



HAL
open science

**La Matière organique dans les milieux naturels: actes
des neuvièmes journées du Diplôme d'Etudes
Approfondies Sciences et techniques de l'environnement,
organisées les 14 et 15 mai 1998, à Paris**

Christian Le Coz, Bruno Tassin, Daniel R. Thevenot

► **To cite this version:**

Christian Le Coz, Bruno Tassin, Daniel R. Thevenot. La Matière organique dans les milieux naturels: actes des neuvièmes journées du Diplôme d'Etudes Approfondies Sciences et techniques de l'environnement, organisées les 14 et 15 mai 1998, à Paris. Journées du Diplôme d'Etudes Approfondies Sciences et techniques de l'environnement, May 1998, Paris, France. Presses de l'Ecole nationale des ponts et chaussées, pp.147, 1998, Actes des Journées du Diplôme d'Etudes Approfondies en Sciences et techniques de l'environnement, 978-2-85978-319-8. hal-01180136

HAL Id: hal-01180136

<https://hal.science/hal-01180136>

Submitted on 27 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sous la direction de Christian LE COZ,
Bruno TASSIN et Daniel THÉVENOT

LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES MILIEUX NATURELS

Actes des neuvièmes journées du Diplôme d'Études Approfondies
Sciences et techniques de l'environnement
organisées les 14 et 15 mai 1998, à Paris



Presses de l'école nationale des
Ponts et chaussées

Chez le même éditeur

Pluie et environnement (1998)

sous la direction de Ch. LE COZ, B. TASSIN et D. THÉVENOT

Mesures et environnement (1997)

sous la direction de Ch. LE COZ, B. TASSIN et D. THÉVENOT

Transfert des polluants dans les hydrosystèmes (1996)

sous la direction de Ch. LE COZ, B. TASSIN et D. THÉVENOT

L'eau dans la ville (1995)

sous la direction de C. LELONG et J.-C. DEUTSCH

Gestion intégrée des milieux aquatiques (1994)

sous la direction de Ch. LE COZ

La ville et le génie de l'environnement (1993)

sous la direction de B. BARRAQUÉ

Rejets urbains par temps de pluie : pollutions et nuisances (1993)

sous la direction de B. TASSIN et D. THÉVENOT

Gestion des eaux (4 vol.)

sous la direction de F. VALIRON



Le code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée, notamment dans l'enseignement, provoquant une baisse brutale des achats de livres, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, du présent ouvrage, sur quelque support que ce soit, est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20 rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© 1999

ISBN 2-85978-319-9

Presses de l'école nationale des
Ponts et chaussées

28, rue des Saints-Pères
75007 Paris

Sommaire

Caractérisation de la matière organique

- Caractérisation et évolution des organohalogènes dans l'eau de mer 7
Anne-Sophie ALLONIER, Valérie CAMEL, Alain BERMOND,
Michel KHALANSKI
- Oxydation de molécules organiques dissoutes au cours des traitements de l'eau :
rôle des réactions radicalaires 19
Anne VENTURA, Valérie CAMEL, Alain BERMOND

Évolution de la matière organique dans les milieux naturels

- Dégradation de la matière organique et processus biogéochimiques
mis en jeu dans une berge de l'Essonne 33
Cyril MONERON, Jean-Marie MOUCHEL
- Biodégradabilité de la matière organique dans les systèmes aquatiques
urbains : l'exemple de l'agglomération parisienne 49
Pierre SERVAIS
- Impact de la dégradation de la matière organique sur les teneurs en oxygène dissous
dans un cours d'eau urbanisé 63
Marc DELBEC, Jean-Marie MOUCHEL
- Coagulation of colloidal material in surface waters: the role of natural
organic matter 81
K.J. WILKINSON, J.-C. NÈGRE, J. BUFFLE

Interaction entre la matière organique et les micropolluants

- Différents aspects des interactions entre les matières organiques des sols
et les micropolluants minéraux 93
Philippe CAMBIER, Isabelle LAMY
- Matière organique des sols et micropolluants organiques 107
E. BARRIUSO, P. BENOIT, S. HOUOT, M.P. CHARNAY
- Approche expérimentale et par modélisation de la complexation du cuivre
par les matières organiques naturelles 119
Rayna CHARLATCHKA, Philippe CIFROY
- Remobilisation par l'EDTA du cadmium et du plomb accumulés dans un sol
et un sédiment de rivière contaminée 139
Monika KEDZIOREK, François BORDAS, Alain BOURG

CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE

CARACTERISATION ET EVOLUTION DES ORGANOHALOGENES DANS L'EAU DE MER

Anne-Sophie ALLONIER^{1,2}, Valérie CAMEL²,
Alain BERMOND², Michel KHALANSKI¹

¹EDF Direction des Etudes et Recherches, Département Environnement
BP49, 78401 CHATOU Cédex, France

²INA P-G, Laboratoire de Chimie Analytique, 16 rue Claude Bernard 75005 Paris

Résumé

Dans les centrales nucléaires implantées sur le littoral marin, l'eau de mer est utilisée comme fluide réfrigérant. Cette eau contient des larves de multiples espèces d'invertébrés marins qui se fixent sur les parois des circuits. Afin de garantir la disponibilité de la source froide, il convient d'éviter le développement excessif de ces organismes fixés sur les parois des canalisations dans lesquelles circule l'eau de mer. Diverses méthodes ont été développées pour lutter contre les salissures biologiques. Le traitement chimique le plus couramment utilisé dans les circuits de refroidissement alimentés en eau de mer est la chloration.

