

### IV.2 Les systèmes aquatiques : le cas du bassin de la Seine

Le bassin de la Seine illustre parfaitement les impacts que peuvent avoir les grandes agglomérations sur les milieux aquatiques. La superficie du bassin versant de la Seine est de 65 000 km<sup>2</sup> à Poses (limite de l'estuaire) avec un débit moyen de 497 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, ce qui est un débit faible comparé aux autres fleuves de la planète. Il est caractérisé par un relief faible et également par un transport sédimentaire faible (moins de 10 t km<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>). C'est un régime pluvio - océanique avec des périodes de hautes eaux en hiver et de basses eaux en été.

La pression anthropique est très élevée sur le bassin de la Seine puisqu'il représente 25 % de l'agriculture, 25 à 30 % de l'industrie et 23 % de la population française pour seulement 12 % du territoire et 10 % du débit d'eau douce et du transport sédimentaire. Ces données mettent en évidence la forte pression urbaine, industrielle et agricole qui pèse sur le milieu récepteur Seine avec en outre, une faible dilution des apports de polluants par l'eau et les matières en

---

<sup>1</sup> Métaux libres ou engagés dans des complexes facilement dissociables, c'est aussi une estimation de la fraction biodisponible

suspension. En conséquence, cette intense activité humaine, conjuguée à une faible dilution des apports de polluants, a engendré des contaminations métalliques très importantes des sédiments et des matières en suspension.

D'une manière générale, les contaminations métalliques de l'environnement n'ont pu commencer à être étudiées qu'à partir des années 1970 (Kahn, 1972; Purdue et al., 1973) avec l'apparition de moyens permettant l'analyse des métaux à l'état de traces dont en particulier la spectroscopie d'absorption atomique. La contamination plus ancienne de la Seine a toutefois pu être étudiée grâce au prélèvement de carottes de sédiments dans des plaines d'inondation à Bouaffles et à Muids dans l'Eure en aval de l'agglomération parisienne. Les différents horizons de ces carottes ont été datés, grâce notamment au  $^{137}\text{Cs}$ , et il est donc possible de reconstituer un historique de la contamination métallique de la Seine entre les années 1930 et 2000 (Meybeck et al., 2004). Pour chaque métal, il est possible de calculer un facteur d'enrichissement en comparant les concentrations récentes avec celles estimées pour le fonds géochimique. Il apparaît que les facteurs d'enrichissement et leur évolution depuis les années 30 sont très différents d'un métal à l'autre. Le cobalt, l'arsenic et le chrome sont trois métaux faiblement à modérément impactés par les activités humaines avec des facteurs d'enrichissement nettement inférieurs à 10 même lors du pic de pollution des années 1960. Pour le plomb, le zinc et surtout le cadmium, les facteurs d'enrichissement sont beaucoup plus importants, pouvant atteindre plus de 100 pour le cadmium dans les années 1960. Pour tous les métaux, l'évolution est désormais nettement à la baisse avec des facteurs d'enrichissement inférieurs à 5 au début des années 2000 et une situation quasi comparable aux concentrations préhistoriques pour le cobalt, l'arsenic et le chrome. Ceci peut s'expliquer, au moins en partie, par une meilleure qualité des traitements des eaux usées domestiques et industrielles, un meilleur traitement des fumées dans l'industrie manufacturière et une amélioration des procédés industriels. Cela est d'ailleurs mis en évidence par la baisse très sensible depuis les années 1950 du taux de « fuite » des métaux de l'anthroposphère vers l'hydrosphère (Lestel et al., 2007; Meybeck et al., 2007). En outre, la région Île de France (qui concentre les 2/3 de l'industrie du bassin de la Seine à Poses) a subi une forte désindustrialisation ces dernières décennies non compensée par les autres zones du bassin versant.

Toutefois, malgré la forte amélioration de sa qualité en termes de contamination métallique depuis le pic des années 1960, la Seine reste toujours un des fleuves les plus pollués au monde pour le mercure, le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. Les teneurs de ces métaux dans les matières en suspension (MES) sont du même ordre de grandeur que pour d'autres fleuves caractérisés par des transports particuliers faibles (induisant donc une faible dilution de la charge métallique) et une forte pression urbaine, industrielle et même minière (absente dans le bassin de la Seine) tels que le Rhin ou la Meuse (Meybeck et al., 2007).

D'ailleurs, dans le bassin de la Seine, les Normes de Qualité Environnementale<sup>2</sup> sont régulièrement dépassées pour le cuivre et le zinc. Ces deux ETM, avec quelques pesticides et HAP, sont souvent les composés qui entraînent un déclassement des cours d'eau.

---

<sup>2</sup> Les Normes de Qualité Environnementale (NQE) sont définies dans le contexte réglementaire de la Directive Cadre sur l'Eau, ou DCE (2000/60/EC) qui établit une politique communautaire pour la gestion des eaux intérieures de surface, des eaux souterraines, des eaux de transition (eaux estuariennes) et des eaux côtières, afin de prévenir et de réduire leur pollution, de promouvoir leur utilisation durable, de protéger leur environnement, d'améliorer l'état des écosystèmes aquatiques et d'atténuer les effets des inondations et des sécheresses.

Dans le contexte de la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE), afin de réduire les flux d'ETM dans le milieu récepteur aquatique, il est nécessaire de réduire drastiquement ces flux dans le réseau d'assainissement, en particulier en ce qui concerne le cadmium, le nickel, le mercure et le plomb, qui sont sur la liste de l'Union européenne des substances prioritaires. Par conséquent, les sources primaires de ces métaux et leurs voies d'introduction dans les réseaux d'assainissement (VIRA), notamment par temps de pluie, doivent être identifiées. **C'est l'objet de travaux que j'ai menés en 2004 et 2005 et qui sont présentés dans le chapitre A-II de la partie « activités de recherche » (page 23).**

## **B. LA SPECIATION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT**

Que ce soit dans les sols, les sédiments ou dans les systèmes aquatiques, le devenir et la biodisponibilité des ETM sont liés à leur spéciation, c'est-à-dire leur répartition entre leurs différentes formes chimiques possibles. C'est ce que nous allons voir plus en détail dans ce qui suit.

### **I. La spéciation des éléments traces métalliques dans les sols et sédiments**

Le risque posé par les ETM dans les sols dépend de leur aptitude à migrer de la phase solide vers la solution du sol à partir de laquelle ils peuvent être disponibles pour les cultures. La spéciation des métaux liés aux différentes phases fixatrices du sol a donc été la plus largement étudiée. Différentes approches ont été testées afin d'effectuer cette spéciation. Les plus usuelles ont longtemps été les méthodes de fractionnements opérationnels et fonctionnels même si depuis quelques années les méthodes de spéciation physique se développent rapidement.

Les **fractionnements opérationnels** consistent en l'utilisation successive de différents réactifs afin d'extraire spécifiquement les métaux fixés à un compartiment donné du sol (matière organique, oxydes de fer, manganèse ou aluminium, carbonates, sulfures) et d'en évaluer le stock. Toutefois ces extractants manquent de spécificité (Kheboian and Bauer, 1987; Whalley and Grant, 1994) et les ETM ne sont donc pas vraiment caractérisés par les éléments du sol auxquels ils sont liés mais plutôt par le réactif utilisé pour les extraire. C'est pour cette raison que l'on parle de fractionnement opérationnel. La procédure de fractionnement opérationnel la plus connue a été élaborée par Tessier (Tessier et al., 1979). Cinq phases sont mises en évidence : échangeable, oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle. Depuis, de très nombreux autres protocoles de fractionnement opérationnel ont été mis au point (Tack and Verloo, 1995)

Les **fractionnements fonctionnels** consistent à caractériser les ETM du sol selon leur «fonction» dans le sol. Ils sont effectués avec un extractant unique (acides dilués, complexants organiques, solutions salines) censé simuler les conditions physico-chimiques du sol.

---

Afin de prévenir et réduire la pollution des eaux, les concentrations dans le milieu sont comparées à une Norme de Qualité Environnementale, ou NQE, définie comme la « concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ».

L'exemple le plus courant est la détermination de la disponibilité des ETM pour les cultures (la biodisponibilité). Ce type de fractionnement est également utilisé pour évaluer la variation de mobilité et de biodisponibilité des métaux dans un sol après un traitement tel que, par exemple, un apport de boues de station d'épuration. Mais il peut également être utilisé pour évaluer l'efficacité d'une réhabilitation de sols pollués en métaux traces (Lothenbach et al., 1998; Mench et al., 1994). Récemment, dans un souci d'harmonisation, un schéma d'extraction a été proposé par le Bureau Communautaire de Référence (BCR) (Quevauviller et al., 1998), dans le but d'estimer la fraction de métal biodisponible. La quantité de métal extraite est censée être représentative des quantités susceptibles de passer dans la solution du sol et donc d'être potentiellement biodisponibles.

Ces deux types de fractionnement supposent d'avoir atteint l'équilibre thermodynamique ce qui en limite l'efficacité. En effet, il est généralement admis que l'équilibre n'est pas souvent atteint dans des conditions naturelles et que la cinétique de dissociation des complexes peut être un paramètre important (Ernstberger et al., 2002; Zhang et al., 2001). La concentration en métal libre (bon indicateur de la biodisponibilité selon le FIAM) dans la solution du sol, comme dans les systèmes aquatiques, résulte d'un équilibre dynamique où la formation et la dissociation de complexes en solution se déroulent en permanence. Pour pouvoir estimer correctement la quantité de métaux biodisponibles présents en solution, il est nécessaire d'obtenir des informations sur la cinétique de dissociation de ces complexes, c'est-à-dire de considérer leur labilité. Mais surtout, dans le cas des sols, compte tenu des stocks de métaux en présence, il est primordial de prendre en compte la contribution des métaux fixés sur les compartiments fixateurs solides du sol et la vitesse de transfert des métaux fixés vers la solution du sol. Finalement, d'un point de vue cinétique, il y a au moins deux étapes potentiellement limitantes au transfert de métaux des sols vers les cultures : (i) la dissociation des complexes labiles dans la solution du sol à l'interface solution/racines et (ii) l'extraction de métaux de la phase solide du sol vers la solution du sol.

Afin de prendre en compte cet aspect cinétique, durant mon travail de doctorat, j'ai étudié une méthode de fractionnement cinétique des métaux des sols dans le but d'estimer leur mobilité et leur biodisponibilité. **Ces travaux sont présentés dans le chapitre B-I de la partie « activités de recherche » (page 30).**

## **II. La spéciation et la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques**

### **II.1 Introduction**

Dans les systèmes aquatiques, les ETM se répartissent entre la phase dissoute et la phase particulaire. Dans la phase dissoute, les ETM peuvent être libres, c'est-à-dire non complexés par un ligand quelconque (hormis la solvatation). Une part importante est néanmoins sous forme de complexes avec des ligands inorganiques et organiques. Enfin, une large part des ETM sera dans la phase particulaire, soit adsorbée sur des particules qui présentent une forte affinité pour les métaux soit incluse dans la structure cristalline de certains minéraux en suspension. La répartition d'un métal entre ces espèces, dissoutes libres ou complexées et particulaires constitue sa spéciation. Ces différentes formes, qui évoluent en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, conditionnent non seulement le temps de séjour dans les différents compartiments du milieu, mais aussi la biodisponibilité, voire la toxicité du métal vis-à-vis des organismes vivants (Buffle, 1988; Tessier and Turner, 1995).

Le modèle de l'ion libre (Free Ion Activity Model, FIAM) a été développé (Morel, 1983) pour formaliser et expliquer les observations expérimentales plus anciennes mettant en évidence l'importance de l'activité de l'ion libre pour expliquer l'accumulation et la toxicité des métaux traces vis-à-vis des organismes vivants. L'hypothèse principale de ce modèle est l'importance de l'ion métallique libre comme outil prédictif de la réponse biologique (effet toxique, bioaccumulation). Toutefois, cela n'implique pas que la concentration en ion métallique libre reflète à elle seule la quantité « d'espèce biodisponible » puisque cette concentration est imposée (et donc renouvelable) par l'intermédiaire des lois de déplacement des équilibres chimiques.

Un certain nombre d'exceptions à ce modèle ont été mises en évidence dans les années 80 et 90. Il a été démontré notamment l'implication du proton (Cusimano et al., 1986) et du calcium (Galvez and Wood, 1997) sur la diminution de la biodisponibilité des ETM en raison de leur rôle compétiteur vis-à-vis des organismes vivants. D'autres études ont montré que la réponse biologique pouvait être induite par des composés autres que l'ion libre, par exemple par des complexes métalliques avec les fluorures (Wilkinson and Campbell, 1993), l'histidine (Vercauteren and Blust, 1996) et le citrate (Errecalde et al., 1998). Afin de prendre en compte ces études, le modèle FIAM étendu a été élaboré (Brown and Markich, 2000). Il admet (i) l'influence des cations compétiteurs dans le milieu et (ii) le fait que certains complexes métalliques peuvent induire eux-mêmes (sans dissociation préalable) une réponse biologique.

Le Biotic Ligand Model (BLM) (Di Toro et al., 2001) est un modèle intégré qui fait la synthèse d'un grand nombre de concepts issus de plusieurs disciplines scientifiques: chimie, physiologie, écotoxicologie (cf. Figure 2). Il permet d'estimer la toxicité aiguë des métaux pour les organismes aquatiques. L'hypothèse principale est qu'une mortalité est observée quand le complexe formé entre le métal et le ligand biotique (les branchies par exemple) atteint une concentration critique, c'est-à-dire qu'une certaine accumulation de métal sur une zone précise d'un organisme est létale. Le ligand biotique se définit ainsi comme le site d'action de la toxicité pour un organisme.

Dans le milieu récepteur, des processus physiques, chimiques et biologiques interagissent et transforment les contaminants en des formes plus ou moins biodisponibles pour les organismes de l'écosystème. Les concentrations totales dans le milieu ne reflètent donc que très partiellement le risque lié à un contaminant dans la mesure où la biodisponibilité est très étroitement liée aux caractéristiques de l'environnement (Tessier and Turner, 1995). L'évaluation de l'impact d'un contaminant sur le milieu nécessite l'estimation des concentrations biodisponibles et des facteurs environnementaux qui les affectent. Parmi ces facteurs qui vont agir sur la spéciation d'un métal, on devine aisément le rôle prépondérant que pourront jouer les matières organiques en raison de la présence en leur sein de nombreux groupes fonctionnels susceptibles de complexer des cations métalliques. Parmi les différents paramètres physicochimiques susceptibles d'influencer cette biodisponibilité des métaux, la concentration et la nature de la matière organique dissoute sont sans aucun doute, comme nous allons le voir dans ce qui suit, deux paramètres très importants.



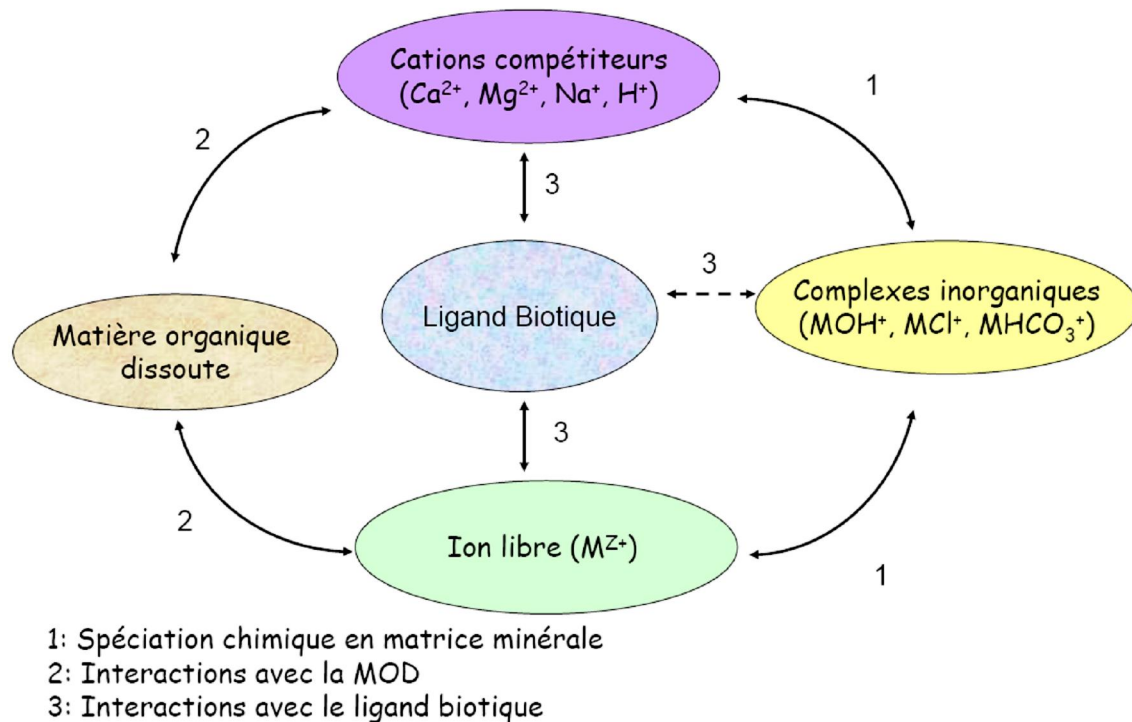


Figure 2 : schéma conceptuel du Biotic Ligand Model.

## II.2 Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation des métaux traces dans les systèmes aquatiques

Les milieux aquatiques, qu'ils soient ou non impactés par l'urbanisation, contiennent des matières organiques d'origines très variées. L'expression de Matière Organique (MO) est utilisée pour désigner l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) et anthropique d'un écosystème. La MO Dissoute (MOD) est opérationnellement distinguée de la MO Particulaire (MOP) par une filtration à 0,45 µm. Dans les systèmes aquatiques la MOD est constituée d'un mélange extrêmement complexe dont la majorité des molécules ne sont pas structurellement identifiées (Filella, 2008). Il en résulte une grande variété de propriétés qu'il est difficile de prédire.

La MOD naturelle présente dans les systèmes aquatiques possède deux sources principales : l'une terrestre et l'autre aquatique. La MOD d'origine terrestre dite pédogénique (ou allochtone) a pour principales origines les plantes supérieures et les microorganismes contribuant à leur dégradation (Kracht, 2001; Labanowski, 2004). Au contraire, la MOD naturelle d'origine aquatique dite aquagénique (ou autochtone) résulte principalement de la dégradation et des excréctions microbiennes et phytoplanctoniques, la proportion apportée par les plantes aquatiques supérieures et les animaux aquatiques étant faible (Buffle, 1988; Kracht, 2001).

La MOD d'origine anthropique provient essentiellement des eaux de ruissellements (lixiviats de décharges, ruissellement de chaussées, etc.), et des rejets urbains (domestiques et industriels) ou agricoles, traités ou non (Meybeck et al., 1998).

L'impact direct de la MO sur la qualité du milieu et sur le développement des chaînes trophiques est bien décrit (désoxygénation, eutrophisation, etc.). Moins connu est l'effet des nombreuses possibilités d'interactions de la MOD et notamment de celle d'origine anthropique

avec les micropolluants métalliques ou organiques (Campbell, 1995). **Cet effet est aussi à prendre en considération car la matière organique est probablement un des facteurs déterminants pour la spéciation et la biodisponibilité des contaminants dans les milieux récepteurs.**

Durant les trente dernières années, l'influence de la MOD vis-à-vis de la complexation et spéciation des ETM dans les eaux de surface a été très étudiée comme en témoignent de nombreuses synthèses (Batley, 1989.; Buffle, 1988; Florence and Batley, 1980; Tessier and Turner, 1995; Town and Filella, 2000; Ure and Davidson, 1995). **Pour autant, il est intéressant de noter que les données publiées concernent presque uniquement des substances humiques (SH).** Les SH constituent la fraction hydrophobe acide de la MOD, elles proviennent principalement de la dégradation des plantes supérieures terrestres et représentent très souvent une part majoritaire du carbone organique dissous en milieu naturel (MartinMousset et al., 1997). Cependant, dans les systèmes aquatiques sous forte pression urbaine, la proportion de MOD hydrophobe n'est plus systématiquement majoritaire suite aux rejets urbains de MOD hydrophile et à la forte productivité primaire induite par ces rejets (Imai et al., 2002). **Des études ont souligné une complexation particulière des métaux par les eaux urbaines comparées aux eaux naturelles (Sarathy and Allen, 2005) notamment en raison de la présence de substances hydrophiles.** Toutefois, la littérature ne donne que très peu d'informations sur la fraction hydrophile de la MOD, que ce soit en milieu naturel ou urbanisé, probablement du fait que son extraction et sa purification ne sont pas aisées. Presque aucune publication ne traitait en 2005 de l'influence spécifique de cette MOD d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. C'est pour répondre à cette question scientifique que j'étudie depuis 2006 l'influence de la MOD d'origine urbaine et principalement de sa composante hydrophile sur la spéciation et la biodisponibilité des ETM. **Ces travaux sont présentés dans le chapitre C de la partie « activités de recherche » (page 37).**

### II.3 Les méthodes de détermination des métaux labiles : la méthode Diffusive Gradient in Thin films (DGT)

Cette technique de gradient de diffusion en couche mince (Davison and Zhang, 1994) utilise un système à trois couches : une couche d'absorption (résine chélatante Chelex 100), une couche de diffusion (hydrogel) et une membrane filtrante en contact avec la solution à analyser. Le tout est mis en place dans un dispositif en téflon constitué de deux parties : un piston et un couvercle muni d'une ouverture (cf. Figure 3).

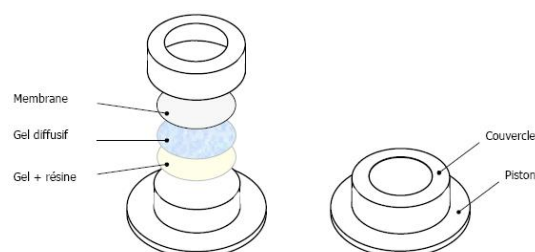


Figure 3 : dispositif DGT (Monbet and Coquery, 2003).

La technique est basée sur la première loi de Fick. Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui déterminent la cinétique d'accumulation sur la résine.

Les métaux dissous en solution se trouvent sous forme ionique libre, ou sous forme de complexes inorganiques ou organiques. L'ensemble des complexes métalliques de la solution peut diffuser dans le gel du DGT. Les cations métalliques se fixent de façon irréversible à la résine chelex. Les complexes qui se dissocient au cours de leur migration dans le gel diffusif, donnent lieu à un cation qui se fixe sur la résine. **Ces complexes sont dits « labiles » et sont mesurés par la DGT.** Un complexe labile est donc un complexe dont la cinétique de dissociation-reformation est rapide. **Les complexes qui ne se dissocient pas pendant leur migration sont dits « inertes » et ne sont pas mesurés par la DGT.**

Généralement, tous les complexes inorganiques sont labiles et mesurés par cette technique. Les complexes organiques sont, selon la nature du ligand considéré, labiles ou inertes. Les caractéristiques de la DGT conditionnent également le type de complexes échantillonnés en plus du métal libre et inorganique. Par exemple, plus l'épaisseur de gel de diffusion est importante, plus probable sera la dissociation des complexes à l'intérieur du gel.

Après exposition et mesure de la masse de métal accumulée, la concentration moyenne en métal labile dans milieu aquatique est calculée à partir de la masse accumulée sur la résine, l'épaisseur et la surface du gel, le temps d'exposition et le coefficient de diffusion du métal dans le gel.

Cette méthode est une méthode intégratrice dans la mesure où elle permet d'accéder à une concentration moyennée sur la période d'exposition. Elle est donc très bien adaptée, par exemple, à la mesure d'une concentration moyenne sur une période donnée dans un cours d'eau. Elle n'est par contre pas adaptée à la mesure ponctuelle, nécessaire, lorsque l'on veut évaluer la variation temporelle des concentrations à pas de temps faibles. Pour ce type de mesures ponctuelles, j'ai optimisé et validé en 2010 et 2011 une méthode de détermination simple et robuste des métaux labiles. **Ces travaux sont présentés dans le chapitre A III de la partie « activités de recherche » (page 25).**

# ACTIVITES DE RECHERCHE

## INTRODUCTION - LE DEROULEMENT CHRONOLOGIQUE DE MES ACTIVITES DE RECHERCHE

Mes activités de recherche, depuis leur début en 1998, ont toujours concerné les éléments traces métalliques que ce soit dans l'atmosphère, dans les sols ou dans les systèmes aquatiques. J'ai tout d'abord travaillé sur la spéciation du fer dans l'atmosphère et sur son rôle dans la génération de radicaux OH<sup>•</sup>. Ces radicaux sont eux-mêmes l'espèce clé de la photooxydation des composés organiques volatils et jouent donc un rôle déterminant dans la génération d'ozone dans l'atmosphère. Ces travaux ont été menés au LISA (UMR CNRS 7583 mixte des universités Paris-Est Créteil, Paris Diderot et du CNRS) durant mon stage de DEA sous la direction de Jean-Louis Colin.

Mon doctorat réalisé entre 1998 et 2001 au laboratoire de chimie analytique de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon (actuellement AgroParisTech) sous la direction d'Alain Bermond, a été consacré à l'étude de la mobilité des métaux dans les sols. En effet, l'impact des métaux dans les sols est, dans une large mesure, gouverné par leur mobilité, c'est-à-dire par leur capacité à se déplacer et donc à atteindre des organismes vivants (racines des cultures par exemple) ou les systèmes aquatiques. Mes travaux relatifs à cette mobilité des métaux ont porté notamment sur les méthodes permettant de l'évaluer, sur les paramètres physico-chimiques des sols qui l'influencent et sur les moyens de la diminuer dans un contexte de réhabilitation des sols pollués. Ces travaux conduits essentiellement durant les trois ans de doctorat, ont été pour certains poursuivis jusqu'à encore très récemment comme en témoigne ma publication récente sur la réhabilitation de sols pollués, par ajout de phase fixatrice.

Depuis mon recrutement au LEESU en 2002, mes activités de recherche ont été centrées sur les métaux dans les systèmes aquatiques sous forte pression urbaine. Dans un premier temps (2002 à 2005), il s'agissait d'étudier les sources de métaux dans les bassins versants urbanisés : d'une part les sources atmosphériques (thèse de Sam Azimi dirigée par Daniel Thévenot), d'autre part les apports domestiques et industriels dans les réseaux d'assainissement. Depuis 2005, je travaille principalement sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les systèmes aquatiques et notamment sur le rôle clé joué par la Matière Organique Dissoute (MOD) d'origine urbaine. En effet, alors que la MOD naturelle est majoritairement hydrophobe, l'affinité des métaux pour cette MOD particulière, majoritairement hydrophile, était à l'époque très peu connue. Ces travaux ont été initiés dans le cadre d'un projet ANR « Jeune Chercheur » (2005-2008) dont j'étais le porteur et qui regroupait 4 laboratoires, ce qui constituait l'opportunité de construire de multiples collaborations.

Ces travaux au LEESU s'insèrent pour une large part dans les thèmes de deux grands programmes de recherche : OPUR et Piren-Seine (Zone Atelier du CNRS).

Concernant le programme OPUR, il m'a été confié le rôle d'animateur de l'axe « impact des rejets urbains sur le milieu récepteur » (budget 150 k€ sur 4 ans).

Dans le cadre de la sixième phase du programme Piren Seine (2011-2014), je suis responsable du bloc « matière organique » qui regroupe quatre équipes (budget estimé à 200 k€ sur 4 ans) et co-animateur de l'axe « Biogéochimie de l'Axe Fluvial » qui comporte six équipes (budget estimé à 600 k€ sur 4 ans).

C'est d'ailleurs par l'intermédiaire de ces deux programmes que je vais étendre mon domaine d'activités aux micropolluants organiques et à leurs interactions avec la MO dissoute et particulaire. Ceci sera détaillé dans la présentation de mes perspectives de recherche en fin de ce mémoire. Mes responsabilités scientifiques ainsi que mes implications actuelles et futures dans des programmes ou projets ponctuels de recherche sont également détaillées en fin de document.

Auparavant je présenterai mes travaux de recherche réalisés depuis le début de ma thèse. Ces travaux se répartissent selon trois volets :

- Les sources de métaux dans le milieu récepteur
- Les métaux dans les sols et sédiments sous forte pression anthropique
- La biogéochimie des éléments traces métalliques dans le milieu récepteur aquatique : le rôle de la matière organique dissoute d'origine urbaine

## **A. LES SOURCES DE METAUX DANS LE MILIEU RECEPTEUR**

Ces travaux qui concernent les sources de métaux dans le milieu récepteur comportent trois parties. L'objectif de la première partie est de déterminer l'évolution spatio-temporelle des flux métalliques dans les retombées atmosphériques en zone urbaine. Cette étude a été menée dès mon arrivée au LEESU entre 2002 et 2004 dans le cadre de la thèse de Sam Azimi (2000-2004) dirigée par Daniel Thévenot.

Le deuxième sujet consiste en l'étude des sources de ETM dans les réseaux d'assainissement unitaires lors d'événements pluvieux. J'ai conduit ces travaux en 2004 et 2005 avec l'appui de deux stagiaires de DEA, Catherine Gounou (2004) et Patrick Amezro (2005).

La dernière partie vise à l'optimisation d'une méthode de mesure dans les rejets urbains et dans le milieu récepteur de la concentration des métaux labiles. Ce travail fait l'objet d'une collaboration avec nos partenaires opérationnels très demandeurs d'une méthode simple de quantification des métaux labiles pour mener à bien leurs campagnes de suivi environnemental dans le cadre réglementaire actuel. Ces travaux ont débuté en 2010 via le sujet de master 2 de Grazielle Bracmort que j'ai co-encadrée avec Vincent Rocher de la Direction Développement et Prospective (DDP) du Syndicat Interdépartemental d'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP). Ils se poursuivent dans le cadre d'une campagne de mesure menée conjointement par le LEESU et la DDP du SIAAP.

### **I. Évolution spatio-temporelle des flux métalliques dans les retombées atmosphériques en zone urbaine.**

Dans la continuité d'un point déjà abordé au LEESU (Garnaud et al., 1999), les objectifs ont été, d'une part de caractériser finement les variations temporelles et spatiales des flux de retombées atmosphériques métalliques à l'échelle de l'agglomération parisienne et, d'autre part d'évaluer l'impact de ces retombées, en termes de flux, suivant le mode d'occupation des sols en zones agricoles et urbaines. Ces travaux furent le sujet de la thèse de Sam Azimi (Azimi, 2004).

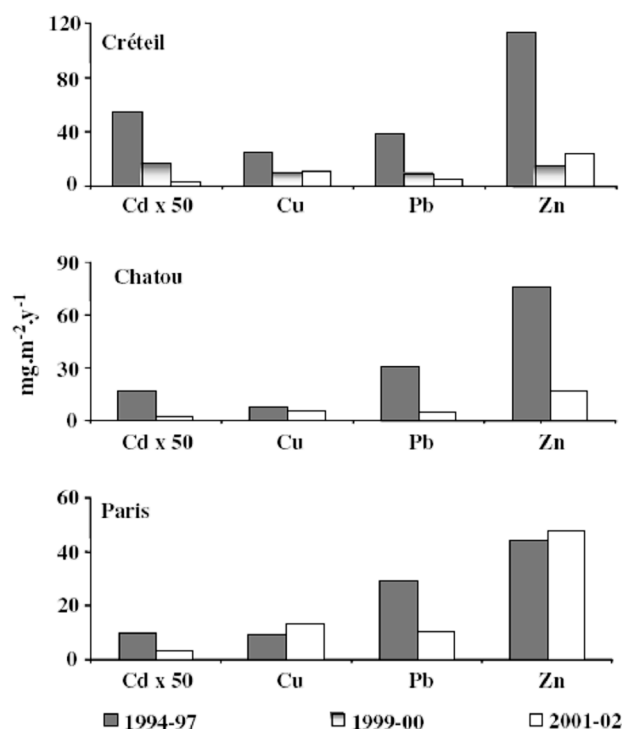
Les flux de métaux contenus dans les dépôts atmosphériques ont été étudiés entre juillet 2001 et novembre 2002 pour divers sites de l'agglomération parisienne. Aucune variation saisonnière significative n'a pu être mise en évidence pour les sites de Paris, Créteil et Chatou

(Azimi et al., 2005)<sup>3</sup>. Les flux de retombées les plus importants sont dans l'ordre ceux relatifs au zinc (une vingtaine de  $\text{mg.m}^2.\text{an}^{-1}$ , le double à Paris), puis au cuivre et au plomb (une dizaine de  $\text{mg.m}^2.\text{an}^{-1}$ ) et enfin, au cadmium (environ  $50 \mu\text{g.m}^2.\text{an}^{-1}$ ).

L'évolution spatiale des flux est assez peu marquée pour ces trois sites car il s'agit de zones fortement urbanisées. Nous pouvons tout de même observer à Paris et Créteil des flux légèrement plus importants qu'à Chatou moins impacté par les émissions de l'agglomération parisienne puisque situé à l'ouest de Paris et donc moins soumis aux vents dominants. Le cas du zinc est particulier avec des flux nettement plus importants à Paris, sans doute en raison du contexte local (cf. ci-après). Durant cette période (2001-2002), quel que soit l'élément métallique considéré, le dépôt sec est prépondérant puisqu'il représente de 71 à 90 % des retombées atmosphériques totales.

En comparant ces valeurs de flux 2001-2002 à celles obtenues entre 1994 et 2000, une décroissance conséquente des dépôts annuels de métaux peut être observée (cf. Figure 4). C'est à Créteil que les baisses de flux ont été les plus marquées, d'un facteur respectivement de 16 ; 2,5 ; 4 et 7,5 pour Cd, Cu, Pb et Zn. Créteil est dans une zone fortement urbanisée et industrialisée (incinérateurs de déchets, centrale thermique, ...) et il est probable qu'un meilleur traitement des fumées soit à l'origine de ces observations.

Les diminutions des flux de déposition du plomb, du cadmium et du zinc étaient attendues dans la mesure où les émissions ont elles-mêmes beaucoup décliné dans la même période (CITEPA, 2011) comme nous l'avons détaillé dans la partie « contexte scientifique ».



**Figure 4 : flux de dépôt atmosphérique annuel du Cd, Cu, Pb et Zn durant trois campagnes d'échantillonnage (de 1994 à 1997, 1999 à 2000 et 2001 à 2002) à Créteil, Chatou et Paris (Azimi et al., 2005).**

<sup>3</sup>Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G., Thévenot, D.R., 2005. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere*, 61, 645-651. Cf. Annexe 1.

Les cas du cuivre à Chatou et Paris et du zinc à Paris font exception puisqu'aucune baisse sensible de leur flux n'est observée. Pour le cas du zinc à Paris, cela est sans doute dû au contexte particulier de cette ville. En effet une part importante des toitures parisiennes est constituée de plaques de zinc (Gromaire et al., 2001). Il a été montré que ce type de toiture pouvait, en période de temps de pluie, être à l'origine d'un apport en zinc 80 fois supérieur à celui des retombées atmosphériques (Rocher et al., 2004). Le zinc de ce type de couverture, mobile puisqu'on le retrouve dans les eaux de ruissellement, peut aussi contaminer localement l'atmosphère ce qui explique la constance des retombées de zinc durant la période considérée. Concernant le cuivre, ses principales émissions proviennent des transports et n'ont pas baissé au niveau national entre 1990 et 2002. Il est donc cohérent que les flux de cuivre dans les retombées atmosphériques ne baissent pas à Chatou et Paris. La baisse observée à Créteil n'est en fait qu'un rapprochement vers les valeurs de flux obtenues à Chatou et Paris. Il est probable qu'une (ou plusieurs) source(s) industrielle(s) située(s) à Créteil ou sa proximité ont diminué ou disparu durant cette période.

## **II. Identification des sources de métaux dans les réseaux d'assainissement unitaire : utilisation de traceurs métalliques lors d'évènement de temps de pluie**

Le réseau d'assainissement unitaire de la ville de Paris reçoit des flux importants d'ETM émis par diverses sources (cf. p12). Pendant les événements pluvieux de forte intensité, les capacités de stockage et de traitement peuvent être dépassées et par conséquent une partie des effluents (nommés « Rejets Urbains de Temps de Pluie » = RUTP et constitués d'un mélange d'eaux usées et d'eaux de ruissellement) se déverse directement sans traitement dans le milieu récepteur. Dans le contexte de la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE), il est nécessaire d'estimer l'impact des sources ponctuelles et diffuses de pollution. L'objectif est de réduire drastiquement les flux de polluants dans le réseau d'assainissement, en particulier en ce qui concerne le cadmium, le nickel, le mercure et le plomb, qui sont sur la liste de l'Union européenne des substances prioritaires. Par conséquent, les sources primaires de métaux et leurs voies d'introduction dans les réseaux d'assainissement (VIRA) durant les épisodes de fortes pluies doivent être identifiées et quantifiées. Trois VIRA principales ont été identifiées (Gromaire et al., 2001; Sorme and Lagerkvist, 2002) :

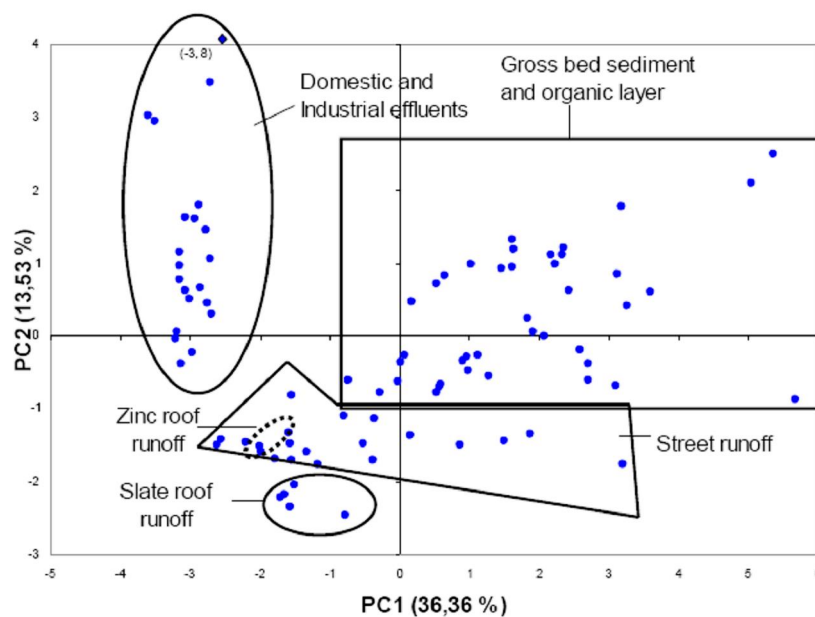
- (i) les effluents domestiques et industriels,
- (ii) les eaux de ruissellement de toitures,
- (iii) les eaux de ruissellement de chaussées.

En outre, si les dépôts qui se constituent par temps sec dans les réseaux ne sont pas considérés comme une VIRA, ils constituent une source secondaire de polluants potentiellement remis en suspension en période de pluies. Par conséquent, ils doivent également être identifiés et quantifiés.

Les VIRA des ETM peuvent être évaluées dans les petits bassins versants urbains expérimentaux (quelques hectares) au moyen de bilans de masse (Gromaire et al., 2001) mais cette méthode est beaucoup plus difficile à appliquer à l'échelle de toute une ville (~ 50 km<sup>2</sup>). Pour cette raison, une autre approche a été retenue, elle consiste en l'utilisation d'éléments métalliques (ou de ratio d'éléments) comme marqueurs de source. Par exemple, le rapport Cu/Sb est caractéristique des émissions du trafic routier (Sternbeck et al., 2002; Weckwerth, 2001). Tandis qu'une combinaison des ratios Cu/Pb et Cu/Zn permet de différencier dans les

retombées atmosphériques les émissions des usines d'incinération des ordures ménagères de celles du trafic routier (Azimi, 2004).

L'objectif principal de ce travail est de trouver des marqueurs métalliques de VIRA, dans le but de pouvoir ultérieurement quantifier la contribution de chaque VIRA aux flux de métaux dans les RUTP. Pour ce faire, les concentrations de 18 métaux ont été mesurées dans 89 échantillons prélevés dans les trois VIRA évoquées ci-dessus ainsi que dans des dépôts prélevés dans le réseau d'assainissement parisien. Toutes les VIRA ont été échantillonnées à Paris. La matrice de résultats obtenus (89 objets x 18 variables) contenant les concentrations des 18 métaux pour les 89 échantillons a été soumise à une analyse en composantes principales (ACP). Cette analyse statistique a permis de distinguer les trois VIRA et les dépôts ce qui prouve que les concentrations métalliques sont fortement dépendantes de l'origine de l'échantillon (cf. Figure 5). Cela démontre que, parmi les métaux analysés, un ou plusieurs sont susceptibles d'être utilisés comme marqueur de VIRA (Gounou et al., 2011).



**Figure 5 : analyse en composante principale appliquée aux 89 échantillons (89 objets x 18 variables) provenant des trois VIRA et des dépôts du réseau d'assainissement unitaire parisien.**

Pour qu'un élément métallique soit considéré comme un marqueur permettant de discriminer deux VIRA (ou VIRA/dépôts), nous avons imposé les conditions suivantes : i) les concentrations moyennes en ce métal doivent différer d'au moins un facteur 5 et ii) aucun chevauchement de concentrations entre les échantillons des deux VIRA. Parmi les traceurs potentiels, nous avons montré que les plus pertinents sont le plomb, le sodium, le bore, l'antimoine et le zinc car ils permettent tous de distinguer VIRA et dépôts de réseau entre eux. Quasiment tous les VIRA et dépôts peuvent être discriminés les uns des autres en utilisant des marqueurs métalliques. Le plus souvent, un même marqueur présente des concentrations différentes d'un à deux ordres de grandeur selon les différentes VIRA considérées (Gounou et al., 2011)<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Gounou, C., Varrault, G., Amedzro, K., Gasperi, J., Moilleron, R., Garnaud, S., Chebbo, G., 2011. Research of trace metals as markers of entry pathways in combined sewers. *Water Science and Technology*, 63, 633-640. Cf. Annexe 2.



Ces résultats sont donc conséquents pour l'objectif d'identification de la contribution des différentes VIRA aux flux métalliques dans les RUTP. Il est évident cependant que les concentrations de métaux mesurées dans les VIRA et donc le choix de marqueurs métalliques peuvent varier d'un bassin versant à l'autre, en fonction de l'occupation des sols, des activités industrielles et de la nature des matériaux utilisés en milieu urbain. Par conséquent, si cette méthode devait être utilisée dans un autre bassin versant, la caractérisation des VIRA dans ce bassin devrait y être effectuée. Il est probable également que la variabilité temporelle des différentes VIRA en termes de signatures métalliques limite l'efficacité de cette méthode. Cependant, nous pensons que la combinaison de marqueurs métalliques avec des marqueurs organiques (HAP, í ) pourrait apporter une amélioration conséquente (Gasperi et al., 2006)<sup>5</sup>.

### **III. Quantification des concentrations métalliques dans les rejets urbains de temps sec ou de temps de pluie : optimisation et transfert opérationnel d'une méthode de détermination des métaux labiles**

Comme précédemment indiqué (partie B du contexte scientifique), la connaissance des concentrations en ETM dans l'échantillon brut (dissous + particulaire) ou même dans l'échantillon filtré (dissous) n'est pas suffisante pour évaluer à court-terme dans les systèmes aquatiques l'impact des métaux sur les organismes vivants. Pour ce faire, il est nécessaire d'estimer la fraction de métal biodisponible. Plusieurs techniques existent et ont été comparées (Sigg et al., 2006). La plus répandue est incontestablement la technique DGT (Diffusive Gradient in Thin Film) qui considère la fraction labile des complexes métalliques (Davison and Zhang, 1994) laquelle est une bonne estimation de la fraction réellement biodisponible des métaux même si, dans certains cas, cette fraction semble légèrement surestimée (Divis et al., 2007; Luider et al., 2004; Tusseau-Vuillemin et al., 2004). Selon une thèse récente que j'ai encadrée au LEESU (Pernet-Coudrier, 2008), il s'avère que la technique DGT a été un bon estimateur du cuivre biodisponible en présence de différents types de matière organique dissoute. Cette méthode est une méthode intégratrice, c'est-à-dire qu'elle permet d'évaluer une concentration moyenne de métaux provenant d'espèces labiles pendant la durée de l'échantillonnage qui correspond à la période d'immersion du dispositif dans l'échantillon

Cependant, malgré sa relative simplicité, la technique DGT n'est pas aisément transférable aux acteurs opérationnels impliqués dans la gestion des systèmes aquatiques. En effet, même si la mise en pratique est relativement simple, la détermination de la concentration moyenne labile dans le milieu échantillonné n'est pas immédiate et nécessite des calculs supplémentaires (cf. chapitre B II.3 du contexte scientifique). En outre, cette méthode, par nature intégratrice, est inadaptée à la mesure des concentrations de métaux labiles pour des échantillons ponctuels ce qui est pourtant nécessaire, notamment pour l'étude des rejets urbains de temps de pluie.

**L'objectif poursuivi est d'optimiser une méthodologie de détermination des concentrations en métaux labiles, méthodologie à la fois simple et permettant des mesures ponctuelles.** Pour cela, nous avons choisi l'utilisation de disques chélatants (Chaminda et al., 2008; Chaminda et al., 2010). Ces disques sont constitués d'un polymère (polystyrène divinylbenzène) fonctionnalisé par des groupements imino-diacétiques (IDA) chélatants. Ces groupes IDA sont aussi ceux de la résine Chelex 100, bien connue dans le domaine de la spéciation des métaux (Florence, 1982) et d'ailleurs utilisée dans les DGT. L'originalité ici est d'utiliser ces groupements non pas sous forme de résines mais sous forme

---

<sup>5</sup> Gasperi J., Rocher V., Azimi S., Garnaud S., Varrault G., Moilleron R. and Chebbo G. Contribution of domestic effluents to hydrocarbon levels of dry weather flows in combined sewers, *Urban Water Journal*, 3 (4), 225-233 2006.

de disques chélatants qui se présentent et s'utilisent exactement comme de simples disques filtrants. Ce principe et cet usage très simples nous ont paru compatibles d'une part, avec un transfert vers le milieu opérationnel et, d'autre part avec des mesures ponctuelles. Cette technique est donc tout à fait complémentaire de la DGT qui est une mesure intégratrice.

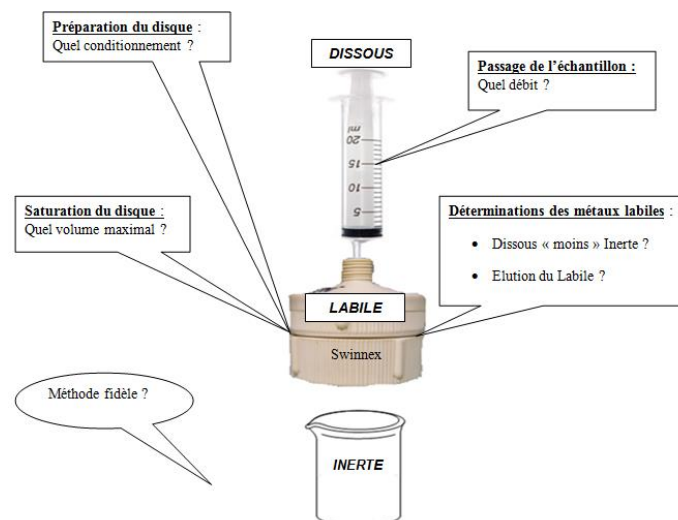
La méthode consiste à faire passer à travers le disque chélatant l'échantillon préalablement filtré. Les groupements IDA forment alors des complexes avec les métaux labiles (qui se dissocient) en laissant passer les complexes métalliques inertes (qui ne se dissocient pas pendant le temps de contact). La concentration en métal « inerte » est déterminée dans l'effluent de disque et donne accès à la concentration en formes labiles par soustraction à celle en métal dissous total. Elle peut également être déterminée directement mais cela nécessite alors l'élution du disque chélatant et l'analyse de l'éluat.

**Ce travail a consisté principalement à valider la méthodologie analytique. Nous avons en outre caractérisé la labilité dans cette méthode de plusieurs complexes métalliques connus. Les résultats obtenus ont été comparés, sur des bases bibliographiques, avec la labilité de ces mêmes complexes mesurée par la technique DGT.**

Quelques applications environnementales ont été menées en collaboration avec le SIAAP afin d'assurer le transfert opérationnel.