L'addition de chlore dans l'eau de mer conduit, par des réactions complexes, à la formation de composés halogénés. Les produits oxydants générés sont principalement de l'acide hypobromeux et, en présence d'azote ammoniacal, des bromamines : ils disparaissent rapidement après rejet dans le milieu récepteur. D'autres sous-produits sont en revanche plus persistants. Il s'agit d'organohalogénés majoritairement bromés. Parmi ceux-ci, les composés volatils sont dosables par chromatographie en phase gazeuse (CPG) après extraction par « purge and trap » ; ils sont constitués en grande majorité par le bromoforme. Les composés moins volatils comme les haloacétonitriles et les halophénols peuvent également être dosés par CPG après extraction dans un solvant. Nous avons déterminé expérimentalement la cinétique de formation et le rendement de formation du bromoforme, du dibromoacétonitrile et du 2,4,6-tribromophénol dans les eaux de mer provenant de divers sites de centrales nucléaires, chlorées au laboratoire. Le bromoforme est rapidement généré, dans une gamme de chloration allant de 0,5 à 4,0 mg/l en chlore, avec un rendement massique proche de 3%. Le dibromoacétonitrile est plus lentement généré avec un rendement massique de l'ordre de 0,3%. Le rendement massique du 2,4,6-tribromophénol est très faible (0,03%) pour une gamme de chloration allant de 0,3 à 10 mg/l. Des mesures par CPG effectuées sur les eaux de rejet provenant de divers sites de centrales nucléaires qui pratiquent la chloration à bas niveau de leurs eaux de refroidissement (Gravelines, Penly et Paluel sur le littoral de la Manche) confirment ces résultats sur le bromoforme et indiquent également la présence de dibromoacétonitrile et de 2,4,6-tribromophénol, à plus faible concentration que le bromoforme.

Mots clés : Chloration, composés organohalogénés, bromoforme

1. Contexte

Dans les centrales nucléaires implantées sur le littoral marin, l'eau de mer est utilisée comme fluide réfrigérant. Chaque tranche nucléaire prélève ainsi un débit d'eau de 40 à 45 m³/s ; cette eau contient des larves de multiples espèces d'invertébrés marins (mollusques, bryozoaires, hydraires...) qui se fixent sur les parois des circuits. Afin de garantir la disponibilité de la source froide, il convient d'éviter le développement excessif d'organismes fixés sur les parois des canalisations dans lesquelles circule l'eau de mer. Ces organismes indésirables, que les industriels appellent « salissures biologiques » peuvent, en effet, nuire au bon fonctionnement des centrales et, lorsqu'ils se détachent, ils peuvent colmater les échangeurs thermiques. Il est donc nécessaire de contrôler ce processus dans les eaux utilisées pour les circuits de refroidissement.

Diverses méthodes sont mises en œuvre pour lutter contre les salissures biologiques (Morizur, 1985) notamment le nettoyage mécanique en continu des tubes de condenseur par des boules en caoutchouc qui élimine en permanence les dépôts organiques, l'utilisation de peinture anti-salissures, les chocs thermiques et salins (passages successifs d'eau de mer à 45°C et d'eau douce). Toutefois la chloration est, depuis longtemps, et reste encore aujourd'hui, le procédé le plus couramment utilisé dans le monde. La chloration continue à faible dose, du printemps à l'automne, a ainsi été adoptée par EDF pour traiter l'eau de refroidissement des centrales à flamme ou nucléaires situées en bord de mer. Ce procédé offre des avantages sur le plan de l'efficacité, du coût et de l'acceptabilité environnementale par rapport à d'autres traitements chimiques. L'agent chloré utilisé est l'hypochlorite de sodium, produit sur le site même par électrolyse de l'eau de mer.

2. Chimie du chlore

L'addition de chlore dans l'eau de refroidissement conduit, par des réactions complexes, à la formation de composés halogénés. Bien que la plupart de ces composés n'ait pas encore été identifiée, quelques-uns ont été caractérisés dans des études portant notamment sur l'eau potable. Tous ces produits formés par chloration des eaux sont regroupés sous la dénomination générale de « sous-produits de chloration » (Chlorinated by-products ou CBPs).

La figure 1 résume les réactions compétitives dans l'eau douce et dans l'eau de mer

Les sous-produits de chloration peuvent être divisés en 4 classes.

2.1 Les halogènes libres

Les espèces les plus représentatives résultant de la dissolution du chlore dans les eaux douces naturelles sont l'acide hypochloreux HClO et l'anion hypochlorite ClO⁻. Ces deux composés constituent le chlore libre.

Dans l'eau de mer, l'acide hypochloreux ou l'hypochlorite oxydent les bromures dont la teneur est d'environ 65 mg/l en hypobromite et acide hypobromeux. Dans les conditions de chloration de

l'eau de mer (pH = 8), les principales formes réactives en présence sont l'acide hypobromeux (majoritaire) et l'ion hypobromite.

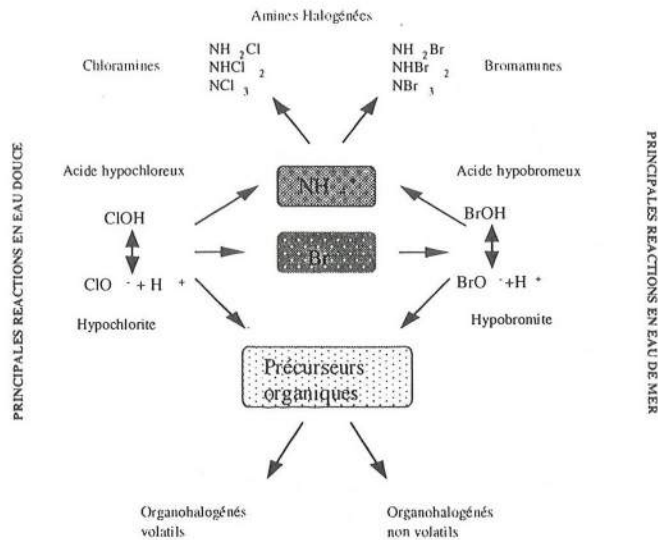


Figure 1 : Réactions du chlore en eau douce et eau de mer

2.2 Les haloamines

En présence d'ammonium ou d'amines organiques, les halogènes libres donnent des chloramines ou des bromamines. La vitesse de formation des monobromamines est dix fois supérieure à celle des chloramines (Wajon et Morris, 1980). Il peut se former des dibromamines ou tribromamines selon des réactions réversibles en fonction du pH (ce qui n'est pas le cas pour les chloramines). Cependant, les bromamines sont moins stables que les chloramines et se décomposent plus rapidement dans l'eau. La formation des bromamines dépend du rapport Br_2/N et du pH, alors que la répartition des chloramines dépend de la cinétique de formation des espèces (Doré, 1989). Les halogènes libres réagissent avec la matière organique présente dans l'eau pour former des composés organohalogénés (OX) qui n'ont pas de propriétés oxydantes. Les substrats organiques et les amines sont en compétition pour les halogènes. Abarnou et Miossec (1992) ont montré que les rendements de production en OX diminuent lorsque la concentration en NH_4^+ augmente.