### III.1 La validation de la méthode

Les principaux points méthodologiques que nous avons abordés sont synthétisés dans la Figure 6. Ils concernent : la préparation du disque avant son utilisation, le débit de passage et le volume maximal de l'échantillon. En outre, nous avons étudié la labilité de quelques complexes métalliques bien connus (complexes du cadmium, cuivre, chrome, cobalt, nickel, plomb et zinc avec le citrate, la glycine, le NTA et l'EDTA), cette labilité ayant déjà été caractérisée par DGT.



**Figure 6 : principe d'utilisation du disque chélatant et principaux points méthodologiques à valider.**

Un des points clés, étant données les très faibles concentrations en ETM dans le milieu récepteur et même dans les rejets urbains (de  $10^{-10}$  à  $10^{-7}$  M selon le métal), est la propreté du dispositif. Il est en effet nécessaire de limiter au maximum les éventuelles contaminations des

échantillons par l'utilisation des disques chélatants afin de les rendre négligeables par rapport aux concentrations en métaux dans nos échantillons.

Les résultats obtenus (Bracmort, 2010) montrent qu'avant son utilisation, le disque chélatant doit être décontaminé par un lavage à l'acide nitrique ultra-pur puis conditionné par le passage d'une solution tampon à un pH supérieur à 5 de façon à déprotoner les groupements fixateurs afin de les rendre plus aisément disponibles pour la fixation des métaux. Ce lavage est suffisant pour que les contaminations résiduelles en métaux dans l'inerte (à la sortie du disque) soient négligeables par rapport aux concentrations trouvées dans nos échantillons. Il faut noter que les limites de détection, si les échantillons qui contiennent les ETM « inertes » sont analysés, ne sont pas modifiées par l'utilisation du disque chélatant et dépendent donc de la méthode d'analyse. Il est possible, en analysant les métaux labiles et donc récupérés par élution, de pré-concentrer l'échantillon d'un facteur égal au ratio « volume d'échantillon/ volume de la solution éluante » et donc d'améliorer la limite de détection. Un effort supplémentaire doit alors être apporté pour nettoyer les disques avant utilisation.

Le débit de passage de l'échantillon à travers le disque chélatant est également un paramètre qui a été testé. A très faible débit, les métaux sont mieux retenus par le disque car le temps de contact avec les sites fixateurs du disque est plus important. En augmentant le débit, le pourcentage de métaux retenus (et donc considérés comme issus de formes labiles) tend vers une valeur constante. L'objectif étant d'obtenir des résultats robustes, il était important de déterminer la plage de débit pour laquelle les résultats sont répétables. Il a été mis en évidence que le débit doit être compris entre 150 et 500 ml min<sup>-1</sup>. Ceci va de pair avec un temps de passage raisonnable pour une application dans un cadre opérationnel sur le terrain et n'implique pas la nécessité d'une pompe péristaltique. Le volume maximal est de l'ordre du litre, limite qui n'est pas due à une saturation des sites fixateurs mais à un début de colmatage du disque, sans doute par des colloïdes organiques. Ceci entraîne mécaniquement une diminution du débit pour lequel il faut éviter une valeur inférieure à 150 ml min<sup>-1</sup>. Ce volume maximal a été déterminé avec une eau usée non traitée, il est donc probable qu'avec un échantillon du milieu récepteur, ce volume peut être largement dépassé.

Les tests de répétabilité (même opérateur, disques différents), répliquabilité (même opérateur, même disque) et de reproductibilité (opérateurs différents, disques différents) donnent des résultats satisfaisants avec des intervalles de confiance (à 95 %) inférieurs à 10 % de la moyenne des résultats. Ces tests ont été réalisés avec des échantillons de rejets urbains.

**Concernant la labilité des complexes connus** mesurée avec des 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. Selon la littérature, avec la DGT, les complexes établis avec la glycine, le citrate et le NTA, sont tous pleinement labiles pour le cuivre et le nickel tandis que les complexes établis entre l'EDTA et le cuivre et le nickel sont totalement inertes (Scally et al., 2003). Il semble donc que la technique du disque chélatant, comparée à la DGT, permette de se rapprocher de la concentration en métal libre (dont on a déjà montré tout l'intérêt précédemment). En effet, des complexes labiles en DGT apparaissent inertes avec la technique du disque chélatant (exemple des complexes du cuivre et du nickel avec le citrate et le NTA). Cela peut s'interpréter par une limite cinétique puisque le temps de contact permettant la dissociation des complexes est de l'ordre de quelques minutes pour la DGT et seulement de 0,1 à 0,5 seconde pour le disque chélatant. Toutefois, les deux méthodes (DGT ou disque) appliquées à des échantillons réels du milieu récepteur conduisent à des valeurs similaires des fractions de métaux labiles par rapport au dissous total (Louis et al., 2010). Il est probable que

les complexes établis entre les métaux et la MOD des systèmes aquatiques présentent globalement la même labilité avec les deux techniques. Il est donc probable que la fraction de métaux «labiles-disques chélatants » soit très proche de la fraction de métaux «labiles -DGT » dans les systèmes aquatiques.

### III.2 Applications environnementales

Une fois la méthodologie analytique validée, cette technique a pu être utilisée pour quelques applications environnementales par Grazielle Bracmort au sein des services techniques de la DDP du SIAAP.

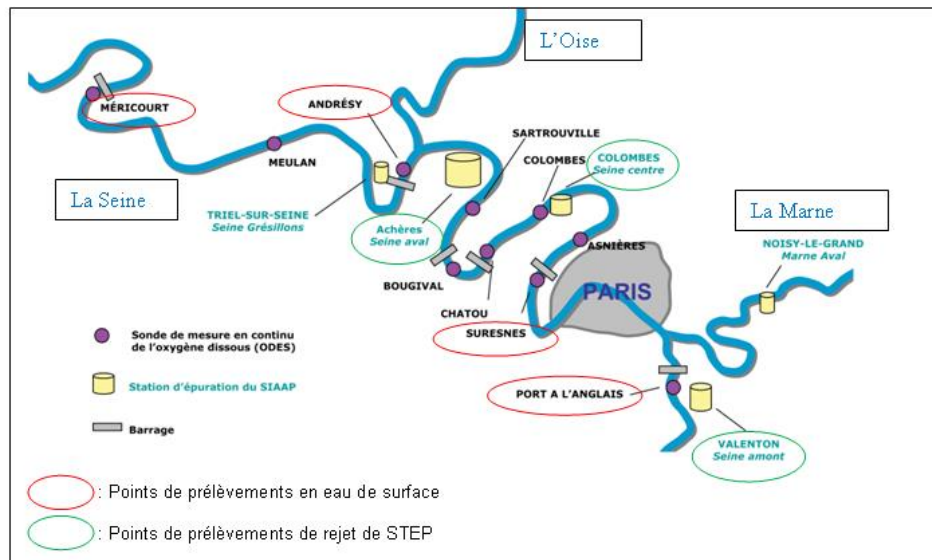


Figure 7 : points de prélèvement durant la campagne d'échantillonnage menée en 2010 pour l'analyse des métaux totaux, dissous totaux et dissous labiles (Bracmort, 2010).

Les métaux totaux, dissous totaux et dissous labiles ont été analysés dans des effluents de temps sec de stations d'épuration du SIAAP, dans des rejets urbains de temps de pluie et également dans le milieu récepteur à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne. Les différents points de prélèvement sont indiqués sur la Figure 7. Les résultats de cette campagne (non présentés ici) figurent dans le rapport de stage de Grazielle Bracmort. Ils semblent montrer que, comparés aux flux de métaux labiles venant des zones amonts du bassin de la Seine, ceux issus des STEP du SIAAP sont tout à fait significatifs, voire supérieurs pour certains ETM en période d'étiage.

A l'été 2011, une nouvelle campagne est menée conjointement par le LEESU et la DDP du SIAAP afin, d'une part de confirmer ces résultats et, d'autre part de parfaire le transfert opérationnel de cette méthodologie.

#### IV. Bilan

Le bilan des travaux menés dans cette partie en termes de publications, d'encadrements et de collaborations scientifiques est présenté dans le Tableau 1

**Tableau 1. Bilan des travaux de recherche menés dans le cadre de la thématique « Les sources de métaux dans le milieu récepteur »**

Thèmes	Périodes	Publications	Encadrements de thèse ou de master 2	Collaborations et financements
1- Évolution spatio-temporelle des flux métalliques dans les retombées atmosphériques en zone urbaine	2002-2004	Azimi et al. (2005)	Sam Azimi (doctorant, encadrement à 15 %).	Piren-Seine
2- Identification des sources de métaux dans les réseaux d'assainissement unitaire : utilisation de traceurs métalliques lors d'évènements de temps de pluie	2004-2005	Gounou et al. (2011)	Catherine Gounou (DEA)  Patrick Amedzro (DEA)	OPUR
3-Quantification des concentrations métalliques dans les rejets urbains de temps sec ou de temps de pluie : optimisation et transfert opérationnel d'une méthode de détermination des métaux labiles	En cours depuis 2010	Une publication en préparation. Soumission prévue à la fin 2011	Grazielle Bracmort (M2)  Yoann Louis (Post-Doc)	Piren-Seine et OPUR.  Collaborations avec la DDP du SIAAP.

## B. LES METAUX DANS LES SOLS ET SEDIMENTS SOUS FORTE PRESSION ANTHROPIQUE

Les travaux exposés dans cette partie concernent les métaux dans les sols et sédiments et notamment les méthodes cinétiques qui permettent d'estimer leur mobilité et donc leur impact environnemental potentiel. Cette étude a démarré durant mon doctorat et les résultats correspondants font l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre présente mes travaux portant sur la réhabilitation des sols pollués. Il s'agit de montrer l'intérêt d'utiliser une méthode cinétique d'estimation de la mobilité des ETM pour mettre en évidence l'efficacité des techniques de réhabilitation des sols pollués. Ces travaux ont été menés en partie pendant mon doctorat (1998-2001) mais aussi tout récemment (2010-2011).

J'expose ensuite les résultats d'une collaboration (2007-2008) menée avec Anne Repellin de l'équipe d'écophysiologie moléculaire, (Ibios ó UMR 7618 Bioemco) de la Faculté des sciences et technologie de l'Université Paris-Est Créteil. L'objectif était d'aider à mettre en place une méthodologie pour caractériser la bioaccumulation des ETM par des végétaux dans le but de sélectionner les espèces utilisables pour réhabiliter, par phytoextraction, les sols pollués.

Enfin, sont présentés des travaux menés en collaboration (2005-2008) avec Noureddine Bousserrhine (Ibios ó UMR 7618 Bioemco) de la faculté des sciences et technologie de l'Université Paris-Est Créteil dans le cadre de la thèse de Catherine Gounou que j'ai contribué à encadrer (15%).

### I. La mobilité des éléments traces métalliques dans les sols

L'objectif principal de ce travail (Varrault, 2001)<sup>6</sup> était de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation d'une approche cinétique pour, d'une part, estimer la mobilité et la biodisponibilité des ETM dans les sols et, d'autre part, étudier les paramètres physico-chimiques du sol qui les influencent.

La méthode utilisée consiste en l'étude en fonction du temps de l'extraction des ETM du sol par une solution d'EDTA. Un ajustement des courbes expérimentales avec celles simulées à partir d'un modèle cinétique nous a permis de fractionner les métaux du sol en deux compartiments (i) les métaux labiles et (ii) les métaux lentement labiles. Le modèle cinétique utilisé est un modèle à compartiments multiples avec des valeurs discrètes de constantes cinétiques de réaction. Ce modèle, l'un des plus couramment utilisés, a une signification physique claire. En effet, la désorption d'un métal M lié à un système de ligands hétérogènes ( $S_n$ ) du sol sous l'action d'un extractant (R) est représentée par les réactions suivantes :



Où  $S_1$  et  $S_2$  représentent des sites fixateurs du sol correspondant respectivement à des compartiments labiles et lentement labiles avec leurs constantes cinétiques respectives  $k_L$  et  $k_{SL}$  (slowly labile, d'où l'indice SL), M le métal et R l'extractant. Ces différentes réactions sont

---

<sup>6</sup> Varrault, G., 2001. Etude cinétique de l'extraction des métaux traces des sols. Application à l'évaluation de l'efficacité de techniques de réhabilitation *in situ*. Thèse - Laboratoire de Chimie Analytique de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, Paris, pp. 212.

attribuées à des types discrets de sites liants. L'utilisation de l'extractant (R) en large excès permet de considérer ces cinétiques de réactions comme étant de pseudo-premier ordre. La concentration  $Q(t)$  extraite en fonction du temps est donnée par l'équation suivante :

$$Q(t) = Q_L(1 - \exp^{-k_L t}) + Q_{SL}(1 - \exp^{-k_{SL} t})$$

Nous avons démontré que ce modèle cinétique est pertinent pour appréhender les quantités de métaux extraites par l'EDTA en fonction du temps. Il a été appliqué avec succès (bon ajustement entre courbe simulée et courbe expérimentale) à différents types de sols allant de sols de Bourgogne de différents types pédogéologiques et non pollués, à des sols du nord de la France fortement contaminés par des activités industrielles (Mortagne). Pour toutes les extractions réalisées, les valeurs de temps de relaxation  $t_L (=1/k_L)$  et  $t_{SL} (=1/k_{SL})$  sont respectivement de 1 à 5 minutes pour le compartiment labile et de 50 à 300 minutes pour le compartiment lentement labile. Les métaux labiles sont donc presque complètement extraits durant les 20 premières minutes tandis que les métaux lentement labiles sont extraits en 3 à 10 heures (cf. Figure 8).

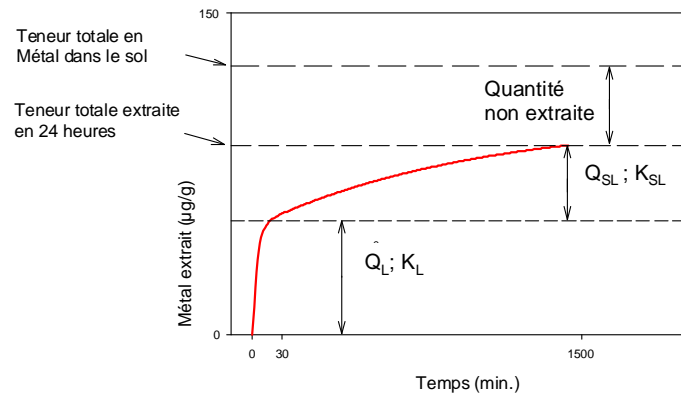


Figure 8 : illustration des paramètres  $Q_L$ ,  $Q_{SL}$ ,  $k_L$  et  $k_{SL}$  obtenus par le modèle à deux compartiments à partir d'une courbe d'extraction d'un métal trace en fonction du temps.

Nous avons observé que les sols contaminés de Mortagne présentent pour Pb et Zn des fractions labiles significativement plus élevées que celles des sols de Bourgogne non pollués par une activité humaine. **Cela semble confirmer la mobilité plus élevée des ETM d'origine anthropique et donc un risque environnemental accru.**

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques du sol sur le fractionnement cinétique a permis de mettre en évidence le rôle joué par certains compartiments fixateurs sur la labilité des métaux. Les fractions labiles sont en effet très fortement anticorrélées avec les teneurs en oxydes de manganèse dans les 10 sols de Bourgogne étudiés. **Il apparaît donc, dans notre étude, que les oxydes de manganèse, de par leur affinité pour les métaux traces, diminuent fortement la mobilité du cuivre, du plomb, du zinc et surtout du cadmium dans les sols.**

Dans les mêmes sols, l'étude de la biodisponibilité du cadmium a permis de mettre en évidence l'intérêt d'une approche cinétique (cf. Figure 9). **En effet pour le cadmium, la corrélation**

entre les teneurs en cadmium dans les plantes et les teneurs en cadmium labile dans les sols est statistiquement significative ( $p < 0,01$ ) (Bermond et al., 2005; Varrault, 2001)<sup>7</sup>.

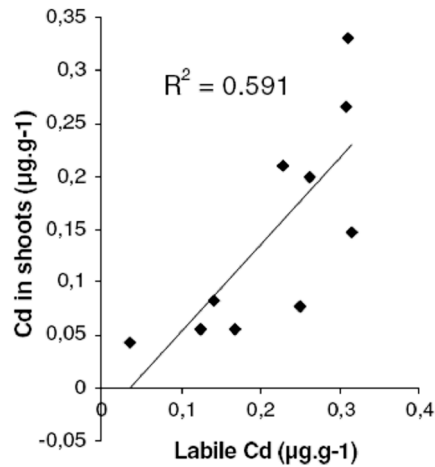


Figure 9 : corrélation entre les teneurs en cadmium labile dans les 10 sols de Bourgogne et les teneurs en cadmium dans les racines des plantes (Bermond et al., 2005).

Il a été mis en évidence également que seules les quantités de métaux extraites durant les premières dizaines de minutes étaient significativement corrélées aux teneurs dans les végétaux (cf. Figure 10).

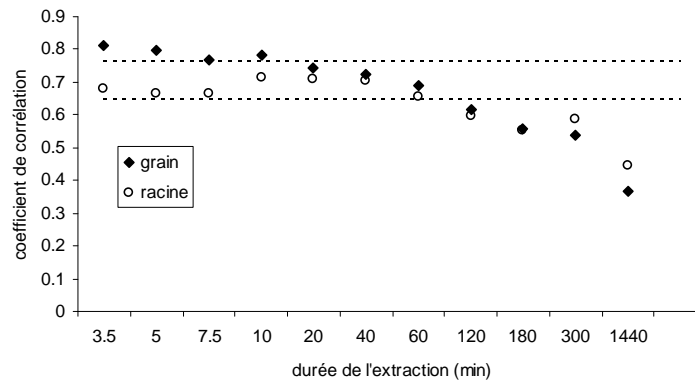


Figure 10 : coefficients de corrélation entre les teneurs en cadmium dans les grains et racines et les quantités de cadmium extraites aux différents temps de la cinétique.

Lorsque l'extraction est réalisée à l'équilibre thermodynamique ou s'en rapproche, c'est-à-dire pour des temps d'extraction plus longs, la quantité de cadmium extraite n'est plus corrélée avec les teneurs en cadmium dans les plantes. Cela confirme l'intérêt de prendre en compte les aspects cinétiques de l'extraction. Donc, bien que l'extractant chimique utilisé ici ne représente pas parfaitement les conditions naturelles du milieu, le **compartiment labile peut être raisonnablement considéré comme le stock métaux mobiles et/ou biodisponibles.**

<sup>7</sup>Bermond, A., Varrault, G., Sappin-Didier, V., Mench, M., 2005. A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plant and Soil*, 275, 21-29. Cf. Annexe 3.



**Plus récemment, j'ai proposé une simplification drastique de cette méthode cinétique** (Varrault and Bermond, 2011)<sup>8</sup>. En effet, jusqu'à ici, la mise en pratique de cette méthode nécessitait de réaliser une dizaine d'extractions de durées différentes (de 5 minutes à 24 heures). Etant donné que les temps de relaxation varient de 1 à 5 minutes pour le compartiment labile et de 50 à 300 minutes pour le compartiment lentement labile, **cette méthode peut être simplifiée avec seulement deux extractions après 10 minutes et 24 heures d'agitation**. On détermine ainsi, avec une imprécision acceptable (environ 15 %), les quantités labiles et lentement labiles.

## **II. La réhabilitation des sols pollués**

En raison de la multitude de sols contaminés par les métaux traces, un grand nombre de techniques de dépollution a été testée et plus ou moins développée. Trois approches principales existent. La première qui consiste à extraire les métaux des sols pollués par des extractants chimiques (Lestan et al., 2008) est très efficace mais destructrice et donc déconseillée pour les sols agricoles. La seconde approche est la phytoextraction, c'est-à-dire l'extraction des métaux par des espèces végétales hyperaccumulatrices (Singh et al., 2003). Elle n'entraîne pas de dégradation des sols ce qui justifie son développement depuis quelques années. Une troisième approche consiste en un amendement par apport de composés fixateurs de métaux qui vont diminuer leur mobilité et donc leur transfert vers les cultures ou les nappes phréatiques. Une large gamme de phases fixatrices a déjà été utilisée (Guo et al., 2006).

### **II.1 Le fractionnement cinétique pour estimer l'efficacité de l'ajout de phase fixatrice pour réhabiliter les sols pollués**

Quelle que soit la technique de réhabilitation employée, l'estimation de son efficacité est un problème délicat. Cela peut se faire en comparant les teneurs en métaux traces dans des végétaux, selon qu'ils ont poussé sur une portion réhabilitée ou non. Si cette méthode est efficace, elle nécessite du temps avant de pouvoir conclure sans compter qu'il est délicat d'extrapoler les résultats d'un végétal à un autre. C'est pour cette raison que nous avons envisagé d'utiliser la méthode du fractionnement cinétique mentionnée plus haut (Varrault and Bermond, 2011)

La technique de réhabilitation utilisée ici consiste en l'ajout de phases fixatrices aux sols pollués afin de diminuer la mobilité des métaux et donc leur impact environnemental. Les deux phases fixatrices testées sont la vernadite qui est un oxyde de manganèse (Foster et al., 2003) et des acides humiques rendus insolubles par chauffage (Seki and Suzuki, 1995; Varrault and Bermond, 2002)<sup>9</sup>. Les tests de réhabilitation ont été menés sur quatre sols fortement pollués par : (i) des retombées atmosphériques d'origine industrielle, (ii) des épandages d'eaux usées non traitées et (iii) des épandages de boues de station d'épuration. L'une ou l'autre des phases fixatrices a été ajoutée aux sols pollués (1 % en masse). Afin d'accélérer les transferts de métaux qui demandent beaucoup de temps en milieu naturel, le mélange a été mis en suspension dans une solution de  $\text{NaNO}_3$  (0,1 M) et agité pendant six semaines. Le fractionnement cinétique des métaux est ensuite mesuré dans les sols pollués amendés et dans les témoins (non amendés) qui ont subi le même traitement (6 semaines d'agitation dans  $\text{NaNO}_3$  0,1 M).

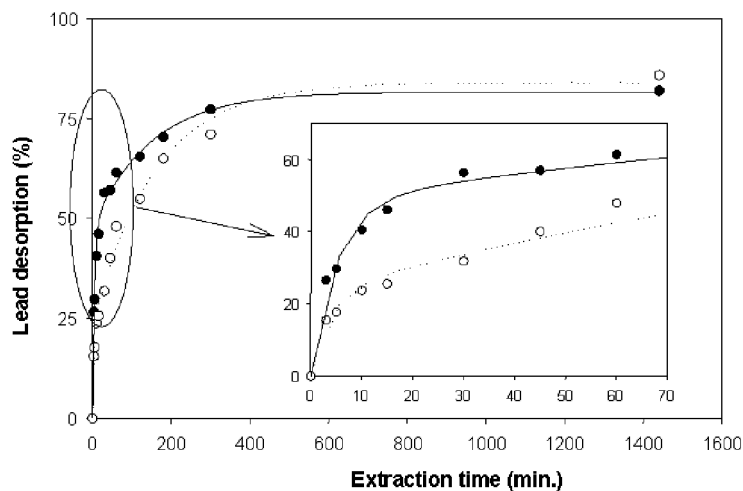
---

<sup>8</sup>Varrault, G., Bermond, A., 2011. Kinetics as a tool to assess the immobilization of soil trace metals by binding phase amendments for in situ remediation purposes. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 808-812. Annexe 4.

<sup>9</sup>Varrault, G., Bermond, A., 2002. Trace metal sorption ability of insolubilized humic acids. *Environmental Technology*, 23, 421-428.

Les cinétiques d'extraction des métaux (cf. un exemple Figure 11) ont été ajustées par le modèle de fractionnement cinétique afin d'obtenir les fractions labiles et lentement labiles. **Les résultats montrent que la vernadite est très efficace pour diminuer la fraction labile du cadmium et du plomb tandis que les acides humiques sont efficaces uniquement dans le cas du cuivre.** La diminution de la fraction labile est de l'ordre de 30 à 50 % comparée aux sols pollués témoins. Dans la plupart des cas, elle s'accompagne d'une augmentation de la fraction lentement labile. Etant donné ces résultats, et même si cela n'a pas encore pu être vérifié, il est probable que la diminution de la fraction de métaux labiles entraîne une diminution de leur biodisponibilité pour les cultures.