2.3 Les trihalométhanes (THM)

Ce sont les composés organiques volatils générés par la chloration des eaux naturelles. La formation des THM par chloration des eaux de boisson a fait l'objet d'études approfondies à cause notamment du risque sanitaire potentiel qu'ils représentent. Dans l'eau de mer chlorée, le bromoforme et le dibromochlorométhane sont les THM majoritaires, le bromoforme constituant à lui seul plus de 90% des THM produits (Helz et Hsu, 1978) et (Abarnou, 1979).

2.4 Les Autres OX

Parmi les autres OX identifiés, trois catégories sont fréquemment trouvées dans les eaux naturelles chlorées : les *acides haloacétiques*, les *haloacétonitriles* et les *halophénols*.

Nous avons cherché dans cette étude à connaître la cinétique et le rendement de formation des THM, des haloacétonitriles et halophénols dans des eaux de mer provenant de divers sites de centrales nucléaires et chlorées expérimentalement au laboratoire ainsi qu'à déterminer les principaux sous-produits de chloration formés lors des chlorations in situ.

3. Matériel et Méthodes

Cette étude a été réalisée sur des prélèvements d'eau de mer, effectués dans les canaux d'amenée et des déversoirs de rejet des centrales de Gravelines, Penly et Paluel situées en Mer du Nord et en Manche.

L'eau est prélevée en surface par immersion d'une cage en acier inox contenant des flacons en verre afin d'éviter les contaminations dues à l'utilisation de matières plastiques. Toute la verrerie utilisée est préalablement nettoyée à l'aide d'un détergent, rincée abondamment à l'eau du robinet puis à l'eau déminéralisée. Elle est ensuite séchée dans une étuve à 100°C.

Dans le cadre des essais effectués au laboratoire, la chloration est pratiquée sur les échantillons non filtrés. Le chlore actif est ajouté aux concentrations désirées par l'addition d'hypochlorite de sodium en solution dans de l'eau déminéralisée, au titre vérifié par iodométrie en milieu acétique. Tous les essais de chloration ont été effectués à $20^{\circ}\text{C} \pm 1$.

Les espèces oxydantes ont été neutralisées par ajout d'un excès de thiosulfate de sodium au moment de l'échantillonnage après des temps de contact variables afin de déterminer les cinétiques de formation.

Les échantillons pour la mesure de THM sont conservés au réfrigérateur à 4°C dans des flacons de type pénicilline, munis de septum et sertis après prélèvement. Les THM sont identifiés et mesurés par chromatographie en phase gazeuse avec un chromatographe HP série 6890 équipé d'un détecteur à capture d'électrons, spécifique des halogènes, après une extraction de type « purge and trap » (méthode EPA 524-2).

Les haloacétonitriles sont identifiés et mesurés par chromatographie en phase gazeuse (H.P. série 6890 équipé d'un détecteur à spectrométrie de masse) après une extraction par de l'acétate d'éthyle (Hodgeson et Cohen, 1990).

Les halophénols sont identifiés et mesurés par chromatographie en phase gazeuse (H.P. série 6890 équipé d'un détecteur à spectrométrie de masse) après une extraction par du dichlorométhane suivie d'une dérivation par l'acide acétique anhydre et d'une concentration (Soniassy *et al.*, 1994).

Toutes ces différentes méthodes de mesure sont résumées dans la figure 2. Le tableau 1 rassemble les performances analytiques obtenues pour chacune de ces trois familles de composés organohalogénés.

	THM	Haloacétonitriles	Halophénols
Domaine de linéarité étudié	0-50 µg/l	0-30 µg/l	0-10 µg/l
Dérives	absence	absence	absence
Etalonnage interne	oui	oui	oui
Répétabilité	8%	8%	8%
Seuil de détection	0,05 µg/l	0,1 µg/l	0,05 µg/l
Seuil de quantification	0,1 µg/l	0,5 µg/l	0,1 µg/l

Tableau 1 : Performances des méthodes de dosages

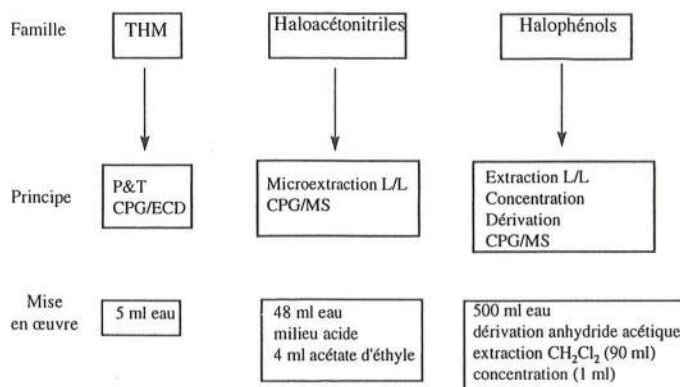


Figure 2 : Méthodes d'analyses des principaux sous-produits de chloration utilisés

4. Résultats et discussion

4.1 Etude expérimentale

Cinétique et rendement de formation du bromoforme

La présence de THM dans les eaux a fait l'objet de nombreuses études depuis la publication de Rook (1974), démontrant leur formation au cours de la chloration des eaux de surface. Elle s'explique par la réaction haloforme, spécifique des méthylcétones, qui conduit toujours aux trihalométhanes. Les précurseurs de cette réaction sont évidemment les méthylcétones et tous les composés facilement oxydables en composés possédant un groupement méthylcétone (Doré et Goichon, 1978). Ces composés sont nombreux (alcools, aldéhydes, β dicétones, polyphénols) et naturellement abondants. Dans l'eau de mer, où le chlore oxyde instantanément les bromures en acide hypobromeux (Sugam et Helz, 1977), (Wong et Davidson, 1977) et (Helz et Hsu, 1978), le bromoforme apparaît comme le produit final d'une suite de réactions comprenant l'oxydation rapide et totale des bromures par le chlore, l'oxydation des composés organiques par le chlore et le brome, la substitution des atomes de brome aux atomes d'hydrogène en a du groupement

carbonyl suivie du clivage en milieu basique de la molécule formée. Helz et Hsu (1978) et Abarnou (1979) ont montré que, lors de la chloration de l'eau de mer, si la salinité dépasse 8 ‰, le bromoforme représente plus de 90% du total des THM formés.