Il est très intéressant d'observer l'allure de la cinétique d'extraction illustrée ci-dessous (cf. Figure 11). La différence d'extraction du plomb entre le sol amendé et celui non amendé n'est observable que durant la première heure. Pour les durées d'extraction plus longues, à partir de 180 minutes, aucune différence d'extraction du plomb n'est plus observable. A l'équilibre, les quantités de plomb extraites sont très proches. **Il apparaît donc que le fractionnement cinétique a permis de mettre en évidence une diminution de la mobilité du plomb qu'une extraction unique réalisée à (ou proche de) l'équilibre thermodynamique n'aurait pas permis de montrer.**



**Figure 11 : désorption du plomb (% de la teneur totale dans le sol) lié au sol de Pierrelaye non amendé (points expérimentaux (●), courbe modélisée (—)) et avec un amendement de vernadite (points expérimentaux (○), courbe modélisée (...)) en fonction de la durée d'extraction**

Il est difficile de déterminer le ou les mécanismes responsables de ces diminutions de labilité des métaux traces. Une hypothèse est que des métaux ont pu, durant la phase d'agitation, migrer de sites fixateurs où ils sont rapidement désorbés vers des sites fixateurs de la phase ajoutée où ils sont moins rapidement désorbés, ce qui expliquerait la diminution de la fraction labile et l'augmentation de la fraction lentement labile. Il est possible également que la phase fixatrice se soit déposée sur les compartiments fixateurs du sol formant ainsi un revêtement de surface (coating). Un tel revêtement limiterait dès lors la vitesse d'extraction chimique des métaux. Un autre mécanisme possible est la diffusion intraparticulaire (Gamble et al., 2000). En effet certains sites d'adsorption, à l'intérieur des particules, pourraient être atteints par diffusion intraparticulaire pendant les six semaines d'agitation et donc les métaux liés à ces sites deviendraient non extractibles en tout cas pendant les premières heures de l'opération.

## II.2 La réhabilitation des sols pollués par phytoextraction

Ces travaux ont été menés par l'équipe de Anne Repellin dans le cadre de la thèse de Judicaëlle Brunet. Il s'agit de l'équipe d'écophysiologie Moléculaire, Ibios ó UMR 7618 Bioemco de la Faculté des sciences et technologie de l'Université Paris-Est Créteil.

Comme nous l'avons vu, les sols pollués par des métaux peuvent être réhabilités en utilisant la phytoextraction. Il faut tout d'abord sélectionner un végétal capable (i) de tolérer des teneurs métalliques importantes dans les sols et (ii) d'absorber de larges quantités d'au moins un élément trace. Les plantes tolérantes au plomb et pouvant l'accumuler sont très rares. Dans le cadre de cette étude (Brunet et al., 2008; Brunet et al., 2009)<sup>10</sup>, l'espèce *Lathyrus sativus L.*, légumineuse commune, a été testée comme plante accumulatrice. En effet elle est connue pour sa bonne résistance à différents types de stress (manque d'eau) et nécessite peu de nutriments. Pour caractériser la capacité de bioaccumulation du plomb, la culture a été réalisée en hydroponie dans une solution nutritive fortement enrichie en nitrate de plomb. Après 96 heures d'accumulation, les plantes sont minéralisées et leurs teneurs en plomb sont déterminées.

La modélisation (Visual Minteq) de la spéciation du plomb dans la solution nutritive Hoagland qui devait être utilisée a montré que la concentration élevée en anions orthophosphates aurait provoqué une complexation importante du plomb et abaissé considérablement la concentration en métal libre et, par conséquent sa biodisponibilité ce qui aurait eu pour effet de sous estimer le potentiel bioaccumulateur de *Lathyrus sativus L.* Il a donc été décidé de retirer les ions orthophosphates de ce milieu nutritif pendant le temps du dopage en plomb (4 jours). Ces manipulations ont permis de mettre en évidence une très forte bioaccumulation du plomb par cette espèce végétale (Brunet et al., 2008; Brunet et al., 2009)

## III. Rôle des microorganismes sur le relargage des métaux dans les sédiments

Ces travaux ont été menés par l'équipe de Noureddine Bousserhine (IbiosóUMR 7618 Bioemco de la faculté des sciences et technologie de l'UPEC) dans le cadre de la thèse de Catherine Gounou que j'ai contribué à encadrer (15 %).

L'accroissement des activités anthropiques a entraîné une contamination des sédiments de rivière par de nombreux polluants et en particulier par des ETM. Après introduction dans les systèmes aquatiques, une majorité des ETM sont sous forme particulaire et peuvent donc sédimenter. Une partie des ETM piégés dans les sédiments est susceptible d'être solubilisée vers la colonne d'eau suite aux modifications des conditions physico-chimiques du milieu. Les ETM solubilisés peuvent être assimilés plus facilement par les organismes vivants et contaminer la chaîne alimentaire. Plusieurs auteurs ont souligné le lien étroit entre les modifications physico-chimiques du milieu et l'activité microbienne autochtone.

---

<sup>10</sup>Brunet, J., Repellin, A., Varrault, G., Terryn, N., Zuily-Fodil, Y., 2008. Lead accumulation in the roots of grass pea (*Lathyrus sativus L.*): a novel plant for phytoremediation systems? *Comptes Rendus Biologies*, 331, 859-864.

Brunet, J., Varrault, G., Zuily-Fodil, Y., Repellin, A., 2009. Accumulation of lead in the roots of grass pea (*Lathyrus sativus L.*) plants triggers systemic variation in gene expression in the shoots. *Chemosphere*, 77, 1113-1120.

Les objectifs de ce travail étaient i) d'évaluer l'effet des microorganismes autochtones sur la mobilité des ETM dans les sédiments du bassin de la Seine, ii) de caractériser les microorganismes provoquant la mise en solution des ETM ainsi que le type de métabolisme impliqué et iii) de distinguer la part de la dissolution métallique liée à une action directe des microorganismes sur les sédiments, de celle due à l'acidification du milieu et à la complexation par les métabolites produits par les microorganismes.

J'ai été amené à m'impliquer dans ce travail de thèse en apportant mes compétences dans la spéciation des métaux dans les sédiments et les techniques chimiques d'extraction. Cela a permis notamment de montrer que la solubilisation des métaux (Co, Ni, Pb) observée lors de l'incubation de sédiments du bassin de la Seine, en conditions anaérobies, était due à la réduction enzymatique des oxydes de fer amorphes par les microorganismes autochtones (Gounou et al., 2010)<sup>11</sup>

#### IV. Bilan

Le bilan des travaux menés dans cette partie en termes de publications, d'encadrements et de collaborations scientifiques est présenté dans le Tableau 2

**Tableau 2. Bilan des travaux de recherche menés dans le cadre de la thématique «Les métaux dans les sols et sédiments sous forte pression anthropique »**

Thèmes	Périodes	Publications	Encadrements de thèse ou de master 2	Collaborations
1- La mobilité des ETM dans les sols	1998-2001	Bermond et al. (2005) Bermond et al. (2004) Varrault et al. (2002) Varrault et al. (2001)		Alain Bermond (Directeur de thèse)
2- La réhabilitation des sols pollués	1998-2001 2006-2008 2010	Varrault et al. (2011) Brunet et al. (2009) Brunet et al. (2008)		Anne Repellin (UMR 7618, Bioemco) Judicaëlle Brunet (UMR 7618, Bioemco)
3- Le Rôle des microorganismes sur le relargage des métaux dans les sédiments	2004-2008	Gounou et al. (2010)	Catherine Gounou (Doctorante encadrée à 15%)	Noureddine Bousserhine (UMR 7618, Bioemco) Jean Marie Mouchel (UMR 7619, Sisyphe)

<sup>11</sup>Gounou, C., Bousserhine, N., Varrault, G., Mouchel, J.M., 2010. Influence of the Iron-Reducing Bacteria on the Release of Heavy Metals in Anaerobic River Sediment. *Water Air and Soil Pollution*, 212, 123-139. Cf. Annexe 5

## **C. LA BIOGEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LE MILIEU RECEPTEUR AQUATIQUE : LE ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE D'ORIGINE URBAINE**

Les travaux décrits dans cette partie ont été initiés en 2005, notamment dans le cadre d'un projet ANR « Jeune chercheur » (Biomet) dont j'étais le porteur. Ils consistent en l'étude des interactions entre la MOD d'origine urbaine et les ETM et l'influence de ces interactions sur la spéciation et la biodisponibilité de ces ETM dans les milieux récepteurs. Pour mener à bien cette thématique j'ai pu m'appuyer notamment sur Benoit Pernet-Coudrier (doctorant), Bogdan Muresan (ATER), Yoann Louis (post-doc) et Ludivine Clouzot (stage Master 2). J'ai également eu l'occasion de tisser un riche réseau de collaboration avec des chercheurs d'autres équipes (cf. bilan). Ces travaux se poursuivent dans le cadre des programmes OPUR et Piren-Seine et une part de mes perspectives en découle.

**Les objectifs des travaux menés depuis 2006 sont multiples.**

Mon premier objectif était de mettre en évidence l'impact des rejets urbains sur la nature de la MOD contenue dans le milieu récepteur à la traversée d'une grande agglomération. **Il s'agissait de quantifier la proportion de MOD hydrophile dans le milieu récepteur** notamment en période de basses eaux où la faible dilution amplifie l'impact des rejets urbains.

Il s'agissait ensuite de caractériser la MO provenant des rejets urbains de temps de pluie mais aussi de ceux des stations d'épuration en période de temps sec. Les caractéristiques physico-chimiques : composition élémentaire, aromaticité, polarité, poids moléculaire, teneurs et nature des groupements fonctionnels **ainsi que la capacité de la MOD urbaine à moduler la spéciation et biodisponibilité des métaux** ont été particulièrement investiguées et comparées à celles de la MOD naturelle provenant de l'amont de l'agglomération parisienne.

**La question posée est l'impact de la MOD d'origine urbaine et en particulier de sa composante hydrophile sur les processus biogéochimiques affectant les métaux traces dans les milieux récepteurs.**

### **I. La méthodologie employée**

#### **I.1 Les sites d'étude**

Afin de caractériser la MOD présente dans les rejets urbains mais aussi de quantifier la proportion de MOD hydrophile dans le milieu récepteur à la traversée de l'agglomération parisienne, notre stratégie d'échantillonnage nous a conduit à sélectionner :

- les rejets urbains de temps sec des quatre grandes stations d'épuration de l'agglomération parisienne (l'ensemble représentant 90 % de ses eaux usées). L'intérêt de cette cible est que les traitements épuratoires, dont dépendent les caractéristiques physico-chimiques de la MOD contenue dans les effluents, sont très différents allant d'un traitement biologique classique sans dénitrification ni déphosphatation pour la STEP Seine Aval (en 2007) à un traitement épuratoire complet à Seine Centre. Notons que pour la STEP Seine Aval, dont la capacité est la plus importante, nous disposons de deux périodes de prélèvement (2007 et 2011), ce qui nous permettra de suivre

l'évolution de la qualité de la MOD après la mise en service de l'étape de nitrification-dénitrification.

- les rejets urbains de temps de pluie prélevés à 6 reprises au niveau du principal déversoir d'orage de l'agglomération parisienne (Clichy).
- le milieu récepteur de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne. Quatre sites ont été échantillonnés en 2006/2007 (deux campagnes) et en 2010/2011, un suivi intensif a été effectué avec 12 campagnes réalisées à intervalle mensuel dans des conditions hydrologiques différentes.

Il nous a paru utile de comparer les propriétés des fractions de MOD ainsi récupérées à une MOD de référence. C'est pourquoi toutes les analyses physico-chimiques, incluant la détermination des constantes et capacités de complexation ainsi que les tests de biodisponibilité et de toxicité, ont été menées en parallèle avec des substances humiques de référence, les Suwannee River Fulvic Acid (SRFA) obtenues auprès de l'International Humic Substances Society (IHSS).

## I.2 Le fractionnement de la MOD, la purification de la matière organique hydrophile et la caractérisation physico-chimique

Le protocole de fractionnement de la MOD selon sa polarité et d'extraction des différentes fractions (Croue, 2004) est synthétisé sur la Figure 12.

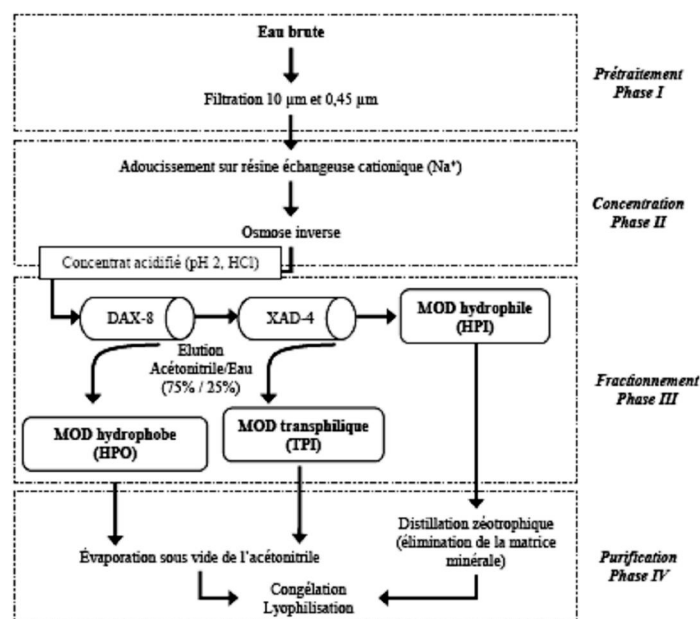


Figure 12 : schéma général du protocole d'extraction des MOD

De 200 à 1000 litres d'eau sont filtrés (0,45 µm) adoucis et préconcentrés par osmose inverse. L'échantillon acidifié à pH 2 est passé sur deux résines (DAX-8 et XAD-4) placées en série. Les **fractions hydrophobes (HPO) et transphiliques (TPI) sont récupérées par élution. La fraction hydrophile (HPI) ainsi que les sels initialement présents ne sont pas retenus et sont récupérés en sortie de résine XAD 4.** Les sels sont éliminés par distillation azéotrope dans un mélange d'eau et d'acide acétique (Leenheer, 1981) ce qui permet d'obtenir une MO

hydrophile avec moins de 5 % de résidus minéraux (Pernet-Coudrier et al., 2008; Pernet-Coudrier et al., 2011a)<sup>12</sup>. Toutes les fractions de MOD sont ensuite lyophilisées. Ce protocole est efficace mais lourd avec une cadence analytique faible de l'ordre de 3 semaines pour fractionner et purifier un échantillon.

Afin de caractériser au mieux les fractions de MOD, les analyses suivantes sont effectuées : analyse élémentaire (CHONS), spectroscopies IRTF et UV-visible (SUVA<sup>13</sup>), spectrofluorescence, pyrolyse à point de Curie couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS), chromatographie d'exclusion de taille (SEC), étude potentiométrique des propriétés acide/base.

### I.2.1 Influence de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation du cuivre, du plomb, du mercure et du zinc.

Pour le cuivre, le plomb et le zinc, les constantes et capacités de complexation de chaque fraction de MOD ont été obtenues par titration potentiométrique des différentes fractions par ajouts de ces métaux. Dans le cas du cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$  libre est mesuré à l'aide d'une électrode spécifique.

Pour le plomb, le titrage s'effectue à l'aide de la méthode voltampérométrique AGNES (Galceran et al., 2004) qui permet de mesurer l'ion libre en solution (contrairement aux autres méthodes voltampérométriques). Cela a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Josep Galceran du département de chimie analytique de l'université de Lleida en Espagne.

Pour le zinc, la quantité labile a été aussi mesurée par voltampérométrie (Louis et al., en préparation). Pour le mercure, les constantes de complexation et quantités de sites ont été obtenues par une méthode de compétition de ligand (CLE-SSE) (Muresan et al., 2011)<sup>14</sup>. Les résultats expérimentaux ont été modélisés avec le modèle NICA (Benedetti et al., 1995) ou l'isotherme de Langmuir selon le métal considéré. Afin de produire des données présentant un intérêt environnemental la détermination de l'affinité complexante de la MOD a été effectuée avec des concentrations réalistes en COD, 20 mgC l<sup>-1</sup>.

### I.2.2 Influence de la MOD d'origine urbaine sur la biodisponibilité du cuivre.

Pour évaluer cette biodisponibilité du cuivre, des tests de toxicité aiguë ont été effectués à l'aide de daphnies (micro-crustacés) en présence des différentes fractions de MOD. Des témoins en matrice minérale (sans matière organique dissoute) ont servi de référence inorganique en collaboration avec l'équipe HBAN du Cemagref d'Antony.

---

<sup>12</sup>Pernet-Coudrier, B., Varrault, G., Saad, M., Croue, J.P., Dignac, M.F., Mouchel, J.-M., 2011a. Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures. *Biogeochemistry*, 106:896106. Cf. Annexe 6.

<sup>13</sup>SUVA : Spécific Ultra Violet Absorbance. Il s'agit de la mesure de l'absorbance spécifique à une longueur d'onde située dans le domaine UV (souvent à 254 nm) normalisée par la concentration en COD. Cela permet donc la comparaison de deux échantillons de MOD de concentrations différentes

<sup>14</sup>Muresan, B., Pernet-Coudrier, B., Cossa, D., Varrault, G., 2011. Measurement and modelling of mercury complexation by dissolved organic matter isolates from freshwater and effluents of a major wastewater treatment plant. *Applied Geochemistry*, (doi:10.1016/j.apgeochem.2011.07.003). Cf. Annexe 7.

## II. Résultats-discussion

Seuls sont présentés ici les résultats obtenus durant le projet ANR Biomet puisque ceux relatifs à la campagne 2010-2011 (thèse de Zeinab Matar) sont en cours d'obtention et d'interprétation.

### II.1 La MOD urbaine, une MOD particulière !

#### II.1.1 Le fractionnement de la MOD dans les cours d'eau sous forte influence urbaine

La répartition du Carbone Organique Dissous (COD), selon les fractions, est très différente selon que le prélèvement est effectué en amont ou en aval de l'agglomération parisienne. Par exemple, à l'amont (Méry/Marne), la fraction hydrophobe représente plus de 60 % du COD alors qu'elle n'est que de 35 % dans les effluents de la STEP Seine Aval. Par conséquent, pour les échantillons d'origine urbaine, la fraction hydrophile est prédominante puisqu'elle représente près de la moitié du COD. Ainsi sur le site d'Andrézy (à l'aval des rejets de la STEP Seine Aval), la fraction hydrophile est presque équivalente à la fraction hydrophobe alors qu'elle est trois fois plus faible à l'amont de Paris. Nous avons aussi observé qu'en **période de crue** (juin 2007), où l'impact des rejets urbains est maximal en raison d'une plus faible dilution, **le COD est principalement sous forme non hydrophobe dans les cours d'eau en zone fortement urbanisée.**

#### II.1.2 Caractérisation physico-chimique de la MOD dans les cours d'eau fortement urbanisés

La caractérisation des différentes fractions de MOD grâce aux outils déjà présentés (cf. I.2) a mis en évidence que la MOD issue des rejets de STEP présente : une faible aromaticité et une faible masse moléculaire (analyse élémentaire, SUVA, SEC), des teneurs élevées en azote, en soufre et en groupements fonctionnels (analyse élémentaire, IRTF, titration par le proton) et une forte présence de structures protéiniques (IRTF, Fluorescence, Py-CG-MS) indiquant une origine biologique récente.

La titration par le proton permet de caractériser spécifiquement les groupements fonctionnels susceptibles de fixer des métaux en distinguant différentes « familles » de sites, ou « mode », en fonction de leur pKa. Ces valeurs de pKa donnent une indication sur la nature des ligands en vue de corrélérer l'affinité de la MOD avec les différents cations métalliques en fonction de leur acidité de Lewis.

Les résultats obtenus pour quelques fractions de MOD (cf. Figure 13) montrent qu'à l'exception de la fraction hydrophile issue des rejets de la STEP Seine-Aval, les courbes de titration de la MOD ont un comportement typique avec une répartition bimodale qui correspond à deux familles de sites fixateurs de proton. Dans l'ordre croissant des pKa, la première famille est appelée « carboxylique » ou sites d'affinité faible (pKa de 3 à 5) et la seconde est appelée « phénolique » ou sites d'affinité forte (pKa de 8 à 10) (Milne et al., 2001)

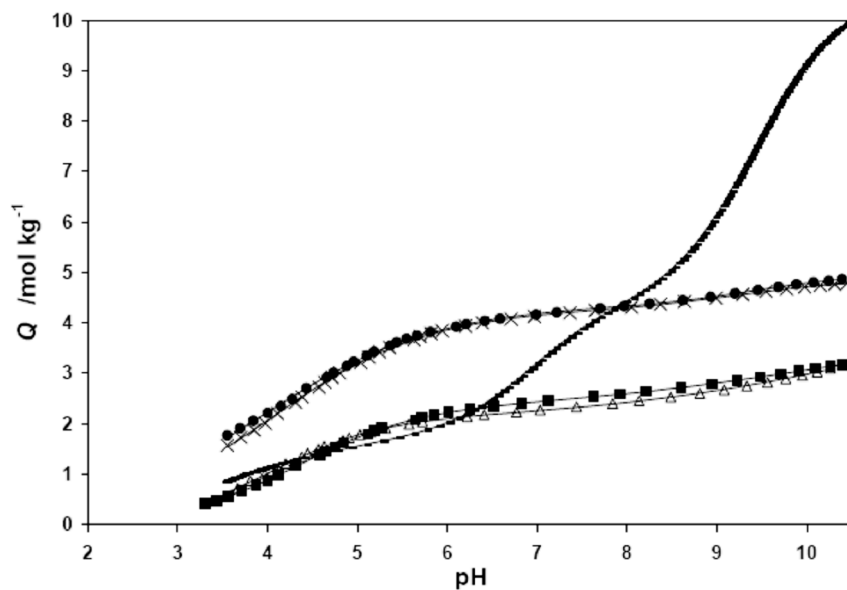
**Pour la fraction hydrophile de la STEP Seine Aval (HPI SA), la courbe de titration présente un profil en triple vague avec en plus des deux familles de sites évoquées ci-dessus une troisième famille de sites dont le pKa est de l'ordre de 6,5 à 7,5. Un tel comportement avait déjà été mis en évidence pour de la MO naturelle de rivière enrichie en azote (exsudats bactériens et phytoplanctoniques) (Croué et al., 2003). Dans le cas présent, le premier mode correspond vraisemblablement aux groupements carboxyliques. Des pKa situés entre 8 et 10 sont souvent attribués à des groupements phénoliques, mais ceci n'est pas cohérent avec le cas de la fraction HPI SA puisque son aromaticité est très faible. On peut dès lors penser que les second et troisième modes de HPI-SA correspondent principalement à des groupements**



**azotés mais aussi soufrés.** Les teneurs élevées en azote et en soufre pour cette fraction hydrophile vont aussi dans le sens de la présence de groupements azotés (amines, í ) et soufrés (thiols, í ) dont les pKa sont compatibles avec ceux mesurés pour les modes 2 (pKa~ 7) et 3 (pKa ~ 9,5).

**La fraction HPI SA possède une capacité de fixation du proton importante ( $Q_{\max_1} + Q_{\max_2} + Q_{\max_3} = 10,55 \text{ mol kg}^{-1}$ )** deux à trois fois plus élevée que celle d'autres fractions de MOD.

**Il apparaît donc que la MO d'origine urbaine, et particulièrement sa composante hydrophile, présente des caractéristiques physico-chimiques assez radicalement différentes de celles des substances humiques.**



**Figure 13 : titration par le proton des fractions de MOD étudiées à force ionique 0.1 mol L<sup>-1</sup>. HPO SA (○), TPI SA (□), HPOMT (△), HPOAN (×) and HPI SA (-). Les courbes en trait plein correspondent aux meilleurs ajustements obtenus avec le modèle NICA (Pernet-Coudrier et al., 2011b)**

Par conséquent, si nous voulons modéliser la spéciation des métaux et estimer leur impact sur les organismes vivants dans les cours d'eau sous forte pression urbaine, il est nécessaire de prendre en compte les spécificités de cette MOD d'origine urbaine. Une synthèse des résultats relatifs aux caractéristiques de la MOD urbaine est présentée dans l'article de Pernet-Coudrier (2011a).

## **II.2 Influence de la MOD urbaine sur la spéciation des métaux**

L'influence de la MOD urbaine sur la spéciation des métaux a été étudiée pour quatre éléments. Afin d'illustrer les résultats obtenus, les cas du plomb et du mercure sont présentés ci-dessous.

Le plomb a été choisi comme un représentant de la catégorie « intermédiaire » des acides de Lewis (Buffle, 1988) où l'on situe aussi cuivre (II), nickel et zinc. Cette catégorie des cations « intermédiaires » présente une affinité importante à la fois pour les ligands « hard » principalement les ligands oxygénés et les ligands « soft » tels que les ligands azotés et soufrés

Le mercure, quant à lui est classé, dans la catégorie B des acides de Lewis (« soft ») et présente donc une affinité plus forte pour les ligands azotés et surtout soufrés que pour les ligands oxygénés (carboxylique et phénolique par exemple).

### II.2.1 L'influence de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation du plomb

Les courbes de titrage de chaque fraction de MOD par le plomb ont été ajustées par le modèle NICA ce qui nous a permis d'obtenir les paramètres de complexation correspondants (Pernet-Coudrier et al., 2011b)<sup>15</sup>. Les constantes mesurées sont légèrement supérieures aux valeurs génériques publiées pour les acides humiques et fulviques (Milne et al., 2003).

Afin de mieux visualiser ces résultats et donc les propriétés de fixation du plomb, les spectres d'affinité conditionnelle des différentes fractions sont présentés Figure 14. Un spectre d'affinité consiste en une fonction de distribution qui indique pour chaque valeur d'affinité la densité de sites existant sur la fraction de MOD considérée. En fixant le pH à une valeur constante, la fonction de distribution  $p(\log k'_{pb}; c_H = \text{cnt})$  devient conditionnelle et est appelée spectre d'affinité conditionnelle (SAC) (Garcés et al., 2006). Le SAC permet de visualiser aisément la densité de sites ayant l'affinité effective  $\log k_{\phi_b}$  à un pH donné. L'affinité effective correspond à l'affinité intrinsèque du site fixateur en considérant la compétition avec le proton.

Sur la Figure 14 sont présentés les résultats obtenus pour les trois fractions (HPO, TPI et HPI) des rejets traités de la STEP Seine Aval (SA), et les fractions HPO de la MOD prélevée sur deux sites situés à l'aval de l'agglomération parisienne Andrésy (AN) et Méricourt (MT). Sur cette figure, la colonne de droite montre le SAC de chaque mode pour chaque fraction tandis que le SAC global (la somme de tous les modes) pour chaque fraction est représenté dans la colonne de gauche. Il doit être noté que l'intégrale (surface sous la courbe) de chaque SAC global est normalisée à 1. Par conséquent, pour une même fraction, la somme des SAC de la colonne de droite est égale à 1 et l'addition des SAC de chaque mode donne directement le SAC global de la colonne de gauche. Ainsi la surface représentée par chaque mode est proportionnelle à sa capacité maximum de fixation.

Les SAC globaux de chaque fraction montrent le changement de distribution dans un domaine de pH allant de 4 à 9. Lorsque le pH décroît, la distribution est décalée vers les plus faibles affinités, cela est dû à l'augmentation de l'énergie nécessaire pour extraire le proton avant la fixation du plomb.

La colonne de droite montre que ce décalage est dû aux sites du mode 2 (« phénoliques ») ce qui est cohérent avec le fait que ces sites se protonent dans cette gamme de pH contrairement aux sites du mode 1 (« carboxyliques ») qui sont déjà majoritairement déprotonés à pH 5 et pour lesquels, l'augmentation du pH n'a donc plus d'influence. On voit d'ailleurs que les courbes correspondant aux SAC obtenues entre pH 5 et pH 9 sont presque superposées pour le mode 1 (groupements carboxyliques). En conclusion, pour les faibles pH, l'essentiel de la fixation du plomb est assuré par le mode 1 avec une très faible participation du mode 2.

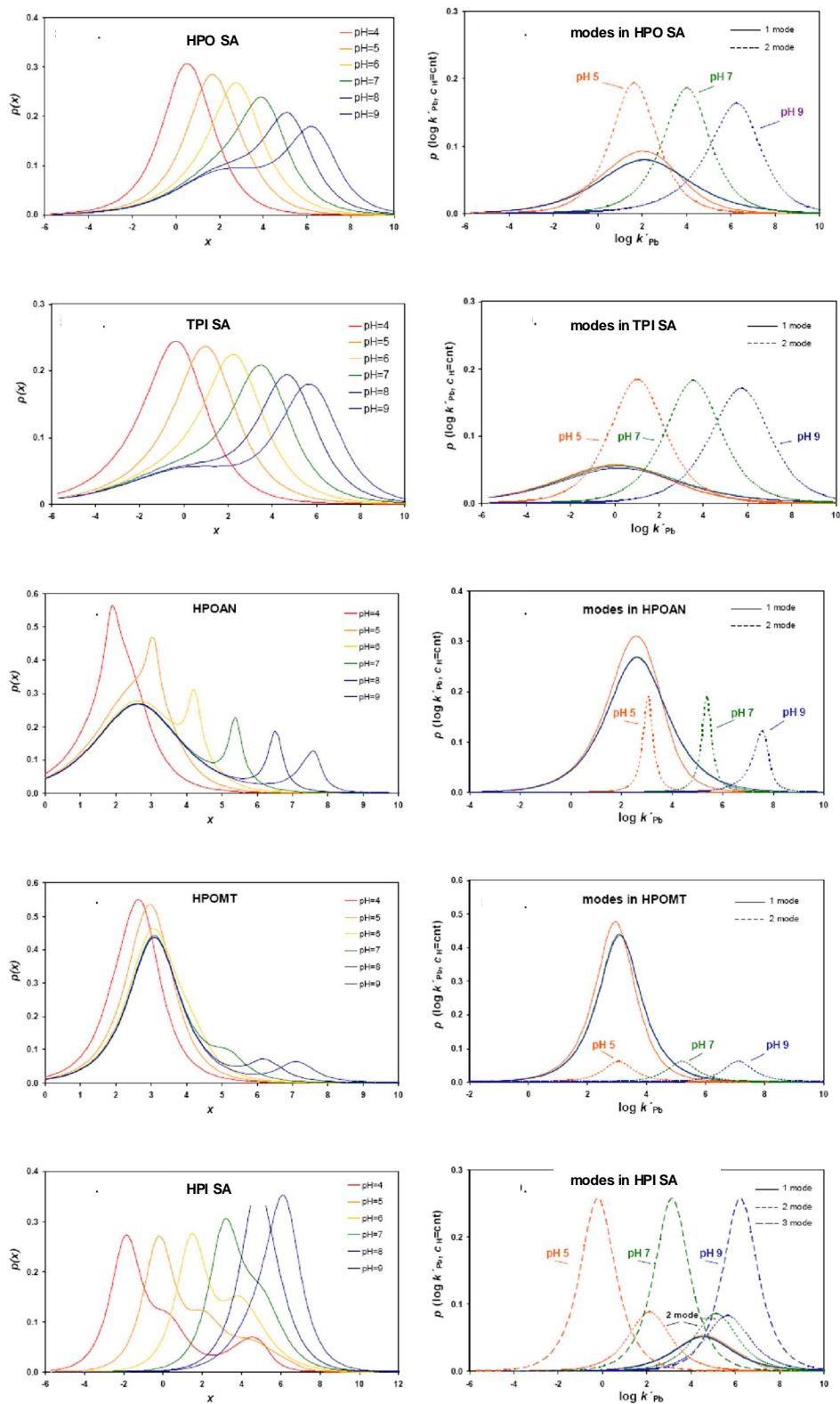
Nous pouvons observer que pour la fraction HPI SA, trois familles de sites fixateurs (de manière analogue à ce qui se passe pour le proton) sont responsables de la fixation du plomb. Logiquement, comme nous l'avons déjà observé, la constante apparente d'affinité d'un mode varie avec le pH tant que  $\text{pH} < \text{pK}_a$  du mode. Pour cette fraction, comme pour les autres fractions de la STEP SA mais contrairement aux fractions HPO Méricourt (MT) et Andrésy (AN) du milieu récepteur, les sites fixateurs du mode 2 et 3 ont une densité plus élevée et des

<sup>15</sup>Pernet-Coudrier, B., Companys, E., Galceran, J., Morey, M., Mouchel, J.-M., Puy, J., Ruiz, N., Varrault, G., 2011. Pb-binding to various dissolved organic matter in urban aquatic systems: Key role of the most hydrophilic fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 4005-4019. Cf. Annexe 8.

constantes d'affinité supérieures à celles du mode 1 pour  $\text{pH} > 7$  (9 dans le cas de la fraction HPI SA). On peut conclure que si  $\text{pH} > 7$  (ce qui est le cas des cours d'eau du bassin de la Seine) les sites fixateurs des modes 2 et 3 sont dans le cas de la MOD d'origine urbaine majoritairement responsables de la fixation du plomb.

#### II.2.1.1 Modélisation de la spéciation du plomb dans les rejets urbains.

Un SAC global correspondant à la fixation du plomb par la MOD issue du rejet urbain de la STEP Seine-Aval est obtenu facilement à partir des SAC des différentes fractions composant cette MOD pondérés par le pourcentage de chacune de ces fractions dans l'échantillon brut (HPO SA: 31 %; TPI SA: 20 % et HPI SA: 49 %). Il apparaît que pour des pH environnementaux (8 pour le bassin de la Seine) et pour des niveaux de concentration en plomb réalistes d'un point de vue environnemental : la moitié du plomb est fixée par la fraction hydrophile avec intervention des modes 2 et 3 pour 75 %. Les fonctions azotées et soufrées, probablement majoritaires dans les groupements fixateurs des modes 2 et 3, sont vraisemblablement responsables de la complexation de plus de 35 % du plomb dans les rejets de la STEP Seine-Aval.



**Figure 14 : spectres d'affinités conditionnelles du plomb pour les fractions HPO, TPI et HPI de la MOD des rejets de la STEP Seine Aval (SA) et pour les fractions HPO des sites d'Andrésey (AN) et Méricourt (MT): SAC globaux colonnes de gauche et SAC pour les distributions élémentaires (e.g. phenolic and carboxylic) colonne de droite (Pernet-Coudrier et al., 2011b).**

### II.2.1.2 Modélisation de la spéciation du plomb dans le milieu récepteur impacté par les rejets urbains.

Pour évaluer l'impact de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation du plomb dans le milieu récepteur, nous avons modélisé cette spéciation dans un milieu composé à parts égales de la fraction hydrophobe (HPO) de la Seine et de la fraction hydrophile (HPI) issue des rejets de la STEP Seine Aval. Ce mélange fictif illustre la répartition du COD à l'aval de l'agglomération parisienne à l'étiage avec environ 50 % du COD provenant de l'amont (ici représenté par la fraction hydrophobe) et 50 % du COD provenant des rejets urbains de temps sec (ici représenté par la fraction hydrophile de la STEP Seine-Aval).

Les résultats obtenus présentés dans le Tableau 3 montrent qu'à des concentrations de plomb environnementales, à pH 8 (pH de la Seine) et à l'équilibre thermodynamique, **entre 82 et 90 % du plomb est lié à la fraction hydrophile. Moins de 20 % du plomb est lié à des substances humiques.** Même si ce mélange n'est pas totalement représentatif de la composition de la MOD à l'aval de Paris, **il conclut pour une première fois à l'importance de la fraction hydrophile dans la spéciation du plomb dans les systèmes aquatiques sous forte pression urbaine.**

**Tableau 3 : pourcentages de plomb liés à chaque fraction d'un mélange fictif de 50 % HPO AN et de 50 % HPI SA à une concentration donnée de plomb libre et à différents pH (Pernet-Coudrier et al., 2011b).**

[Pb] en $\mu\text{g l}^{-1}$	pH	HPO AN	HPI SA
1	5	11	89
	7	10	90
	8	18	82
	9	28	72
0,1	5	11	89
	7	6,8	93
	8	11	89
	9	19	81

### II.2.2 L'influence de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation du mercure

Pour le mercure, il s'avère que les fractions d'origine urbaine et notamment les fractions issues des rejets de STEP (particulièrement la fractions hydrophile) possèdent des sites fixateurs plus nombreux et plus complexants que les fractions provenant de sites peu impactés en amont de Paris ou même que les substances humiques de référence (Muresan et al., 2011). Les ligands azotés et soufrés des fractions d'origine urbaine sont certainement responsables de cette affinité élevée pour le mercure. Hg est en effet un métal de la catégorie B (Pearson, 1963) et présente donc une forte affinité pour ce type de ligands non oxygénés. D'ailleurs nous pouvons constater sur la Figure 15 que, pour toutes les fractions, les constantes conditionnelles d'affinité pour le mercure sont significativement corrélées aux teneurs en azote ( $p = 0.05$ ,  $r^2 = 0.50$ ) et en soufre ( $p = 0.05$ ,  $r^2 = 0.60$ ).

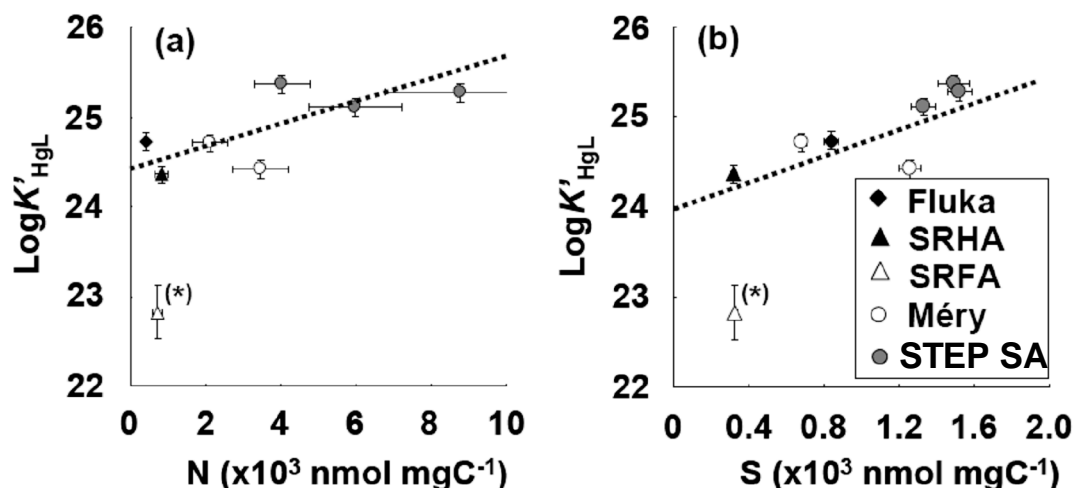


Figure 15 : constantes d'affinités conditionnelles (i.e. pH ~ 6.8, NaCl = 0.5 M, T = 25°C) des fractions de MOD avec  $Hg^{2+}$  en fonction de la teneur de la MOD en a) azote organique total, et b) soufre organique total. L'astérisque représente une fraction de MOD non considérée lors de l'analyse des données. Les barres d'erreur représentent les incertitudes analytiques (Muresan et al., 2011).

### II.3 L'influence de la MOD d'origine urbaine sur la biodisponibilité du cuivre

La Figure 16 illustre à titre d'exemple les courbes doses-réponses obtenues en matrices inorganique et organique (fraction HPO SA), valeurs exprimées en cuivre total et en cuivre labile (mesuré par DGT). Ces résultats montrent l'effet protecteur de la fraction HPO SA vis-à-vis de la toxicité du cuivre pour *Daphnia magna*. En effet, en présence de HPO SA (2 mgC l<sup>-1</sup>), l'EC<sub>50</sub> (concentration en cuivre immobilisant 50 % de la population) exprimée en cuivre total est plus élevée (environ 18 g l<sup>-1</sup>) qu'en milieu inorganique (environ 3 g l<sup>-1</sup>).

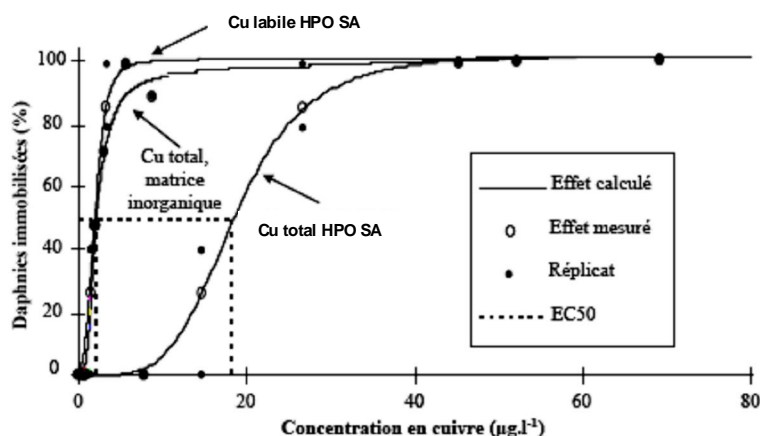
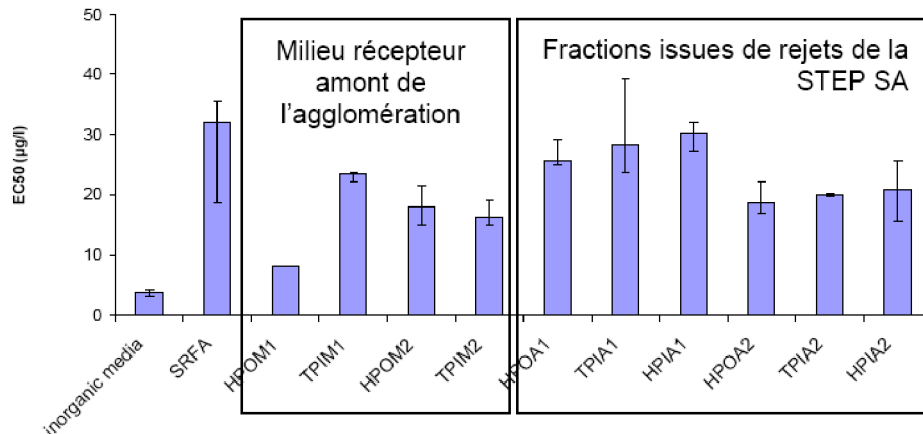


Figure 16 : courbes doses-réponses du cuivre exprimées en cuivre labile (DGT) et en cuivre total en matrices inorganique et organique (HPO SA) (Pernet-Coudrier, 2008)

On y voit aussi l'efficacité de l'outil DGT pour prédire la toxicité du cuivre en présence de MOD puisque l'EC<sub>50</sub> exprimée en cuivre labile en présence de MOD est similaire à celle en milieu inorganique (le cuivre étant, en matrice inorganique, totalement labile par DGT). La DGT nous permet donc d'estimer correctement, en matrice organique, la fraction de cuivre toxique en considérant (i) qu'à une même réponse biologique (50 % de mortalité des

daphnies) correspond une seule concentration de cuivre (une même dose entraîne un même effet) et (ii) que le cuivre inorganique est totalement biodisponible pour les daphnies. De fait nous avons trouvé dans le cas présenté ici, mais aussi pour l'ensemble des fractions de MOD étudiées, une courbe dose-réponse exprimée en cuivre labile très proche de la courbe dose réponse en matrice inorganique. **Ceci signifie que l'outil DGT a permis d'estimer correctement la biodisponibilité du cuivre en présence des différentes fractions de MOD testées dans ce travail.**

La Figure 17 présente l'ensemble des EC<sub>50</sub> obtenues pour chaque fraction et exprimées en cuivre total



**Figure 17 : valeurs de EC<sub>50</sub> exprimées en cuivre total pour quelques fractions de MOD issues du milieu récepteur à l'amont de l'agglomération parisienne et des rejets de la STEP Seine-Aval. Les acides fulviques de la rivière Suwannee (SRFA) sont présentés à titre de référence.**

En présence de MOD, les EC<sub>50</sub> sont systématiquement supérieures à celles mesurées pour les tests réalisés en matrice inorganique (eau minérale) puisqu'elles passent de 3 µg l<sup>-1</sup> en matrice minérale à 20 à 30 µg l<sup>-1</sup> en matrice organique (Pernet-Coudrier et al., 2008)<sup>16</sup>. Cet effet protecteur de la MOD vis-à-vis de la toxicité du cuivre pour *Daphnia magna* est bien établi et quasi équivalent pour toutes les fractions de MOD excepté pour un cas : valeur de EC<sub>50</sub> basse pour la fraction HPO de Mery 1 (amont de l'agglomération parisienne) lors d'un seul prélèvement (décembre 2006).

Il apparaît donc que le pouvoir protecteur de la MOD issue des rejets urbains est tout à fait similaire à celui de la MOD provenant de l'amont de l'agglomération parisienne comme à celui des substances fulviques de référence utilisées. Ce pouvoir protecteur n'est donc pas corrélé à l'aromaticité de la MOD et donc au SUVA (cf. Figure 18) comme cela peut être le cas en milieu naturel (De Schampelaere et al., 2004).

<sup>16</sup>Pernet-Coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-Vuillemin, M.H., Verger, A., Mouchel, J.M., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere*, 73, 593-599. Cf. Annexe 9.

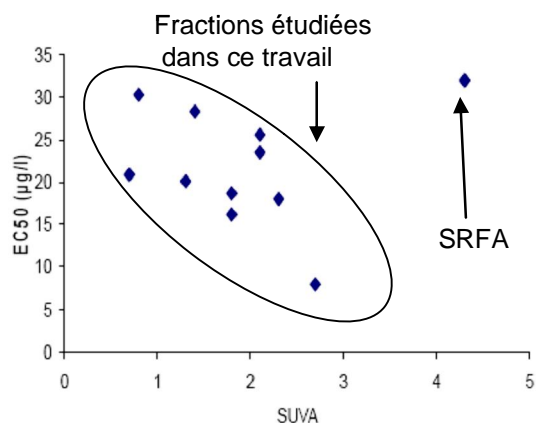


Figure 18 : valeurs de EC<sub>50</sub> en fonction du SUVA des différentes fractions de MOD étudiées.

**Accord avec le Biotic Ligand Model ?** En tirant parti des paramètres de complexation déterminés pour chaque fraction de MOD vis-à-vis du cuivre, il a été possible de modéliser à l'aide du modèle du ligand biotique (BLM) et du modèle NICA, l'EC<sub>50</sub> exprimée en cuivre total pour chaque fraction de MOD étudiée. Ces EC<sub>50</sub> modélisées ont été comparées aux EC<sub>50</sub> expérimentales (cf. Figure 19).

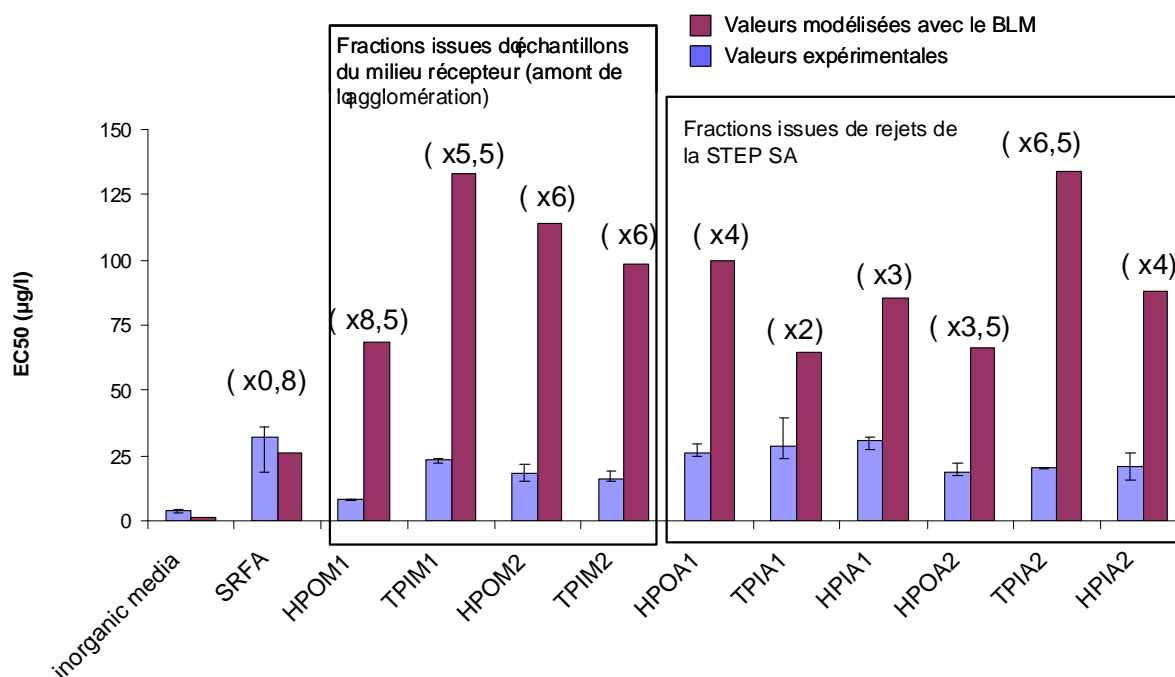


Figure 19 : valeurs de EC<sub>50</sub> expérimentales et modélisées exprimées en cuivre total pour quelques fractions de MOD issues du milieu récepteur à l'amont de l'agglomération parisienne et des rejets de la STEP Seine-Aval. Les acides fulviques de la rivière Suwannee (SRFA) sont présentés à titre de référence.