Dans une première série d'essais, nous avons observé l'apparition de trihalométhanes et l'augmentation de leur concentration lors d'additions croissantes de 0,5 mg/l à 4 mg/l de chlore (tableau 2).

Les concentrations en THM sont corrélées avec les quantités de chlore ajouté. Le bromoforme représente 96% des THM formés, le dibromochlorométhane 3%, le dichlorobromométhane et le chloroforme moins de 1%.

Chlore (mg/l)	0,5	0,7	1	1,2	1,5	1,7	2	2,5	3	4
Chloroforme (µg/l)	0,10	0,07	0,08	0,09	0,10	0,12	0,12	0,15	0,17	0,21
Br-Cl ₂ -méthane (µg/l)	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06	0,09	0,17	0,18	0,30	0,40
Br ₂ -Cl-méthane (µg/l)	0,28	0,38	0,53	0,61	0,68	0,88	1,34	1,98	4,16	4,70
Bromoforme (µg/l)	9,32	13,95	21,21	17,07	20,20	24,55	42,27	58,66	91,43	86,91

Tableau 2 : Formation des THM en fonction du chlore ajouté (après 24 h de contact) dans l'eau de mer de Gravelines 28/08/96 ($NH_4^+ = 0,21 \text{ mg/l}$)

La formation du bromoforme est un processus rapide aux faibles concentrations en chlore (< 1 mg/l) : la quantité de bromoforme produite en 3 heures est pratiquement équivalente à celle produite en 24 heures : 95% pour 0,8 mg/l, 82% pour 1,0 mg/l et 65% pour 2,0 mg/l (figure 3). En eau douce, la cinétique de formation du chloroforme est beaucoup plus lente (Doré M., 1989).

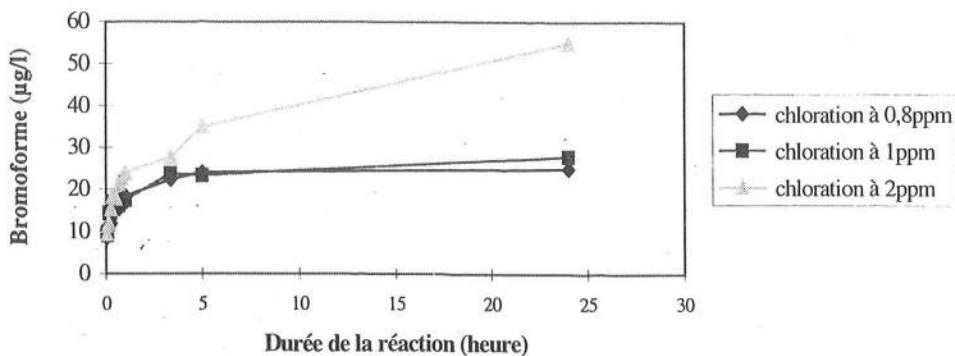


Figure 3 : Cinétique de formation du bromoforme pour différentes concentrations en chlore injecté (Penly, 03/10/96, $NH_4^+ = 0,15$)

Le rendement de formation massique du bromoforme (produit majoritaire des THM) est très faible, de l'ordre de 2%, comme l'indique la figure 4, avec de légères différences suivant la qualité de l'eau prélevée. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée par Abarnou (1979) déterminée après chloration d'eau de mer prélevée en zones d'estuaires après 30 minutes. Il serait intéressant de déterminer le rendement de formation du bromoforme dans des eaux de mer de qualité ou d'origines différentes afin de mieux pouvoir modéliser les quantités de THM produits par la chloration des eaux de refroidissement.

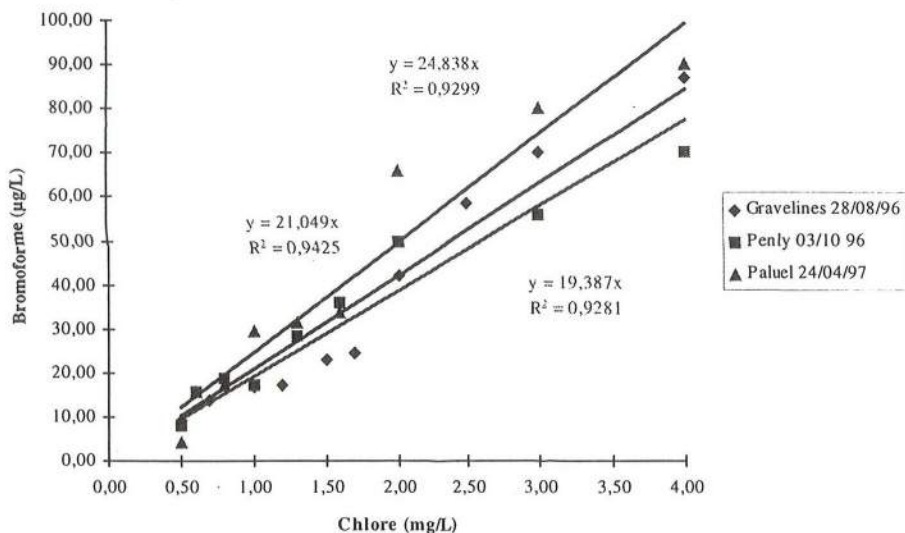


Figure 4 : Concentration de bromoforme produit et rendement massique selon le taux de chlore (après 24 h). Essais sur eau de mer prélevée à Gravelines le 28/08/96, à Penly le 03/10/96, à Paluel le 24/04/97.

Cinétique et rendement du dibromoacétonitrile

La formation du dibromoacétonitrile (DBAN) est un processus lent : la quantité produite en 24 heures est pratiquement équivalente à celle produite en 48 heures (voir figure 5). Le rendement de formation massique est faible : environ 0,3%.

Cinétique et rendement du 2,4,6-tribromophénol

Comme pour le dibromoacétonitrile, la cinétique de formation du 2,4,6-tribromophénol (TBP) est relativement lente : la quantité de TBP produite en 8 heures représente 80% de celle produite en 24 heures pour une chloration à 4 mg/l et, pour une chloration plus importante à 10 mg/l, elle représente moins de 70% (voir figure 6).

Le rendement de formation massique est très faible (de l'ordre 0,03%) (voir figure 7).

La faiblesse des rendements montre que la formation des trois familles de sous-produits de chloration étudiées ne représente qu'une part infime de la consommation en oxydants. Un travail important est donc à réaliser afin de déterminer et quantifier tous les autres composés halogénés générés par la chloration.

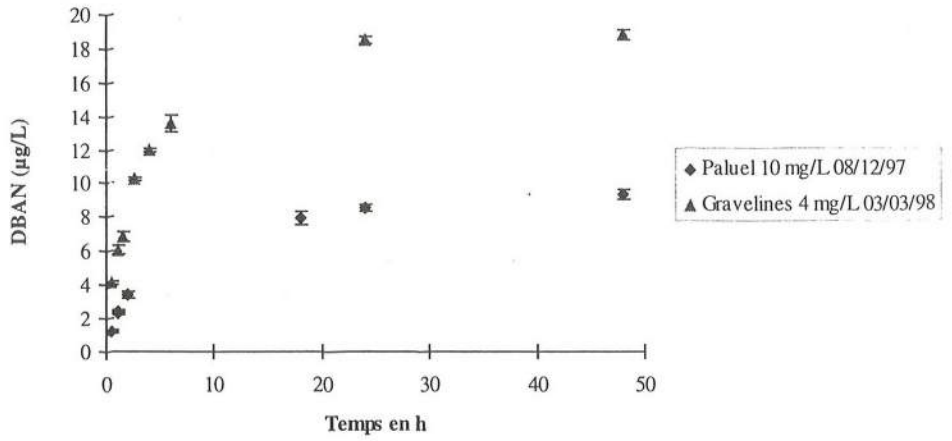


Figure 5 : Cinétique de formation du DBAN pour différentes concentrations en chlore injecté.

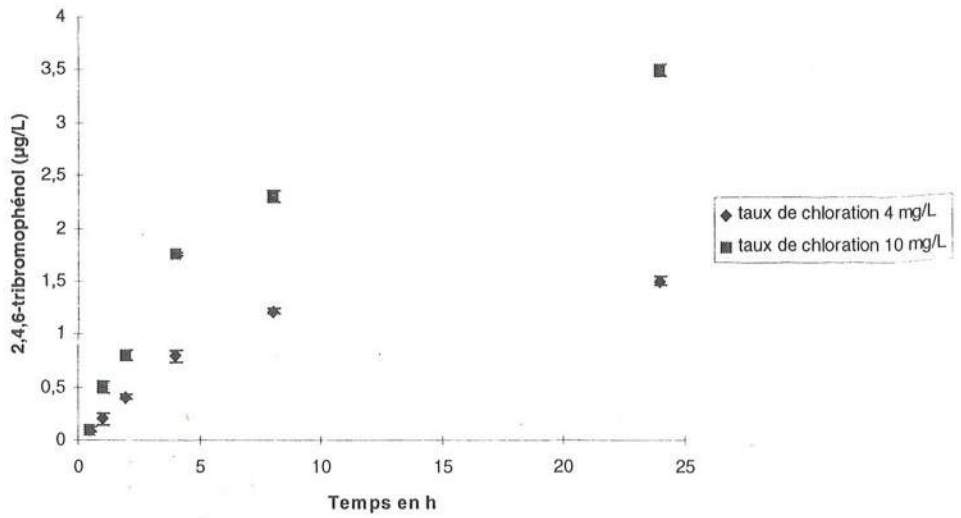


Figure 6 : Cinétique de formation du 2,4,6-tribromophénol (Gravelines, 04/03/98).

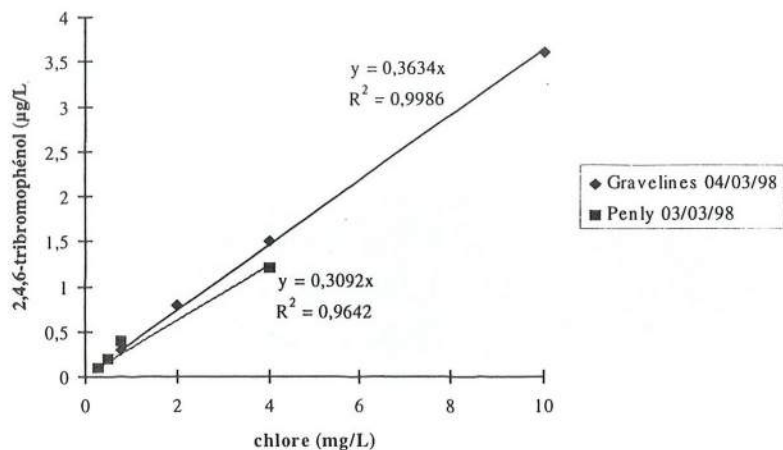


Figure 7 : Concentration de 2,4,6-tribromophénol produit et rendement massique selon le taux de chlore (après 24 h). Essais sur eau de mer prélevée à Gravelines le 04/03/98 et à Penly le 03/03/98

4.2 Suivi de la formation des sous-produits de chloration in situ

Des mesures de THM, haloacétonitriles et halophénols ont été ensuite effectuées sur des échantillons collectés au niveau de déversoirs de rejets des sites de Penly, Gravelines et Paluel de 1995 à 1998.

Seuls le bromoforme, le dibromoacétonitrile et le tribromophénol ont pu être trouvés dans ces eaux de rejets à des concentrations significativement supérieures aux limites de détections des méthodes de mesure utilisées (tableau 3). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Jenner *et al.* (1996) sur des centrales situées en bordure de la Mer du Nord (les concentrations en bromoforme pour les sites de Heysham et Maasvlakte sont respectivement de 25 µg/l et 11 µg/l ; celles du dibromoacétonitrile et du tribromophénol sont de 2,4 µg/l et 0,26 µg/l à Heysham).

	Chlore injecté (mg/l)	σ	CHBr3 (µg/l)	σ	DBAN (µg/l)	σ	TBP (µg/l)	σ
Gravelines	0,81	0,24	24,72	13,23	3,34	0,89	0,33	0,10
Penly	0,34	0,14	7,17	4,88	0,42	0,08	0,10	-
Paluel	0,77	0,03	18,74	5,02	-	-	-	-

Tableau 3 : concentration moyenne de chlore, bromoforme, dibromoacétonitrile et 2,4,6-tribromophénol mesurés sur sites et écarts-type estimés

De plus, les rendements massiques de formation pour ces trois composés sont très proches de ceux déterminés au laboratoire. La répartition moyenne des sous-produits de chloration à

Gravelines est représentée dans la figure 8. On constate que le bromoforme constitue le principal sous-produit de chloration, comme cela a été observé précédemment lors des essais de chloration au laboratoire.