Pour les substances fulviques de référence, l'accord entre les EC<sub>50</sub> expérimentales et modélisées est satisfaisant (ratio = 0,8). Par contre, pour toutes les fractions de notre étude, les EC<sub>50</sub> modélisées sont toutes supérieures aux EC<sub>50</sub> expérimentales (d'un facteur 2 à 8,5).



Cela signifie que malgré une affinité complexante plus forte des fractions prélevées dans le bassin de la Seine comparée aux substances fulviques de référence, le pouvoir protecteur réel ( $EC_{50}$  expérimentale) n'est pas aussi élevé que celui prévu par le modèle ( $EC_{50}$  modélisée). L'explication la plus probable est que dans le cas des fractions issues du bassin de la Seine, une partie du cuivre lié à la MOD est biodisponible.

### III. Bilan

Ces travaux ont démontré dans un premier temps que la matière organique d'origine urbaine, notamment les effluents de temps sec de station d'épuration contiennent principalement de la matière organique dissoute hydrophile. En période d'étiage, ces rejets urbains augmentent sensiblement le caractère hydrophile du COD dans la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne. Ceci montre donc que la fraction hydrophobe du carbone organique dissous peut être minoritaire dans les écosystèmes aquatiques fortement urbanisés.

Cette matière organique hydrophile, très peu étudiée jusqu'alors, présente des teneurs particulièrement importantes en azote mais aussi en soufre. L'influence de cette MOD hydrophile sur la spéciation des métaux est forte puisque elle présente un nombre élevé de sites fixateurs comparé à la matière organique provenant de sites non impactés à l'amont de l'agglomération parisienne ou aux substances humiques de référence, et des constantes de complexation du même ordre de grandeur ou même légèrement supérieures dans le cas de la complexation du mercure notamment. Nous avons également pu mettre en évidence, indépendamment de leur aromaticité, l'impact des substances organiques non humifiées sur la biodisponibilité des métaux dans les eaux. Il apparaît donc qu'il est indispensable de tenir compte du rôle joué par la matière organique d'origine urbaine sur la biogéochimie des contaminants métalliques dans les cours d'eau sous forte pression urbaine.

Les données obtenues, notamment celles concernant les constantes et capacités de complexation, pourront être utilisées dans des modèles de spéciation des métaux en zone urbanisée pour lesquelles nous ne disposons que des paramètres de complexation des métaux avec des substances humiques dont nous avons vu qu'elles étaient minoritaires dans les systèmes aquatiques urbanisés.

Le bilan des travaux menés dans cette partie en termes de publications, d'encadrements et de collaborations scientifiques est présenté dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Bilan des travaux de recherche menés dans le cadre de la thématique « Les éléments traces métalliques dans le milieu récepteur aquatique »**

<p><b>Principales Collaborations scientifiques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Jean Marie Mouchel (<i>UMR 7619, Sisyphe</i>)</li> <li>• Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin (<i>à l'époque à l'équipe HBAN du Cemagref Antony</i>)</li> <li>• Sophie Ayrault (<i>UMR 1572, LSCE</i>)</li> <li>• Noureddine Bousserhine (<i>UMR 7618 Bioemco</i>)</li> <li>• Marc Benedetti (<i>UMR 7154, LGE</i>)</li> <li>• Josep Galceran, Jaume Puy et Encarnació Companys (<i>Département de chimie de l'Université de Lleida en Espagne</i>)</li> <li>• Jean-Philippe Croué (<i>UMR 6008, LCME à Poitiers</i>)</li> <li>• Marie-France Dignac (<i>UMR 7618, Bioemco</i>)</li> <li>• Montserrat Filella (<i>Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry CABE à Genève en Suisse</i>)</li> </ul>
<p><b>Etudiants encadrés</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zeinab Matar (doctorante encadrée à 80 %) ;</li> <li>• Benoit Pernet-Coudrier (doctorant encadré à 80 %)</li> <li>• Bogdan Muresan (ATER, supervisé à 100 %)</li> <li>• Yoann Louis (Post-Doctorant, supervisé à 100 %)</li> <li>• Imane Adraoui (Post-Doctorante, supervisée à 100 %)</li> <li>• Ludiwine Clouzot (M2R, encadrée à 100 %)</li> <li>• Stéphanie Pouliquen (M2R, encadrée à 100 %)</li> </ul>
<p><b>Financements</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ANR Biomet</li> <li>• Piren-Seine</li> <li>• OPUR</li> </ul>
<p><b>Publications</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pernet Coudrier et al., (2011a)</li> <li>• Pernet Coudrier et al., (2011b)</li> <li>• Muresan et al., (2011)</li> <li>• Filella et al., (2009)</li> <li>• Pernet Coudrier et al., (2008)</li> <li>• Pernet Coudrier et al., (en préparation),</li> <li>• Louis et al., (en préparation)</li> </ul>

# PERSPECTIVES

## INTRODUCTION

Mes activités de recherche des cinq dernières années m'ont permis de mettre en évidence le rôle clé de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des contaminants métalliques et donc par voie de conséquence sur leur biodisponibilité et sur leur transport dans les cours d'eau sous forte pression urbaine. Ces travaux comblent un manque de connaissance car la MOD d'origine urbaine et particulièrement sa composante hydrophile avait été très peu étudiée jusqu'alors.

Pour mes perspectives de recherche je propose, dans la continuité de mes travaux les plus récents, la possibilité d'une orientation vers deux nouveaux thèmes concernant toujours les propriétés de la MOD d'origine urbaine. Pour le premier, je propose de transposer l'expérience acquise sur les ETM au cas de contaminants organiques. Pour le second thème, que ce soit le cas des métaux ou celui des composés organiques, je compte désormais prendre en compte le rôle conjoint joué par les particules en suspension et la matière organique dans la spéciation et la biogéochimie de ces contaminants.

Ces thématiques s'intègrent parfaitement au LEESU dans la mesure où d'autres chercheurs du LEESU (R. Moilleron, J. Gaspéri et A. Bressy) s'intéressent aux sources, concentrations et flux des micro-polluants organiques dans le milieu récepteur mais sans étudier spécifiquement la spéciation de ces micropolluants et le rôle de la MOD dans l'établissement de cette spéciation. Mes travaux futurs seront donc parfaitement complémentaires de leurs travaux en cours et menés en collaboration avec eux.

Dans la suite de ce document, je vais dans un premier temps faire un état des lieux concernant les connaissances acquises sur le rôle de la MOD dans la biogéochimie des contaminants organiques dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine. Dans un second temps, je proposerai des perspectives de recherche pour les cinq prochaines années visant à combler le manque de connaissances concernant la biogéochimie des contaminants dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine.

## LE CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Les contaminants dans les milieux aquatiques peuvent être sous forme dissoute ou particulaire. La forme dissoute (colloïdes inclus) favorise le transport sur de longues distances tandis que la forme particulaire va favoriser la sédimentation. La répartition dissous/particulaire a donc une influence considérable sur le transport des contaminants (équilibres 3 et 4 de la Figure 20). La spéciation dans la phase dissoute (équilibre 1 de la Figure 20) est également importante dans la mesure où, très souvent, elle détermine la biodisponibilité des contaminants. Dans les systèmes aquatiques, la matière organique (MO) se répartit entre la phase dissoute et la phase particulaire (équilibre 2 de la Figure 20). Elle peut en effet s'adsorber à la surface des particules en suspension pour former un revêtement de surface (coating) qui modifie localement les propriétés d'adsorption des contaminants par ces particules. Finalement, la spéciation des contaminants inorganiques et organiques, c'est-à-dire leur répartition entre les formes libres dissoutes, les formes liées dissoutes et les formes particulaires est dans une certaine mesure dépendante de la nature de la MO présente dans le milieu (cf. Figure 20).

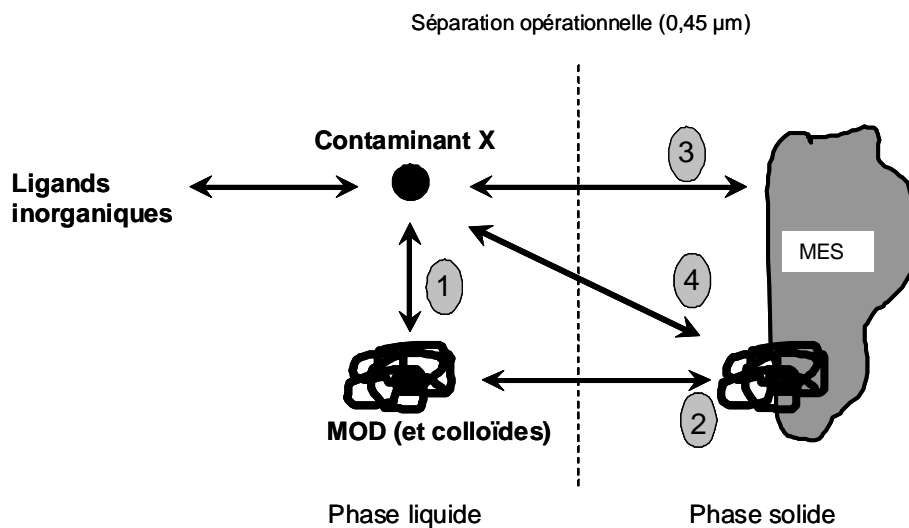


Figure 20 : représentation schématique de l'équilibre d'adsorption d'un contaminant organique ou métallique en présence de matières en suspension (MES) et de matière organique dissoute ou de colloïdes (d'après (Tremblay et al., 2005)).

## I. Interactions entre la matière organique dissoute et les contaminants organiques

Dans ce qui suit, les termes « fixation » et « adsorption » désignent respectivement les interactions entre contaminants et MOD ou particules (revêtues ou pas).

La présence de MOD dans les systèmes aquatiques induit une diminution de la biodisponibilité et de la bioconcentration des contaminants organiques hydrophobes (notés COH), par ex les HAP, PCB, etc (Akkanen and Kukkonen, 2003). Il a été montré que cette diminution est due à la formation de complexes MOD-COH trop volumineux ou trop polaires pour traverser les membranes biologiques (Haitzer et al., 1998).

Les interactions MOD-contaminants organiques sont généralement relativement faibles (Raber and KogelKnabner, 1997). Il s'agit principalement d'interactions hydrophobes, de « Van der Waals » ou - .

- Les interactions hydrophobes résultent d'une simple partition physique de phases de polarités similaires qui, dans l'eau, tendent au regroupement des composés apolaires.

- Les interactions de Van der Waals agissent à courte distance entre dipôles (instantanés ou induits).

- Les liaisons - s'établissent de façon spécifique et orientée. Elles sont plus fortes que les précédentes, avec des énergies de 100 à 150 kJ.mol<sup>-1</sup> soit un ordre de grandeur proche de celui d'une liaison covalente (Keiluweit and Kleber, 2009). Pour donner un exemple de ces interactions impliquant un donneur et un accepteur d'électrons on peut mentionner le cas du phénanthrène ou du benzo[a]pyrène (HAP) avec les groupements quinones de la MOD (Wijnja et al., 2004).

Enfin, dans le cas de contaminants polaires ioniques, des interactions électrostatiques peuvent également entrer en jeu (Maoz and Chefetz, 2010).

Pour évaluer l'intensité des interactions entre la MOD et les contaminants organiques, on utilise le coefficient de partition du contaminant noté usuellement  $K_{\text{DOC}}$  entre l'eau et la MOD (exprimé en  $\text{L}/\text{kg}_{\text{COD}}$ ) et déterminé expérimentalement. Dans le cas des COH, les valeurs de  $K_{\text{DOC}}$  ont une variabilité de plusieurs ordres de grandeur due soit à l'origine de la MOD (Niederer et al., 2007), soit aux incertitudes liées aux méthodes utilisées (Burkhard, 2000). En effet, afin de mesurer ces  $K_{\text{DOC}}$ , il est nécessaire de distinguer les contaminants libres en solution des contaminants liés à la MOD. Plusieurs techniques ont été utilisées, notamment l'emploi de membranes de dialyse ou des techniques de fluorescence mais aucune n'est pleinement satisfaisante (Pan et al., 2008).

Les valeurs de  $K_{\text{DOC}}$  dépendent aussi des conditions physico-chimiques du milieu. Par exemple, le pH et la force ionique modifient la conformation des molécules organiques qui composent la MOD et vont par conséquent influencer la nature de ses interactions avec les COH (Schlautman and Morgan, 1993). Une étude récente (Niederer et al., 2007) a montré qu'un changement de température imposé à la MOD (passage de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $90^{\circ}\text{C}$  puis retour à  $20^{\circ}\text{C}$ ) entraînait un changement de conformation de la MOD avec notamment une déstructuration du réseau de liaisons hydrogène. Cette déstructuration facilite le passage et donc la fixation des COH, ce qui se traduit par des valeurs de  $K_{\text{DOC}}$  multipliées par 2 à 3. Cette augmentation de  $K_{\text{DOC}}$  n'est pas observée pour les molécules polaires plus petites pour lesquelles la fixation n'est probablement pas limitée par le réseau de liaisons hydrogène.

La variabilité des  $K_{\text{DOC}}$  est sans doute essentiellement due à l'origine de la MOD (Akkanen et al., 2001; Kopinke et al., 2001; Niederer et al., 2007; Perminova et al., 1999) en raison des différentes substances humiques qui peuvent être présentes. Par exemple, pour la fixation du pyrène (HAP) par la MOD provenant de 13 rivières européennes, les valeurs de  $\log K_{\text{DOC}}$  diffèrent de plus d'un ordre de grandeur ( $\log K_{\text{DOC}}=3.4864.64$ ) (Akkanen et al., 2001). Ceci est à rapprocher de la variabilité observée par Niederer et al. (2007) ( $\log K_{\text{DOC}}$  variant de 3,07 à 5,02) pour la fixation du pyrène par dix acides humiques et fulviques d'origines aquatique ou terrestre. Globalement, ces études démontrent que les interactions avec les COH augmentent avec l'hydrophobicité de la MOD. Il est suggéré notamment une partition des COH à l'intérieur des environnements intramoléculaires non polaires des macromolécules organiques dissoutes.

Pour en venir à ma thématique concernant les MOD d'origine urbaine, une étude récente a montré que la fraction hydrophile de la MOD avait des capacités de fixation importantes de diverses molécules provenant de produits pharmaceutiques (Maoz and Chefetz, 2010). Par exemple, la fixation du naproxène (anti-inflammatoire non stéroïdien dont la fonction  $\text{CO}_2\text{H}$  est déprotonnée pour  $\text{pH} > \text{pK}_a$  (4,15)) était la plus forte pour la fraction hydrophile basique de la MOD en raison de la présence des groupements ammonium présents dans cette fraction. Ceci est cohérent avec une étude antérieure (Mura et al., 2003) qui montre que l'arginine et la lysine, comme l'albumine bovine, augmentent significativement la solubilité du naproxène (Banerjee et al., 2006). Dans l'étude de Maoz et Chefetz (2010), l'augmentation de la force ionique réduit la fixation du naproxène ce qui conforte l'hypothèse d'interactions électrostatiques.

Il est probable que la MOD d'origine urbaine et notamment sa fraction hydrophile a une affinité forte pour les contaminants organiques chargés et donc polaires. Concernant ses interactions avec les contaminants hydrophobes, on peut penser *a priori* qu'elles devraient être plus faibles que celles des substances humiques qui sont nettement plus hydrophobes. Toutefois, une étude a révélé des interactions fortes entre les HAP et la MOD de poids moléculaire inférieur à 1000 Daltons. Dans ce cas, la partition dans des environnements

intramoléculaires non polaires doit semble-t-il être écartée. Les auteurs mettent en avant le caractère amphotère de la MOD et ses propriétés tensio-actives (Raber and KogelKnabner, 1997).

Au bilan, il est important de noter que la quasi-totalité des études traitant des interactions MOD-contaminants n'a concerné que des substances humiques (acides fulviques et acides humiques) ou de la matière organique naturelle prélevée dans des milieux peu impactés. **La MOD non humique n'étant que très peu étudiée, on manque d'informations sur les interactions entre la MOD et les contaminants organiques dans les milieux récepteurs anthropisés et leurs conséquences sur la biogéochimie de ces contaminants.**

## **II. Interactions entre la matière organique dissoute d'origine urbaine et les particules en suspension : influence sur l'adsorption des contaminants métalliques et organiques**

Dans les systèmes aquatiques, les colloïdes minéraux sont très fréquemment recouverts de MO. Ce « coating » va modifier pour ces colloïdes leurs propriétés chimiques (capacités d'adsorption des contaminants notamment) mais aussi leur devenir dans les eaux de surface. Nature et structure de la MO adsorbée sont des facteurs déterminants de la stabilité des colloïdes dans la solution. Généralement les acides fulviques, de petite taille (quelques nm), en se déposant sur les colloïdes vont leur imposer une charge négative de surface qui, en les maintenant dispersés, tend à les stabiliser dans la colonne d'eau. D'autres types de molécules organiques, principalement celles de structures rigides (« chain-like structures ») et de grandes tailles (0,1-1 µm), comme les polysaccharides ou les peptidoglycanes libérés par le plancton sous forme d'exsudats, vont entraîner une agrégation des colloïdes par la formation de ponts. Dans les eaux naturelles, il est probable que ces deux phénomènes interviennent simultanément avec une importance liée à la nature et à la concentration de la MOD dans le système. En conséquence, la concentration de colloïdes stables sera donc elle-même dépendante de la nature et de la concentration de la MOD (Buffle et al., 1998; Wilkinson et al., 1997). Ces colloïdes stables pourront être des vecteurs de transport pour les contaminants adsorbés présents en surface tandis que pour les agrégats, la sédimentation dans les zones de faible courant sera privilégiée.

### **II.1 Adsorption de la matière organique sur les matières en suspension : quelle influence sur l'adsorption des contaminants inorganiques ?**

Les métaux se fixent à la MOD et aux particules minérales (oxyhydroxydes métalliques, argiles, ...) via des liaisons spécifiques ou électrostatiques. Pour les systèmes binaires ETM-MOD ou ETM-MES, ces interactions ont été largement étudiées et des modèles satisfaisants ont été élaborés pour la complexation des métaux par la MOD (Kinniburgh et al., 1996; Tipping, 1998; Van Riemsdijk et al., 2006) ou par les oxyhydroxydes (Hiemstra and VanRiemsdijk, 1996).

Cependant, l'application de ces modèles à des systèmes naturels est très incertaine dans la mesure où dans un système ternaire, la MOD aussi bien que les ETM s'adsorbent à la surface des particules et interagissent également entre eux (Vermeer et al., 1999). La présence de cations divalents augmente généralement l'adsorption de la MOD sur les particules (Christl and Kretzschmar, 2001; Liu and Gonzalez, 1999; Vermeer et al., 1998). L'effet de l'adsorption de la MOD sur celle des métaux est moins clair. Comparé à un système binaire, à pH faible, la présence de MOD tendrait à augmenter la fixation des métaux (Antelo et al., 2009) ; alors qu'à pH plus élevé, il n'y aurait aucune tendance (Weng et al., 2008).

L'adsorption des métalloïdes (sous forme anionique en solution) par certains oxydes de fer peut être diminuée en présence d'un revêtement de MO en surface de ces oxydes, sans doute en raison de la charge globalement négative de la MO (Martin et al., 2009). Inversement, les groupes ammonium des substances humiques fixés sur de la kaolinite, en raison de leur charge positive, favorisent fortement l'adsorption de l'arsenic (Saada et al., 2003). Par comparaison avec des substances humiques, nous avons montré au LEESU que la MOD d'origine urbaine présente des teneurs très fortes en groupements azotés positivement chargés (Pernet-Coudrier et al., 2011a), elle pourrait donc avoir une forte affinité pour les métalloïdes.

Pour d'autres métalloïdes, comme le molybdène qui diffuse à l'intérieur des pores des oxydes de fer, le revêtement par de la matière organique diminue l'accessibilité de ces pores et donc limite l'immobilisation des molybdates par les oxydes de fer (Lang and Kaupenjohann, 2003).

Ainsi que précédemment exposé dans ce document (partie C de mes activités de recherche), une part conséquente de mes activités actuelles est consacrée au rôle de la MOD sur la spéciation des contaminants inorganiques en phase dissoute. Il est clair que la MOD joue également un grand rôle sur les propriétés physico-chimiques des particules et colloïdes présents dans la colonne d'eau et modifie leurs capacités à adsorber métaux et métalloïdes. Cela a des conséquences sur la biodisponibilité et le devenir (transport ou sédimentation) de ces contaminants dans les systèmes aquatiques. Une extension de mes travaux depuis le système binaire ETM-MOD vers le système ternaire ETM-MOD-MES me paraît donc tout à fait envisageable et même souhaitable.

## **II.2 Adsorption de la matière organique sur les matières en suspension : quelle influence sur l'adsorption des contaminants organiques ?**

Comme dit auparavant, la présence de substances humiques sur des phases minérales va transformer des surfaces hydrophiles en surfaces hydrophobes d'où un pouvoir adsorbant de COH. Il a été démontré que l'adsorption des substances humiques et fulviques sur une argile (kaolinite) et un oxyde de fer (hématite) était proportionnelle à leur aromaticité (Murphy et al., 1992). En augmentant les quantités de MO sur ces deux minéraux (de 0,01 à 0,5 % de carbone organique), les adsorptions du carbazole, du dibenzothiophène et de l'anthracène (HAP) augmentent également.

En outre l'adsorption de ces contaminants est plus importante sur des revêtements réalisés dans un milieu de force ionique faible ( $I = 0,005 \text{ M}$ ) plutôt qu'élevée ( $I = 0,1 \text{ M}$ ). Il est probable que la force ionique affecte la configuration de la MO adsorbée (Murphy et al., 1992). La surface minérale elle-même modifie la configuration de la MO adsorbée. En effet, l'adsorption de la MOD sur les phases minérales implique généralement des réactions d'échanges de ligands entre les groupements hydroxyles des phases minérales (oxyhydroxydes notamment) et les groupements carboxyliques de la MOD (Chi and Amy, 2004). La répartition des sites hydroxyles à la surface du minéral va donc influencer la conformation de la MO fixée. Or, cette conformation est déterminante pour la taille des domaines hydrophobes et leur accessibilité (Murphy et al., 1992). Il en ressort donc que la nature de la surface minérale, quoique n'intervenant pourtant pas directement dans l'adsorption des contaminants organiques par la MO adsorbée en surface, joue un rôle indirect dans l'adsorption des contaminants.

L'adsorption des pesticides hydrophobes est également favorisée sur des phases minérales revêtues de substances humiques (Leone et al., 2001). A l'opposé, pour les contaminants plus polaires comme la tétracycline (antibiotique), le revêtement des oxydes d'aluminium par la MO diminue significativement l'adsorption. Ceci est dû sans doute à une modification des caractéristiques de la surface des oxyhydroxydes d'aluminium et/ou à une compétition entre les

substances humiques et la tétracycline pour les sites adsorbants. Il apparaît donc dans ce cas que la présence de substances humiques favoriserait le transport de la tétracycline plutôt que sa sédimentation (Gu and Karthikeyan, 2008).

De même pour l'herbicide anionique MCPA (acide 4-chloro-2-méthylphénoxy acétique), une étude récente a montré que ce pesticide s'adsorbait moins sur la goethite revêtue d'acides humiques (charge globale négative) que sur la goethite pure (charge globale positive) (Iglesias et al., 2010).

Comme pour les contaminants inorganiques, la présence d'un revêtement de MO sur les phases minérales en suspension modifie leur capacité à adsorber les contaminants organiques.