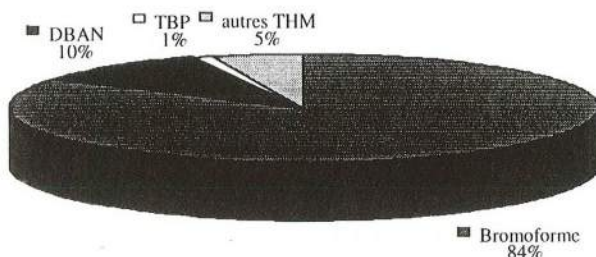


Figure 8 : Répartition moyenne des sous-produits de chloration à Gravelines (chloration : 0,8mg/l)

5. Conclusion

La chloration de l'eau de mer donne lieu à la formation de différents composés halogénés dont les trihalométhanes, les haloacétonitriles et les halophénols que nous avons identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse. Dans chaque famille, on note la forte prédominance d'un seul composé : bromoforme, dibromoacétonitrile et 2,4,6-tribromophénol. Les cinétiques de formation de ces composés sont relativement rapides et les rendements de formation massiques sont faibles (<5%). Les rendements massiques de formation mesurés au laboratoire et sur sites sont presque identiques : la chloration en laboratoire de l'eau de mer des canaux d'amenée de Gravelines, Penly et Paluel à 1 mg/l de chlore produit une quantité de bromoforme comparable à celle trouvée lors de campagnes de prélèvements réalisés de 1995 à 1998 sur les rejets de ces centrales nucléaires, chlorés entre 0,3 mg/l et 1 mg/l, soit entre 7 µg/l et 30 µg/l. Pour le dibromoacétonitrile et le 2,4,6-tribromophénol, les rendements massiques de formation sont également très proches de ceux évalués au laboratoire. Le bromoforme, principal THM formé lors de la chloration de l'eau de mer, représente à lui seul plus de 90% de l'ensemble des composés dosés par CPG. Les autres sous-produits de chloration (halophénols et haloacétonitriles) sont présents à des concentrations très faibles dans les eaux de rejet de centrales, le dibromoacétonitrile et le tribromophénol représentant respectivement à peine 5% et 1% des organohalogénés identifiés et quantifiés.

Environ 250 tonnes de bromoforme sont produites par an par la chloration continue des centrales nucléaires d'EDF situées sur la Manche et Mer du Nord, ce qui ne représenterait pas plus de 10^{-4} fois la production globale annuelle estimée par les algues marines.

Des données écotoxicologiques vont être collectées afin de mieux prendre en compte l'impact de ces sous-produits de chloration sur le milieu marin.

Références bibliographiques

- Abarnou A., 1979. Trihalométhanes formés par chloration de l'eau de mer. 2^{èmes} journées de la thermoécologie, Institut scientifique et technique des pêches maritimes, 14-15 novembre 1979
- Abarnou A., Miossec L., 1992. Chlorinated waters discharged to the marine environment chemistry and environmental impact. An overview. *The Science of the Total Environment*, 126 : 173-197
- Doré M., Goichon J., 1978. Etude d'une méthode d'évaluation globale des précurseurs de la réaction haloforme. *Water Res.*, 14, p 657-663
- Doré M., 1989. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Lavoisier, p 143-326
- Helz G., Hsu R., 1978. Volatile chloro- and bromocarbons in coastal waters. *Limnol. Oceanogr.*, 23, 5 : 858-869
- Hodgeson J., Cohen A., 1990. Determination of chlorination disinfection by products and chlorinated solvents in drinking water by LL extraction and GC with ECD. Method EPA 551 : 169-200
- Jenner H., Taylor C., Van Donk M., Khalanski M., 1996. Chlorination by-products in chlorinated cooling water of some european coastal power stations. *Marine Environmental Research*, 43, 4 : 279-293
- Morizur Y., 1985. *Moyens de lutte contre les salissures marines*. Rapport IFREMER 85/DIT-GO/R05 : 1-25
- Rook J. J., 1974 . Formation of haloforms during chloration of natural water. *Wat Treat. Exam.*, 23 : 2 34-243
- Soniassy R., Sandra P., Schlett C., 1994. *Water Analysis*, ed Hewlett-Packart Compagny, Germany, 278 p
- Sugam R., Helz G., 1977. Speciation of chlorine produced oxydant in marine waters : theoretical aspects. *Chesapeake Science*, 18, 1 : 116-118
- Wajon J., Morris J., 1980. Bromamination chemistry : rates of formation of NH₂Br and some N-bromamino acids. in *Water Chlorination-Environmental Impact and Health Effects*, volume 3; Ann Arbor Science : 171-181
- Wong G., Davidson J., 1977. The fate of chlorine in sea water. *Water Research*, 11 : 971-978

OXYDATION DE MOLECULES ORGANIQUES DISSOUTES AU COURS DES TRAITEMENTS DE L'EAU : ROLE DES REACTIONS RADICALAIRES

Anne VENTURA, Valérie CAMEL, Alain BERMOND
Institut National Agronomique Paris-Grignon, Laboratoire de Chimie Analytique,
16 rue Claude Bernard 75005 Paris (France)

Résumé

La potabilisation d'une eau de surface impose l'élimination d'une partie importante de la matière organique présente. L'oxydation par l'ozone constitue l'une des étapes du traitement qui permet d'atteindre cet objectif. Toutefois, certaines molécules ne sont pas oxydées dans les conditions classiques d'ozonation. Elles nécessitent par conséquent une oxydation plus poussée, réalisée grâce à la génération dans l'eau à traiter de radicaux hydroxyles OH° , dont le pouvoir oxydant est très élevé. Plusieurs procédés assurent cette génération ; les plus répandus sont le couplage ozone-peroxyde d'hydrogène et le réactif ferreux-peroxyde d'hydrogène (plus connu sous le nom **réactif de Fenton**). Pour ce dernier, la production de radicaux OH° résulte de l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique par le peroxyde d'hydrogène. Ces oxydants combinés présentent malgré tout un certain nombre de désavantages. En particulier, leur coût de mise en œuvre est relativement élevé en raison de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène. De plus, dans le cas du réactif de Fenton, on peut observer un épuisement progressif de la concentration en fer ferreux, celle-ci devenant le facteur limitant de la réaction. C'est pourquoi les méthodes électrochimiques ont déjà été utilisées afin de générer continuellement le fer ferreux à partir du fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène à partir de l'oxygène dissous. La génération électrochimique du réactif de Fenton (**électro-Fenton**) présente des avantages majeurs : (1) aucun ajout de réactif mis à part une quantité catalytique de fer, d'où un coût réduit ; (2) par les faibles concentrations de fer ferrique mises en œuvre, une solubilité du fer jusqu'à pH 5 ; (3) la possibilité théorique de quantifier le nombre de OH° formés grâce au suivi de l'intensité au cours de la réaction (si le fer ferrique uniquement est réduit).

Les résultats présentés sont obtenus avec un colorant, l'azocarmin B, choisi comme modèle simple de la matière organique naturelle. En premier lieu, l'oxydation a été conduite à un potentiel ($E = 215 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) où seul le fer ferrique est réduit, en présence de peroxyde d'hydrogène. Diverses concentrations de fer et de peroxyde d'hydrogène ont été testées, et les performances sont comparées à celles du réactif de Fenton. Ensuite, les résultats obtenus lors de la génération simultanée du fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène sont présentés ($E = -200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$). Ces essais, ainsi que quelques tests préliminaires réalisés sur l'atrazine, montrent les ressources importantes de la génération électrochimique de radicaux.

Mots clés : Oxydation, Fenton, électro-Fenton, radicaux

1. Contexte

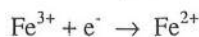
La matière organique présente dans les eaux brutes destinées à être potabilisées doit être éliminée en grande partie lors du traitement de potabilisation, afin de distribuer une eau conforme à la réglementation et de limiter la reviviscence bactérienne dans le réseau. Pour les eaux usées on est également confronté à la nécessité de dégrader la matière organique afin de limiter son rejet dans le milieu naturel. Cette élimination peut être assurée par une étape d'oxydation chimique. L'ozone est généralement retenu comme oxydant en raison de son fort pouvoir oxydant. Malgré tout, certaines molécules sont réfractaires à l'oxydation par l'ozone seule (c'est par exemple le cas de l'atrazine) ; il est donc préférable de mettre en œuvre des procédés d'oxydation avancée, c'est-à-dire des systèmes générant l'entité radicalaire OH° très oxydante. Les systèmes les plus utilisés à l'heure actuelle sont le couplage ozone-peroxyde d'hydrogène, et le réactif de Fenton ($\text{Fe(II)-H}_2\text{O}_2$). Toutefois ces systèmes présentent un certain nombre d'inconvénients, en particulier un coût élevé en raison de l'ajout de H_2O_2 , et la difficulté de maîtriser le nombre de radicaux formés (et donc par voie de conséquence les réactions se déroulant dans le milieu). En outre, le réactif de Fenton souffre d'un appauvrissement en fer ferreux (en raison de son oxydation en fer ferrique, et de sa lente régénération en fer ferreux ensuite) (Al-Hayek et Doré, 1985) ; enfin, son efficacité impose un pH voisin de 3. C'est pourquoi l'utilisation d'un système électrochimique assurant une génération *in situ* du fer ferreux à partir de fer ferrique est particulièrement séduisante. En outre, il est également possible de générer le peroxyde d'hydrogène dans le milieu par réduction de l'oxygène dissous. Nous avons appliqué ce système (désigné sous le nom d'**électro-Fenton**) à l'oxydation de deux molécules modèles : l'azocarmin B (un colorant, modèle simple de la matière organique naturelle) et l'atrazine (herbicide fréquemment rencontré dans les eaux de surface, dont le schéma de dégradation par les radicaux est connu, l'acide cyanurique constituant le sous-produit d'oxydation ultime). Les résultats obtenus ont été, à chaque fois, comparés à ceux obtenus avec le réactif de Fenton classique.

2. Le système Fer- H_2O_2

2.1 La génération électrochimique du réactif de Fenton

Plusieurs systèmes électrochimiques ont été utilisés pour générer le réactif de Fenton. Les principaux sont rassemblés dans le Tableau I ; le plus souvent ils mettent en œuvre des cathodes en mercure.

Le fer ferreux est produit par réduction du fer ferrique :



Le peroxyde d'hydrogène est soit rajouté directement dans le milieu, soit généré par réduction de l'oxygène dissous, selon la réaction :



Application	Nature de la cathode	Source de Fe ²⁺	Source de H ₂ O ₂	Référence
Hydroxylation de l'acide benzoïque	Nappe de Hg ou Pt	Réduction de Fe ³⁺	Réduction de O ₂	Oturan et Pinson (1995)
Hydroxylation de l'acide salicylique	Nappe de Hg	Réduction de Fe ³⁺ ou ajout de Fe ²⁺	Ajout de H ₂ O ₂ ou réduction de O ₂	Oturan et al. (1992)
Hydroxylation du benzène et du phénol	Nappe de Hg	Pas de fer ou réduction de Fe ³⁺	Ajout de H ₂ O ₂ ou réduction de O ₂	Fleszar et al. (1977)
Hydroxylation du benzène et du phénol	Nappe de Hg, Pb ou Cu	Pas de fer, ou ajout de Fe ²⁺	Réduction de O ₂	Fleszar et Sobkowiak (1983)
Dégradation de l'aniline et de la 4-chloroaniline	Carbone-PTFE* alimentée en O ₂	Pas de fer	Réduction de O ₂	Brillas et al. (1995)
Oxydation d'eaux usées de l'industrie textile	Plaque en acier inoxydable	Anode en fer	Réduction de O ₂	Lin et Peng (1996)
Oxydation d'eaux usées de l'industrie textile	Fer	Anode en fer	Ajout de H ₂ O ₂	Lin et Chen (1997)

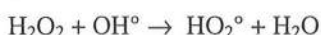
* PTFE : polytétrafluoroéthylène.

Tableau I : Principales applications de la génération électrochimique du réactif de Fenton.