### II.2.1 Le fractionnement de la MOD lors de l'adsorption sur les particules

Lors de l'adsorption de la MOD sur les phases minérales en suspension, un fractionnement MOD résiduelle/MO adsorbée peut survenir (équilibre 2 de la Figure 20), fractionnement pouvant entraîner des conséquences sur la fixation des contaminants organiques. Par exemple la ferrihydrite, en fixant la fraction la plus hydrophile des substances humiques, laisse en solution la fraction la plus hydrophobe laquelle possède une capacité supérieure à complexer les COH (Mitsunobu and Takahashi, 2006). Il a été montré également que les substances humiques adsorbées sur la kaolinite sont de structure plus aliphatiques que celles adsorbées sur la montmorillonite impliquant un revêtement plus hydrophobe ce qui favorise l'adsorption de HAP tel que le phénanthrène (Feng et al., 2006; Wang and Xing, 2005)

### II.2.2 Le rôle du « black carbon » dans la séquestration des contaminants dans les sédiments

Le black carbon provient pour l'essentiel de la combustion incomplète (combustibles fossiles ou biomasse végétale) et du lessivage du carbone graphite dans les roches (Koelmans et al., 2006). Il se trouve dans les sols et sédiments et représente 4 à 9% du carbone organique total (Cornelissen et al., 2005). Cette appellation de « black carbon » recouvre toutes les formes pyrolytiques du carbone selon un continuum allant du charbon aux suies lesquelles proviennent de la recombinaison en phase gazeuse de petits radicaux émis durant la combustion (Masiello, 2004). Ces différentes substances présentent toutes des teneurs élevées en carbone avec prépondérance de structures aromatiques. La taille des particules est importante (ordre du mm) dans la fraction « charbon » mais bien plus faible dans la fraction « suie » (ordre du  $\mu\text{m}$ ) laquelle peut faire l'objet de transports atmosphériques sur des milliers de kilomètres.

Un grand nombre d'études tend à attribuer au black carbon une importance considérable dans la séquestration des COH par les particules sédimentaires. Le black carbon des sols et sédiments semble présenter des coefficients d'adsorption des COH supérieurs de deux à trois ordres de grandeur à ceux de la matière organique n'ayant pas subi de processus de combustion (Cornelissen et al., 2005). La séquestration des COH, et en particulier celle des HAP, dans les sédiments n'est pas forcément dépendante de la teneur en carbone organique total mais plutôt de celle en black carbon. Ce dernier pourrait être un facteur déterminant du comportement des HAP dans les sédiments (Brunk et al., 1997; Gustafsson et al., 1997; Qi et al., 2010; Tremblay et al., 2005).

## **III. Conclusion**

Il apparaît donc, que comme pour les contaminants métalliques, le rôle de la MOD urbaine et l'influence de ses caractéristiques physico-chimiques bien particulières ne sont que très peu pris



en compte dans l'étude de la biogéochimie des contaminants organiques dans les cours d'eau. Pourtant cette MOD, en fonction de son affinité pour les contaminants, peut modifier la spéciation des contaminants en phase dissoute et donc modifier leur biodisponibilité. Elle peut également modifier les propriétés d'adsorption des particules (en suspension ou dans les sédiments) et par conséquent fortement influencer la répartition dissous/particulaire avec tout ce qui en découle en termes de transport des contaminants. Le rôle du « black carbon » devra également être pris en compte étant donnée la littérature qui semble lui accorder une importance considérable dans l'adsorption des COH par les particules sédimentaires notamment. Ce sont ces points en particulier que je compte développer dans mes perspectives.

## **PERSPECTIVES DE RECHERCHE : ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE URBAINE SUR LA BIOGEOCHIMIE DES CONTAMINANTS**

Il est établi que la MO joue un rôle clé sur la spéciation en phase dissoute mais également sur la répartition dissous/particulaire des contaminants. Si de nombreuses études ont été dédiées à ces problématiques, presque toutes ne prennent en compte que la MO humifiée et/ou prélevée dans des zones peu impactées par les activités humaines. Or, nous savons maintenant que les activités humaines sont à l'origine de la présence dans les milieux récepteurs d'une matière organique dont les propriétés physico-chimiques sont tout à fait différentes de celles des substances humiques (cf partie C de mes activités de recherche).

Mes activités de recherche de la dernière décennie m'ont permis de posséder aujourd'hui une bonne expertise sur l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la biogéochimie des ETM. Cela m'amène à envisager, dans la continuité de cette étude, la possibilité d'une orientation vers deux nouveaux thèmes concernant toujours les propriétés de la MOD d'origine urbaine. Pour le premier, je propose de transposer l'expérience acquise sur les ETM au cas de contaminants organiques. Pour le second thème, que ce soit le cas des métaux ou celui des composés organiques, je compte désormais prendre en compte le rôle conjoint joué par les particules en suspension et la matière organique dans la spéciation et la biogéochimie de ces contaminants.

Pour ces deux volets, le secteur géographique de l'étude sera le bassin de la Seine. Diverses situations seront examinées afin de pouvoir établir des bilans comparatifs. Afin de bien mesurer l'effet de la pression urbaine, des prélèvements seront effectués en amont et à la traversée de l'agglomération parisienne. Ils auront lieu dans des situations hydrologiques variées (crues, étiage) en incluant des périodes de bloom algal. Seront aussi concernés les rejets urbains de temps sec ou de temps de pluie. Cela nous permettra d'avoir accès à des typologies très différentes de MOD, allant de substances humifiées à de la MOD très hydrophile, et de pouvoir en comparer leur comportement vis-à-vis des contaminants et des particules.

### **I. Interactions entre la matière organique dissoute d'origine urbaine et les contaminants organiques**

Dans un premier temps, mes travaux porteront sur les interactions entre la MOD d'origine urbaine et les contaminants organiques. Sur ce sujet où peu d'informations sont disponibles, il s'agira donc d'étudier l'influence de cette MOD sur la spéciation des contaminants organiques en phase dissoute (équilibre 1 de la Figure 20) avec notamment toutes les conséquences que cela peut avoir sur leur biodisponibilité.

Dans le cas des métaux, un fractionnement de la MOD selon des critères de polarité a permis une étude spécifique de la capacité de fixation par la MOD hydrophile. Tel qu'effectuée aujourd'hui, ce fractionnement n'est pas opportun dans le cas des micropolluants organiques pour lesquels la conformation de la MOD est un facteur important. Or le protocole actuel implique une acidification à pH 2 (pour favoriser la fixation de la fraction hydrophobe acide sur la résine DAX 8) de la MOD pouvant provoquer des changements de conformation (peut-être irréversibles) des macromolécules organiques (Niederer et al., 2007).

Plusieurs alternatives sont envisageables, par exemple une séparation selon la taille de la MOD par des techniques de dialyse. On peut aussi conserver un fractionnement par passage sur des résines ne nécessitant pas de baisse du pH. Cela permettrait de retirer la composante humique de l'échantillon (Peuravuori et al., 1997) sans modifier la MOD résiduelle. Malheureusement, une partie de la fraction hydrophile est également retenue par ce type de résines ce qui limite son intérêt dans le cas présent.

Afin de mettre en évidence le rôle spécifique de la MOD d'origine urbaine et de sa composante hydrophile, l'hypothèse privilégiée est de travailler sur des échantillons de typologie très marquée avec pour certains une prédominance humique (sous-bassins forestiers) et pour d'autres une prédominance hydrophile (rejets urbains, bloom). Ce seront les différences observées qui permettront de caractériser des propriétés particulières de la MOD d'origine urbaine. C'est pourquoi les sites de prélèvements seront choisis de façon à accéder à des typologies de MOD très différentes.

Le  $K_{DOC}$  des contaminants organiques sera mesuré directement dans les échantillons filtrés du milieu récepteur. Les contaminants étudiés devront nécessairement présenter des caractéristiques différentes : composés hydrophobes (HAP, PCB), composés polaires et chargés (choix à définir). Il est envisagé de travailler à différentes concentrations de contaminants qui pourront être apportés par dopage. L'étude de l'influence du pH et de la force ionique permettront de mettre en évidence certains types d'interactions (par exemple, pour les contaminants chargés, une diminution des interactions électrostatiques lorsque la force ionique augmente).

Pour ces interactions MOD / contaminants organiques et pour la détermination des  $K_{DOC}$ , la qualité des résultats est tributaire de l'efficacité de la méthode qui permet de quantifier les contaminants libres ou liés à la MOD. Lors de précédents travaux j'ai pu tester la séparation par dialyse dans le cadre d'un stage de master 2 (Frasca, 2008). Il est apparu qu'il est très difficile de trouver des membranes de dialyse à la fois peu adsorbantes de contaminants (notamment pour les HAP) et avec des seuils de coupure faibles empêchant le passage des petites molécules de la fraction hydrophile de la matière organique. D'autres méthodes existent comme le quenching de fluorescence ou la micro extraction en phase solide (Solide Phase Micro Extraction, SPME) suivie d'une analyse en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Cette dernière technique est pour l'instant privilégiée. Le matériel acquis en 2011 au LEESU est en cours de validation. La SPME utilise une fibre revêtue d'un polymère qui adsorbe ou absorbe les analytes contenus dans l'échantillon liquide. Les analytes sont ensuite transférés dans une GC-MS par désorption thermique ou à l'aide d'un solvant (Bondarenko and Gan, 2009; Georgi et al., 2007; Hawthorne et al., 2009; Wang et al., 2011; Xie et al., 2009; Yang et al., 2007; Zhou et al., 2005).

Le déploiement d'échantillonneurs passifs dans le milieu récepteur peut nous permettre d'accéder directement à la détermination du  $K_{DOC}$  des contaminants organiques mais avec une précision moindre que celle des déterminations en laboratoire (Gourlay-France et al., 2008).

Les échantillons de l'agglomération parisienne seront prélevés lors de campagnes mensuelles en 2012/2013. Pour les zones en amont, comme pour les rejets urbains, les campagnes se dérouleront de 2012 à 2014.

**Ces travaux seront menés et financés dans le cadre des programmes Piren-Seine et OPUR entre 2011 et 2015. Pour supporter ce sujet, une thèse que j'encadrerai commencera à l'automne 2011 (bourse allouée par la région île de France, DIM R2DS).**

## **II. Interactions entre les particules et les contaminants organiques et métalliques : le rôle de la matière organique dissoute d'origine urbaine**

Parallèlement au premier thème, le second portera sur l'étude de la modulation par la MOD d'origine urbaine de la capacité des particules en suspension (argiles, oxyhydroxydes, black carbon,  $\dots$ ) à adsorber les contaminants organiques et métalliques (équilibres 3 et 4 de la Figure 20). Ce comportement est important puisqu'il peut avoir des répercussions sur la toxicité des contaminants. En adsorbant les contaminants, les matières en suspension diminuent généralement leur biodisponibilité à court-terme et, selon leur granulométrie, peuvent par sédimentation limiter leur transport. A l'inverse, si les contaminants sont maintenus en phase dissoute par la MOD cela augmente leur transport avec une biodisponibilité faible.

Vu sous un autre angle, on peut envisager que la MOD d'origine urbaine, en s'adsorbant sur les différents types de particules en suspension, peut voir se modifier sa capacité à adsorber les contaminants. En retour, l'adsorption de la MO peut s'accompagner d'un fractionnement impliquant alors une modification des propriétés de fixation (et éventuellement de spéciation) des contaminants par la MOD résiduelle.

Les objectifs de ce volet sont les suivants :

- étudier les interactions entre la MOD d'origine urbaine et différents types de particules (équilibre 2, Figure 20) ;
- caractériser les propriétés d'adsorption des contaminants organiques et métalliques par des particules nues ou revêtues de MO d'origine urbaine (équilibres 3 et 4, Figure 20).

Pour ce faire, des particules minérales pures (argiles, oxyhydroxydes notamment) et différents types de black carbon seront mis en contact avec de la MOD d'origine urbaine afin d'en caractériser l'affinité pour ces particules.

Ces manipulations seront effectuées en réacteurs dans des conditions contrôlées de pH et de force ionique. En effet, il est probable que ces paramètres influencent l'adsorption de la MOD sur les phases minérales mais également la conformation de la MO adsorbée et donc sa capacité à adsorber les contaminants, notamment les COH.

Les caractéristiques physico-chimiques (analyse élémentaire, SUVA, polarité  $\dots$ ) et les capacités de la MOD à fixer les contaminants seront mesurées avant et après contact avec les particules afin d'évaluer l'effet d'un éventuel fractionnement de la MO lors de l'adsorption sur les particules.

Les capacités des particules à adsorber les contaminants (déterminées à l'aide d'isotherme d'adsorption) seront comparées selon qu'elles seront ou non revêtues. Les contaminants

étudiés seront des métaux, des métalloïdes (l'arsenic notamment), des contaminants organiques hydrophobes (HAP, PCB) et des contaminants organiques polaires. La répartition dissous/particulaire se fera par simple filtration. En raison de la désorption possible de MO adsorbée sur la phase minérale, pour certains contaminants (cuivre, HAP, PCB), la spéciation dans le dissous sera également déterminée.

Dans certains cas, notamment pour le black carbon, la cinétique de désorption des COH sera étudiée. Sur ce point, il est possible d'utiliser des billes de Tenax qui jouent le rôle de puits de polluants (Cornelissen et al., 1997). En effet, la cinétique de désorption des COH est très dépendante de la MO à laquelle ils sont liés, avec notamment des cinétiques de désorption très lentes en présence de black carbon (Qi et al., 2010). Ce que nous voulons observer, c'est l'effet du revêtement en surface du black carbon sur l'adsorption et la désorption des COH. Une augmentation de la cinétique de relargage des contaminants suite au revêtement par de la MO aurait des conséquences environnementales importantes.

Une étude similaire sera menée avec des particules en suspension et/ou des sédiments prélevés dans le bassin de la Seine, particules constituées cette fois d'un mélange de minéraux et probablement déjà revêtues de MO. Il pourrait être très intéressant d'observer l'évolution du revêtement de ces particules lors de la traversée de l'agglomération parisienne. La question est de savoir si le « revêtement amont » provenant d'une MO hydrophobe va être modifié par les apports de MOD urbaine plus hydrophile à la traversée de l'agglomération ? Peut-il y avoir remplacement ou recouvrement du revêtement originel par la MOD urbaine ? Quelle sera l'influence sur l'adsorption/fixation des contaminants ?

Pour tenter de répondre à ces questions, la MO adsorbée sur ces particules sera extraite et caractérisée (analyse élémentaire, SUVA, polarité). Les teneurs en métaux, en contaminants organiques ainsi qu'en black carbon (Grossman and Ghosh, 2009; Hammes et al., 2007) dans ces particules seront également déterminées. La cinétique de désorption des COH sera étudiée. L'objectif ici est d'une part, de vérifier si une fraction des COH séquestrés dans les sédiments du bassin de la Seine montre une cinétique de désorption très lente, ce qui pourrait mettre en évidence le rôle du black carbon. D'autre part, nous voulons savoir si le probable enrichissement en MOD urbaine dans les sédiments de l'aval de l'agglomération parisienne modifie la cinétique de désorption des COH. En effet, le revêtement de surface sur le black carbon pourrait rendre plus aisée la désorption des COH (adsorbés après la mise en place du revêtement). Ces informations nous permettront de mettre en évidence un éventuel rôle du black carbon sur la séquestration des COH par les sédiments de la Seine et sur leur éventuel relargage dans la colonne d'eau.

### **Ces travaux seront menés et financés dans le cadre du programme Piren-Seine entre 2011 et 2015.**

Ces deux volets seront menés en collaboration avec d'autres chercheurs du LEESU mais aussi d'autres laboratoires. Au LEESU, tout d'abord, les perspectives que je propose sont complémentaires des activités de recherche de Régis Moilleron, Johnny Gasperi et Adèle Bressy dont les activités de recherche concernent les flux et transferts de micropolluants organiques dans les bassins versants urbains et également dans le milieu récepteur.

Il est prévu également un certain nombre de collaborations avec des chercheurs d'autres unités de recherche.

L'ensemble de ces collaborations est listé ci-dessous.

- É Jean Marie Mouchel (UMR 7619, Sisyphe- UP6)
- É Karl Rockne (Université de l'Illinois à Chicago)
- É Sophie Ayrault (UMR 1572, LSCE)
- É Marc Benedetti (UMR 7154, LGE ó UP7).
- É Alexandre Gélabert (UMR 7154, LGE ó UP7)
- É Annet Laverman (UMR 7619, Sisyphe- UP6)
- É Alexis Groleau (UMR 7154, LGE ó UP7)
- É Josette Garnier (UMR 7619, Sisyphe- UP6)
- É Edith Parlanti (UMR CNRS 5805, EPOC à Bordeaux)
- É Catherine Gourlay (Cemagref Antony)
- É Régis Moilleron (LEESU, UPEC)
- É Johnny Gasperi (LEESU, UPEC)
- É Françoise Lucas (LEESU, UPEC)
- É Adèle Bressy (LEESU, Ecole des Ponts ParisTech)
- É Ghassan Chebbo (LEESU, Ecole des Ponts ParisTech)

# CONCLUSION GENERALE

Après une thèse réalisée à l'INA P-G (actuellement AgroParis Tech) sur les métaux dans les sols pollués et un poste d'ATER au Laboratoire de Géochimie des Eaux (commun à l'IPGP, l'Université Denis Diderot et au CNRS) j'ai été recruté au LEESU en 2002. Dès mon arrivée, je me suis impliqué activement dans deux programmes de recherche en environnement : le Piren-Seine (Programme interdisciplinaire en environnement sur la Seine, zone atelier du CNRS) et OPUR (Observatoire des polluants urbains en région parisienne, partie prenante du SOERE URBIS).

Dans la période 2002-2005, j'ai participé à l'encadrement de la thèse de Sam Azimi qui portait sur les sources, flux et bilans des retombées atmosphériques de métaux en Ile de France. Parallèlement, j'ai commencé à développer mes propres activités de recherche avec notamment des travaux sur les sources de métaux dans les réseaux d'assainissement unitaire.

Depuis 2005-2006, je développe un nouvel axe de recherche au LEESU qui porte sur la spéciation des contaminants et sur son influence sur leur biogéochimie, en particulier leur transport et leur biodisponibilité dans les milieux récepteurs. Je me suis particulièrement intéressé au rôle joué par la matière organique dissoute d'origine urbaine, très peu étudié jusqu'ici. Cette thématique est tout à fait complémentaire des activités existantes au LEESU qui portent notamment sur les sources, flux et transfert de contaminants dans les bassins versants urbains. Dans le cadre de cette thématique de recherche, j'ai initié et ensuite coordonné le programme BIOMET (ANR jeunes chercheurs, 2005- 2008). J'ai pu à cette occasion développer un réseau de collaboration tant en France (UMR Sisyphe et Bioemco, Cemagref, IPGP, SIAAP) qu'à l'étranger (Suisse et Espagne notamment). Ces travaux ont permis de mettre en évidence le rôle clé joué par la MOD d'origine urbaine sur la spéciation, la biodisponibilité et le devenir des métaux traces dans les cours d'eau.

Afin de pouvoir mener à bien mes activités de recherche, j'ai obtenu depuis 2005 des soutiens financiers importants de l'ANR (trois projets différents dont deux en cours), de la Région Île de France (un financement de post-doc et une bourse de thèse), du Ministère (2 bourses de thèse) et de l'UPEC (un financement de post-doc et divers soutiens financiers).

J'ai supervisé 3 post-docs et encadré 5 doctorants (dont 2 en tant qu'encadrant principal), 9 DEA ou stagiaires de Master 2. A l'automne 2011, une nouvelle thèse financée par la région Île de France, et que j'encadrerai, va débuter. Son sujet est lié aux thématiques que j'ai présentées dans le cadre de mes perspectives de recherche. Depuis 2006, j'encadre, sur ma thématique propre de recherche, une petite équipe composée en moyenne d'un docteur, d'un demi post-doc, d'un stagiaire de master 2 et généralement un stagiaire de licence ou de master 1.

L'ensemble de mes travaux de recherche a été valorisé par la publication de 17 articles dans des revues internationales de rang A, 18 communications internationales (orales) et 6 communications nationales dont une en tant qu'invité. Le rythme des publications est en forte augmentation ces dernières années avec 10 publications depuis 2008 (7 publications de 2001 à 2007).

Je me suis par ailleurs toujours impliqué dans l'animation de la vie scientifique du laboratoire et plus largement du PRES Paris Est comme en témoignent les activités diverses que j'ai pu exercer. Par exemple, entre 2002 et 2006, j'ai participé à la coordination et à l'organisation d'une part des journées scientifiques de l'environnement et d'autre part de l'atelier international pour jeunes doctorants en environnement (WWW-YES) en partenariat avec le conseil général du Val de Marne. Je suis depuis cette année également co-animateur de l'axe « Milieu récepteur » au sein du LEESU. Cet axe regroupe 7 chercheurs et enseignants-chercheurs. Depuis 2007, je suis membre élu du comité scientifique de la Faculté de Sciences et Technologie de l'UPEC. Depuis 2010, au sein du PRES Paris Est, je suis chargé de mission pour le projet Aquafutura mené avec la Mairie de Paris. Ce projet a d'ailleurs débouché sur le dépôt d'un projet Equipex en septembre 2011.

A l'heure actuelle et pour les années futures, je suis engagé dans deux ANR, Pulse (2011-2014) et Emestox (2008-2012) pour laquelle je suis responsable de tâche. J'ai également acquis de nouvelles responsabilités dans les programmes Piren-Seine et OPUR. En effet, je suis responsable du bloc « Matière organique » qui regroupe quatre équipes dans le programme Piren-Seine (budget estimé à 200 k€ sur 4 ans) et co-animateur de l'axe « Biogéochimie de l'Axe Fluvial » qui regroupe six équipes de recherche (budget estimé à 600 k€ sur 4 ans). Dans le programme OPUR, je suis animateur de l'axe « Impact des rejets urbains sur le milieu récepteur » (budget estimé à 150 k€ euros sur 4 ans).

C'est dans le cadre de ces deux programmes que s'insèrent mes perspectives de recherche. Mes travaux des cinq dernières années m'ont permis de posséder aujourd'hui une bonne expertise sur l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la biogéochimie des ETM. Cela m'amène à envisager la possibilité d'une orientation vers deux nouveaux thèmes. Pour le premier, je propose de transposer l'expérience acquise sur les ETM au cas de contaminants organiques. Ceci est d'autant plus opportun que d'autres chercheurs du LEESU s'intéressent aux sources et flux des micropolluants organiques dans le milieu récepteur mais n'abordent pas ces questions de spéciation. Pour le second thème, que ce soit le cas des métaux ou celui des composés organiques, je compte aussi prendre en compte désormais le rôle joué par les particules en suspension dans la spéciation et la biogéochimie de ces contaminants. J'envisage de déposer un projet ANR en 2012 qui engloberait tout ou partie de ces perspectives de recherche avec les partenaires déjà identifiés dans les programmes Piren-Seine et OPUR.

# LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

- Akkanen, J., Kukkonen, J.V.K., 2003. Measuring the bioavailability of two hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, 518-524.
- Akkanen, J., Penttinen, S., Haitzer, M., Kukkonen, J.V.K., 2001. Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo[a]pyrene in European river waters. *Chemosphere*, 45, 453-462.
- Antelo, J., Fiol, S., Marino, S., Arce, F., Gondar, D., Lopez, R., 2009. Copper adsorption on humic acid coated gibbsite: comparison with single sorbent systems. *Environmental Chemistry*, 6, 535-543.
- rtiment lentement labile. Les métaux labiles sont donc presque complètement extraits durant les Cereve. Thèse-Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 337.
- Azimi, S., Cambier, P., Lecuyer, I., Thevenot, D., 2004. Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystems. *Water Air and Soil Pollution*, 157, 295-313.
- Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G., Thevenot, D.R., 2005. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere*, 61, 645-651.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) Un point sur - Institut National de la Recherche Agronomique INRA, pp. 409.
- Banerjee, T., Singh, S.K., Kishore, N., 2006. Binding of naproxen and amitriptyline to bovine serum albumin: Biophysical aspects. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 24147-24156.
- Batley, G.E., 1989. Trace element speciation: analytical methods and problems. CRC Press,, Boca Raton.
- Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Vanriemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1995. METAL-ION BINDING TO HUMIC SUBSTANCES - APPLICATION OF THE NONIDEAL COMPETITIVE ADSORPTION MODEL. *Environmental Science & Technology*, 29, 446-457.
- Bermond, A., Varrault, G., Sappin-Didier, V., Mench, M., 2005. A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plant and Soil*, 275, 21-29.
- Bondarenko, S., Gan, J., 2009. Simultaneous Measurement of Free and Total Concentrations of Hydrophobic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 43, 3772-3777.
- Boutron, C., Rosman, K., Barbante, C., Bolshov, M., Adams, F., Hong, S.M., Ferrari, C., 2004. Anthropogenic lead in polar snow and ice archives. *Comptes Rendus Geoscience*, 336, 847-867.
- Bracmort, G., 2010. Détermination des métaux labiles par les disques chélatants : validation de la méthode et application sur des matrices environnementales Rapport de stage de master 2. Université Paris Est Créteil Val de Marne, pp. 67.
- Brown, P.L., Markich, S.J., 2000. Evaluation of the free ion activity model of metal-organism interaction: extension of the conceptual model. *Aquatic Toxicology*, 51, 177-194.
- Brunet, J., Repellin, A., Varrault, G., Terryn, N., Zuily-Fodil, Y., 2008. Lead accumulation in the roots of grass pea (*Lathyrus sativus* L.): a novel plant for phytoremediation systems? *Comptes Rendus Biologies*, 331, 859-864.
- Brunet, J., Varrault, G., Zuily-Fodil, Y., Repellin, A., 2009. Accumulation of lead in the roots of grass pea (*Lathyrus sativus* L.) plants triggers systemic variation in gene expression in the shoots. *Chemosphere*, 77, 1113-1120.



- Brunk, B.K., Jirka, G.H., Lion, L.W., 1997. Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene: Implications for pollutant trapping in estuaries. *Environmental Science & Technology*, 31, 119-125.
- Buffle, J., 1988. Complexation reactions in aquatic systems : an analytical approach. Ellis Horwood, New York.
- Buffle, J., Wilkinson, K.J., Stoll, S., Filella, M., Zhang, J.W., 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three-colloidal component approach. *Environmental Science & Technology*, 32, 2887-2899.
- Burkhard, L.P., 2000. Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals. *Environmental Science & Technology*, 34, 4663-4668.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.H., Meriadec, C.M.D., Rousselot, O., Mouchel, J.M., 2006. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. *Chemosphere*, 65, 2419-2426.
- Campbell, P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critic of the free ion model. in: J. Buffle, H.P. Van Leeuwen (Eds.), Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. John Wiley & sons, Chichester, pp. 45-102.
- Chaminda, G.G.T., Nakajima, F., Furumai, H., 2008. Heavy metal (Zn and Cu) complexation and molecular size distribution in wastewater treatment plant effluent. *Water Science and Technology*, 58, 1207-1213.
- Chaminda, G.G.T., Nakajima, F., Furumai, H., Kasuga, I., Kurisu, F., 2010. Comparison of metal (Zn and Cu) complexation characteristics of DOM in urban runoff, domestic wastewater and secondary effluent. *Water Science and Technology*, 62, 2044-2050.
- Chi, F.H., Amy, G.L., 2004. Kinetic study on the sorption of dissolved natural organic matter onto different aquifer materials: the effects of hydrophobicity and functional groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 380-391.
- Christl, I., Kretzschmar, R., 2001. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65, 3435-3442.
- CITEPA, 2011. Emissions dans l'air en France. Substances relatives aux métaux lourds., pp. 28.
- Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., Van Noort, P.C.M., 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 39, 6881-6895.
- Cornelissen, G., vanNoort, P.C.M., Govers, H.A.J., 1997. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax(R) and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 1351-1357.
- Croue, J.-P., 2004. Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization. *Environ Monit Assess*, 92, 193-207.
- Croué, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D., Leenheer, J.A., 2003. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science and Technology*, 37, 328-336.
- Cusimano, R.F., Brakke, B.F., Chapman, G.A., 1986. Effects of pH on the toxicities of cadmium, copper and zinc to steelhead trout (*Salmo gairdneri*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 43, 1497-1503.
- Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S.B., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, 44, 997-1009.

- Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. *Nature* 67, 546-548.
- De Schamphelaere, K.A.C., Vasconcelos, F.M., Tack, F.M.G., Allen, H.E., Janssen, C.R., 2004. Effect of dissolved organic matter source on acute copper toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1248-1255.
- Di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R., Santore, R.C., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 2383-2396.
- Divis, P., Docekalova, H., Brulak, L., Pavlis, M., Hekera, P., 2007. Use of the diffusive gradients in thin films technique to evaluate (bio)available trace metal concentrations in river water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 2239-2244.
- Ernstberger, H., Davison, W., Zhang, H., Tye, A., Young, S., 2002. Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilization in soils using DGT and DIFS. *Environmental Science & Technology*, 36, 349-354.
- Errecalde, O., Seidl, M., Campbell, P.G.C., 1998. Influence of a low molecular weight metabolite (citrate) on the toxicity of cadmium and zinc to the unicellular green alga *Selenastrum capricornutum*: An exception to the free-ion model. *Water Research*, 32, 419-429.
- Feng, X.J., Simpson, A.J., Simpson, M.J., 2006. Investigating the role of mineral-bound humic acid in phenanthrene sorption. *Environmental Science & Technology*, 40, 3260-3266.
- Filella, M., 2008. Freshwaters: which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters*, 10.1007/s10311-008-0158-x.
- Florence, T.M., 1982. THE SPECIATION OF TRACE-ELEMENTS IN WATERS. *Talanta*, 29, 345-364.
- Florence, T.M., Batley, G.E., 1980. Chemical speciation in natural waters. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 9, 219-296.
- Foster, A.L., Brown, G.E., Parks, G.A., 2003. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67, 1937-1953.
- Frasca, B., 2008. Impact de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la biodisponibilité des polluants organiques Rapport de stage de master 2. Université Paris Est Créteil Val de Marne.
- Galceran, J., Companys, E., Puy, J., Cecilia, J., Garces, J.L., 2004. AGNES: a new electroanalytical technique for measuring free metal ion concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566, 95-109.
- Galvez, F., Wood, C.M., 1997. The relative importance of water hardness and chloride levels in modifying the acute toxicity of silver to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 2363-2368.
- Gamble, D.S., Brucoleri, A.G., Lindsay, E., Langford, C.H., Leys, G.A., 2000. Chlorothalonil in a quartz sand soil: Speciation and kinetics. *Environmental Science & Technology*, 34, 120-124.
- Garnaud, S., Mouchel, J.M., Chebbo, G., Thevenot, D.R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Science of the Total Environment*, 235, 235-245.
- Gasperi, J., Gromaire, M.C., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2010. Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. *Water Research*, 44, 5875-5886.

- Gasperi, J., Rocher, V., Azimi, S., Garnaud, S., Varrault, G., Moilleron, R., Chebbo, G., 2006. Contribution of domestic effluents to hydrocarbon levels of dry weather flow in combined sewers. *Urban Water Journal*, 3, 225-233.
- Georgi, A., Reichl, A., Trommler, U., Kopinke, F.D., 2007. Influence of sorption to dissolved humic substances on transformation reactions of hydrophobic organic compounds in water. I. Chlorination of PAHs. *Environmental Science & Technology*, 41, 7003-7009.
- Gounou, C., Bousserrhine, N., Varrault, G., Mouchel, J.M., 2010. Influence of the Iron-Reducing Bacteria on the Release of Heavy Metals in Anaerobic River Sediment. *Water Air and Soil Pollution*, 212, 123-139.
- Gounou, C., Varrault, G., Amedzro, K., Gasperi, J., Moilleron, R., Garnaud, S., Chebbo, G., 2011. Research of trace metals as markers of entry pathways in combined sewers. *Water Science and Technology*, 63, 633-640.
- Gourlay-France, C., Lorgeoux, C., Tusseau-Vuillemin, M.H., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: Accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds. *Chemosphere*, 73, 1194-1200.
- Gromaire, M.C., Garnaud, S., Saad, M., Chebbo, G., 2001. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Research*, 35, 521-533.
- Grossman, A., Ghosh, U., 2009. Measurement of activated carbon and other black carbons in sediments. *Chemosphere*, 75, 469-475.
- Gu, C., Karthikeyan, K.G., 2008. Sorption of the antibiotic tetracycline to humic-mineral complexes. *Journal of Environmental Quality*, 37, 704-711.
- Guo, G.L., Zhou, Q.X., Ma, L.Q., 2006. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 116, 513-528.
- Gustafsson, O., Haghseta, F., Chan, C., MacFarlane, J., Gschwend, P.M., 1997. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 31, 203-209.
- Haitzer, M., Hoss, S., Traunspurger, W., Steinberg, C., 1998. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms - A review. *Chemosphere*, 37, 1335-1362.
- Hammes, K., Schmidt, M.W.I., Smernik, R.J., Currie, L.A., Ball, W.P., Nguyen, T.H., Louchouart, P., Houel, S., Gustafsson, O., Elmquist, M., Cornelissen, G., Skjemstad, J.O., Masiello, C.A., Song, J., Peng, P., Mitra, S., Dunn, J.C., Hatcher, P.G., Hockaday, W.C., Smith, D.M., Hartkopf-Froeder, C., Boehmer, A., Luer, B., Huebert, B.J., Amelung, W., Brodowski, S., Huang, L., Zhang, W., Gschwend, P.M., Flores-Cervantes, D.X., Largeau, C., Rouzaud, J.N., Rumpel, C., Guggenberger, G., Kaiser, K., Rodionov, A., Gonzalez-Vila, F.J., Gonzalez-Perez, J.A., de la Rosa, J.M., Manning, D.A.C., Lopez-Capel, E., Ding, L., 2007. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 21.
- Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., Miller, D.J., 2009. Solid-Phase-Microextraction Measurement of 62 Polychlorinated Biphenyl Congeners in Milliliter Sediment Pore Water Samples and Determination of K-DOC Values. *Analytical Chemistry*, 81, 6936-6943.

- Hiemstra, T., VanRiemsdijk, W.H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179, 488-508.
- Iglesias, A., Lopez, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2010. Adsorption of MCPA on goethite and humic acid-coated goethite. *Chemosphere*, 78, 1403-1408.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.H., Choi, K., 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, 36, 859-870.
- Kahn, H.L., 1972. The use of atomic absorption in analysis of the environment. *Ann N Y Acad Sci*, 199, 145-61.
- Keiluweit, M., Kleber, M., 2009. Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic pi-Systems. *Environmental Science & Technology*, 43, 3421-3429.
- Kheboian, C., Bauer, C.F., 1987. Accuracy of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. *Anal. Chem*, 59, 1417-1423.
- Kinniburgh, D.G., Milne, C.J., Benedetti, M.F., Pinheiro, J.P., Filius, J., Koopal, L.K., VanRiemsdijk, W.H., 1996. Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science & Technology*, 30, 1687-1698.
- Koelmans, A.A., Jonker, M.T.O., Cornelissen, G., Bucheli, T.D., Van Noort, P.C.M., Gustafsson, O., 2006. Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere*, 63, 365-377.
- Kopinke, F.D., Georgi, A., MacKenzie, K., 2001. Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. 1. Structure-property correlation. *Environmental Science & Technology*, 35, 2536-2542.
- Kracht, O., 2001. Origin and genesis of dissolved organic matter Max Planck Institut für biogeochemie, Jena, pp. 146.
- Labanowski, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation Faculté des Sciences et Techniques - Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges - Laboratoire de Sciences de l'Eau et de l'Environnement. Université de Limoges, Limoge, pp. 199.
- Lang, F., Kaupenjohann, M., 2003. Immobilisation of molybdate by iron oxides: effects of organic coatings. *Geoderma*, 113, 31-46.
- Leenheer, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science and Technology*, 15, 578-587.
- Leone, P., Negre, M., Gennari, M., Boero, V., Celis, R., Cornejo, J., 2001. Adsorption of imidazolinone herbicides on ferrihydrite-humic acid associations. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 36, 127-142.
- Lestan, D., Luo, C.L., Li, X.D., 2008. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental Pollution*, 153, 3-13.
- Lestel, L., Meybeck, M., Thevenot, D.R., 2007. Metal contamination budget at the river basin scale: an original Flux-Flow Analysis (F2A) for the Seine River. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11, 1771-1781.
- Liu, A.G., Gonzalez, R.D., 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 225-232.

- Lothenbach, B., Krebs, R., Furrer, G., Gupta, S.K., Schulin, R., 1998. Immobilization of cadmium and zinc in soil by Al-montmorillonite and gravel sludge. *European Journal of Soil Science*, 49, 141-148.
- Louis, Y., Varrault, G., Priadi, C., Ayrault, S., Saad, M., Leroy, F., 2010. Détermination des concentrations en métaux labiles et dissous dans la Marne et ses affluents durant un épisode de temps de pluie. Rapport Piren-Seine., pp. 22.
- Luidier, C.D., Crusius, J., Playle, R.C., Curtis, P.J., 2004. Influence of natural organic matter source on copper speciation as demonstrated by Cu binding to fish gills, by ion selective electrode, and by DGT gel sampler. *Environmental Science and Technology*, 38, 2865-2872.
- Maoz, A., Chefetz, B., 2010. Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: Role of structural fractions. *Water Research*, 44, 981-989.
- Martin, M., Celi, L., Barberis, E., Violante, A., Kozak, L.M., Huang, P.M., 2009. Effect of humic acid coating on arsenic adsorption on ferrihydrite-kaolinite mixed systems. *Canadian Journal of Soil Science*, 89, 421-434.
- MartinMousset, B., Croue, J.P., Lefebvre, E., Legube, B., 1997. Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters. *Water Research*, 31, 541-553.
- Masiello, C.A., 2004. New directions in black carbon organic geochemistry. *Marine Chemistry*, 92, 201-213.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V., Clijsters, H., 1994. Evaluation of Metal Mobility, Plant availability and Immobilization by Chemical Agents in a Limed-Silty Soil. *Environ. Pollut.*, 86, 279-286.
- Meybeck, M., De Marsily, G., Fustec, E., 1998. La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Paris.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Science of the Total Environment*, 328, 219-236.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonte, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Herve, D., de Ponteves, C., Grosbois, C., Thevenot, D.R., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of the Total Environment*, 375, 204-231.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E., 2001. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environmental Science and Technology*, 35, 2049-2059.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Tipping, E., 2003. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environmental Science and Technology*, 37, 958-971.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., 2006. Study of the water solubility and sorption on particulate matters of phthalate in the presence of humic acid using C-14 labelled di-(2-ethylhexyl)phthalate. *Water Air and Soil Pollution*, 175, 99-115.
- Monbet, P., Coquery, M., 2003. Approches analytiques pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les milieux aquatiques Rapport Technique Ministère de l'Écologie et du Développement Durable.
- Morel, F.M.M., 1983. Principles of aquatic chemistry. Wiley Interscience ed.
- Mura, P., Maestrelli, F., Cirri, M., 2003. Ternary systems of naproxen with hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and aminoacids. *International Journal of Pharmaceutics*, 260, 293-302.

- Muresan, B., Pernet-Coudrier, B., Cossa, D., Varrault, G., 2011. Measurement and modelling of mercury complexation by dissolved organic matter isolates from freshwater and effluents of a major wastewater treatment plant. *Acceptée dans Applied Geochemistry*.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., 1992. THE SORPTION OF HUMIC ACIDS TO MINERAL SURFACES AND THEIR ROLE IN CONTAMINANT BINDING. *Science of the Total Environment*, 118, 413-423.
- Niederer, C., Schwarzenbach, R.P., Goss, K.U., 2007. Elucidating differences in the sorption properties of 10 humic and fulvic acids for polar and nonpolar organic chemicals. *Environmental Science & Technology*, 41, 6711-6717.
- Pacyna, J.M., Graedel, T.E., 1995. ATMOSPHERIC EMISSIONS INVENTORIES - STATUS AND PROSPECTS. *Annual Review of Energy and the Environment*, 20, 265-300.
- Pan, B., Ning, P., Xing, B.S., 2008. Part IV-sorption of hydrophobic organic contaminants. *Environmental Science and Pollution Research*, 15, 554-564.
- Perminova, I.V., Grechishcheva, N.Y., Petrosyan, V.S., 1999. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptors. *Environmental Science & Technology*, 33, 3781-3787.
- Pernet-Coudrier, B., 2008. Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux: cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine LEESU. Université Paris Est Créteil Val de Marne, Créteil, pp. 292.
- Pernet-Coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-Vuillemin, M.H., Verger, A., Mouchel, J.M., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere*, 73, 593-599.
- Pernet-Coudrier, B., Companys, E., Galceran, J., Morey, M., Mouchel, J.-M., Puy, J., Ruiz, N., Varrault, G., 2011b. Pb-binding to various dissolved organic matter in urban aquatic systems: Key role of the most hydrophilic fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 4005-4019.
- Pernet-Coudrier, B., Varrault, G., Saad, M., Croue, J.P., Dignac, M.F., Mouchel, J.-M., 2011a. Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures. *Biogeochemistry*.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K., Valimäki, N., 1997. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Two different adsorption chromatographic methods. *Environment International*, 23, 453-464.
- Purdue, L.J., Enrione, R.E., Thompson, R.J., Bonfield, B.A., 1973. DETERMINATION OF ORGANIC AND TOTAL LEAD IN ATMOSPHERE BY ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY. *Analytical Chemistry*, 45, 527-530.
- Qi, W.X., Liu, H.J., Qu, J.H., Ren, H.M., Xu, W., 2010. PAH desorption from sediments with different contents of organic carbon from wastewater receiving rivers. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 346-354.
- Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Gomez, A., Rauret, G., Ure, A., Muntau, H., 1998. Certified reference material for the quality control of EDTA- and DTPA-extractable trace metal contents in calcareous soil (CRM 600). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 360, 505-511.
- Raber, B., KogelKnabner, I., 1997. Influence of origin and properties of dissolved organic matter on the partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *European Journal of Soil Science*, 48, 443-455.

- Robert-Sainte, P., Gromaire, M.C., De Gouvello, B., Saad, M., Chebbo, G., 2009. Annual Metallic Flows in Roof Runoff from Different Materials: Test-Bed Scale in Paris Conurbation. *Environmental Science & Technology*, 43, 5612-5618.
- Rocher, V., Azimi, S., Gasperi, J., Beuvin, L., Muller, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2004. Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris. *Water Air and Soil Pollution*, 159, 67-86.
- Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., Cornu, S., Baranger, P., 2003. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere*, 51, 757-763.
- Sarathy, V., Allen, H.E., 2005. Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61, 337-344.
- Scally, S., Davison, W., Zhang, H., 2003. In Situ Measurements of Dissociation Kinetics and Labilities of Metal Complexes in Solution Using DGT. *Environmental Science and Technology*, 37, 1379-1384.
- Schlautman, M.A., Morgan, J.J., 1993. EFFECTS OF AQUEOUS CHEMISTRY ON THE BINDING OF POLYCYCLIC AROMATIC-HYDROCARBONS BY DISSOLVED HUMIC MATERIALS. *Environmental Science & Technology*, 27, 961-969.
- Seki, H., Suzuki, A., 1995. ADSORPTION OF HEAVY-METAL IONS ONTO INSOLUBILIZED HUMIC-ACID. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171, 490-494.
- Sigg, L., Black, F., Buffle, J., Cao, J., Cleven, R., Davison, W., Galceran, J., Gunkel, P., Kalis, E., Kistler, D., Martin, M., Noel, S., Nur, Y., Odzak, N., Puy, J., Van Riemsdijk, W., Temminghoff, E., Tercier-Waeber, M.L., Toepferwien, S., Town, R.M., Unsworth, E., Warnken, K.W., Weng, L.P., Xue, H.B., Zhang, H., 2006. Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environmental Science & Technology*, 40, 1934-1941.
- Singh, O.V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja, R., Jain, R.K., 2003. Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 61, 405-412.
- Sorme, L., Lagerkvist, R., 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Science of the Total Environment*, 298, 131-145.
- Sternbeck, J., Sjodin, A., Andreasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36, 4735-4744.
- Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 1995. CHEMICAL SPECIATION AND FRACTIONATION IN SOIL AND SEDIMENT HEAVY-METAL ANALYSIS - A REVIEW. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59, 225-238.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Tessier, A., Turner, D.R., 1995. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. John Wiley & sons, Chichester.
- Thévenot, D., Meybeck, M., A., C., Chevreuil, M., 1998. Métaux: sources multiples et accumulation La Seine en son bassin. Meybeck, M.
- De Marsily G  
Fustec, E., pp. 437.
- Thévenot, D.R., Lestel, L., Tusseau-Vuillemin, M.H., Gonzalez, J.L., Meybeck, M., 2009. Les métaux dans le bassin de la Seine Collection du programme Piren-Seine.
- Tipping, E., 1998. Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*, 4, 3-48.

- Town, R.M., Filella, M., 2000. A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries*, 62, 252-295.
- Tremblay, L., Kohl, S.D., Rice, J.A., Gagne, J.P., 2005. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Marine Chemistry*, 96, 21-34.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gilbin, R., Bakkaus, E., Garric, J., 2004. Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to "*Daphnia Magna*". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 2154-2161.
- Ure, A.M., Davidson, C.M., 1995. Chemical speciation in the environment. Blackie, Glasgow.
- Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Benedetti, M.F., Weng, L.P., 2006. Modeling the interactions between humics, ions, and mineral surfaces. *Environmental Science & Technology*, 40, 7473-7480.
- Varrault, G., 2001. Etude cinétique de l'extraction des métaux traces des sols. Application à l'évaluation de l'efficacité de techniques de réhabilitation in situ Laboratoire de Chimie Analytique. Thèse - Institut National Agronomique Paris-Grignon, Paris, pp. 212.
- Varrault, G., Bermond, A., 2002. Trace metal sorption ability of insolubilized humic acids. *Environmental Technology*, 23, 421-428.
- Varrault, G., Bermond, A., 2011. Kinetics as a tool to assess the immobilization of soil trace metals by binding phase amendments for in situ remediation purposes. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 808-812.
- Vercauteren, K., Blust, R., 1996. Bioavailability of dissolved zinc to the common mussel *Mytilus edulis* in complexing environments. *Marine Ecology-Progress Series*, 137, 123-132.
- Vermeer, A.W.P., McCulloch, J.K., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1999. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule. *Environmental Science & Technology*, 33, 3892-3897.
- Vermeer, A.W.P., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1998. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*, 14, 2810-2819.
- Wang, K.J., Xing, B.S., 2005. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. *Journal of Environmental Quality*, 34, 342-349.
- Wang, W., Delgado-Moreno, L., Ye, Q.F., Gan, J., 2011. Improved Measurements of Partition Coefficients for Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Science & Technology*, 45, 1521-1527.
- Weckwerth, G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, 35, 5525-5536.
- Weng, L.P., Van Riemsdijk, W.H., Hiemstra, T., 2008. Cu<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> adsorption to goethite in the presence of fulvic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5857-5870.
- Whalley, C., Grant, A., 1994. ASSESSMENT OF THE PHASE SELECTIVITY OF THE EUROPEAN-COMMUNITY BUREAU-OF-REFERENCE (BCR) SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE FOR METALS IN SEDIMENT. *Analytica Chimica Acta*, 291, 287-295.
- Wijnja, H., Pignatello, J.J., Malekani, K., 2004. Formation of pi-pi complexes between phenanthrene and model pi-acceptor humic subunits. *Journal of Environmental Quality*, 33, 265-275.
- Wilkinson, K.J., Campbell, P.G.C., 1993. ALUMINUM BIOCONCENTRATION AT THE GILL SURFACE OF JUVENILE ATLANTIC SALMON IN ACIDIC MEDIA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 2083-2095.



- Wilkinson, K.J., Negre, J.C., Buffle, J., 1997. Coagulation of colloidal material in surface waters: The role of natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, 26, 229-243.
- Xie, M., Yang, Z.Y., Bao, L.J., Zeng, E.Y., 2009. Equilibrium and kinetic solid-phase microextraction determination of the partition coefficients between polychlorinated biphenyl congeners and dissolved humic acid. *Journal of Chromatography A*, 1216, 4553-4559.
- Yang, W.C., Hunter, W., Spurlock, F., Gan, J., 2007. Bioavailability of permethrin and cyfluthrin in surface waters with low levels of dissolved organic matter. *Journal of Environmental Quality*, 36, 1678-1685.
- Zhang, H., Zhao, F.J., Sun, B., Davison, W., McGrath, S.P., 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science & Technology*, 35, 2602-2607.
- Zhou, J.L., King, A.J., Readman, J.W., 2005. Speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment interstitial water. in: T.D. Lekkass (Ed.) Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Vol A - Oral Presentations, Pts A and B, pp. A1692-A1697.