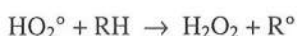
Une application a montré que l'hydroxylation du benzène est possible lors de la réduction de l'oxygène en l'absence de fer dans le milieu (Fleszar et Sobkowiak, 1983). L'ajout de fer permet évidemment d'accélérer la réaction, en raison d'une génération plus facile des radicaux hydroxyles. D'autres résultats sur la dégradation de l'aniline et de la chloroaniline confirment la formation de radicaux hydroxyles en l'absence de fer (Brillas *et al.*, 1995). La réaction d'initiation des radicaux proposée serait la suivante :



Les radicaux formés peuvent ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former de nouveaux radicaux :



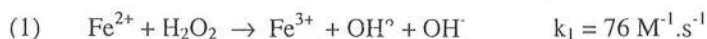
La dégradation des composés organiques peut alors se faire à partir de l'action de ces radicaux (Brillas *et al.*, 1995) :



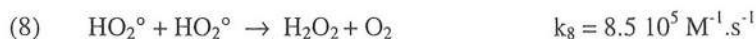
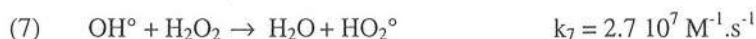
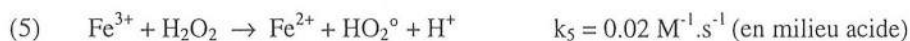
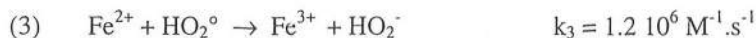
Dans l'étude que nous avons entreprise, nous avons choisi de mettre en œuvre la réduction du fer ferrique à une nappe de mercure, le peroxyde d'hydrogène étant soit rajouté à la solution, soit produit simultanément par réduction de l'oxygène dissous.

2.2 Principales réactions radicalaires

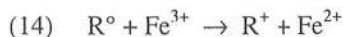
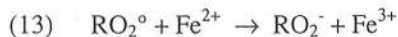
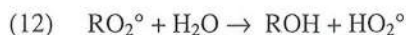
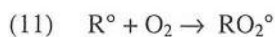
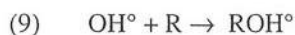
Les réactions intervenant dans le système Fenton classique sont bien connues (Walling, 1975), (Walling et Cleary, 1977). La réaction initiale est l'oxydation du fer ferreux par le peroxyde d'hydrogène :



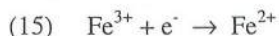
Elle est suivie d'un certain nombre de réactions (Walling, 1975), (Sun et Pignatello, 1993), (Chen et Pignatello, 1997) :



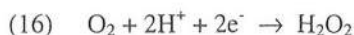
En présence du substrat organique (noté R ou RH), on a les réactions (Al-Hayek et Doré, 1985):



Lors de la génération électrochimique du fer ferreux à partir de fer ferrique, on a en plus :



En présence de peroxyde d'hydrogène, on a donc la réaction de Fenton (réaction (1)) qui se produit. Lorsqu'on réduit simultanément l'oxygène, on réalise la réaction suivante (Oturán et Pinson, 1995):



La figure 1 résume les principales réactions intervenant dans le système d'électro-Fenton.

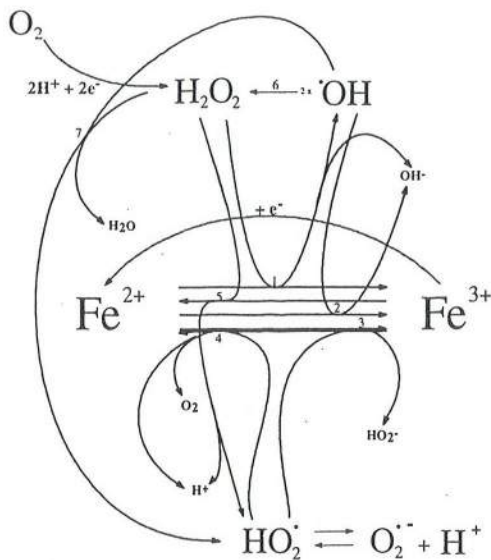


Figure 1 : Réactions intervenant en présence du système électro-Fenton.

3. Matériel et Méthodes

3.1 Réactifs utilisés

Les solutions des composés étudiés sont réalisées à partir des produits sous forme solide (azocarmine B, $C_{28}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$: Fluka ; atrazine et simazine : certifiées à 97%, CIL Cluzeau).

Le fer ferreux et le fer ferrique sont ajoutés sous forme de sulfate de fer, respectivement ($FeSO_4 \cdot 7 H_2O$) (Merck, qualité pour analyse) et $Fe_2(SO_4)_3$ (Normapur, Prolabo). Le pH des solutions est ajusté à 3 avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4 , RP Normapur pour analyses, 95%, Prolabo).

Le mercure utilisé est de qualité pour la polarographie (Merck). Le peroxyde d'hydrogène est sous forme de solution stabilisée à 30% (Merck).

3.2 Cellule électrochimique

La cellule (25 mL) comprend une connexion métallique en son fond. Une agitation en continu assure l'homogénéisation de la solution.

Les trois électrodes utilisées sont les suivantes :

- électrode de travail : nappe de mercure (surface voisine de 12 cm^2)
- électrode auxiliaire : fil de platine
- électrode de référence : Ag/AgCl

Les électrodes auxiliaires et de référence sont placées dans un compartiment, rempli de solution aqueuse (pH 3).

Lors des réactions d'électro-Fenton, un potentiel est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, grâce à un potentiostat (Tacussel ASA 100-1). Le courant entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail est suivi ; dans le cas où seul le fer ferrique est réduit, ce courant est proportionnel à la concentration en fer ferrique dans la solution.

Lors des réactions de Fenton, on mesure le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ; l'application de la loi de Nernst permet de connaître les concentrations respectives de fer ferreux et ferrique.

3.3 Dégradation de l'azocarmin B

La dégradation de l'azocarmin B a été suivie en continu, grâce au montage expérimental présenté sur la figure 2. Une pompe (Beckman, modèle 110A) assure la circulation en continu de la solution à travers la cellule d'un spectrophotomètre UV-visible (Jasco 875-UV). La mesure de l'absorbance à 516 nm permet, grâce à un étalonnage, de connaître la concentration d'azocarmin B non dégradée à un instant donné.

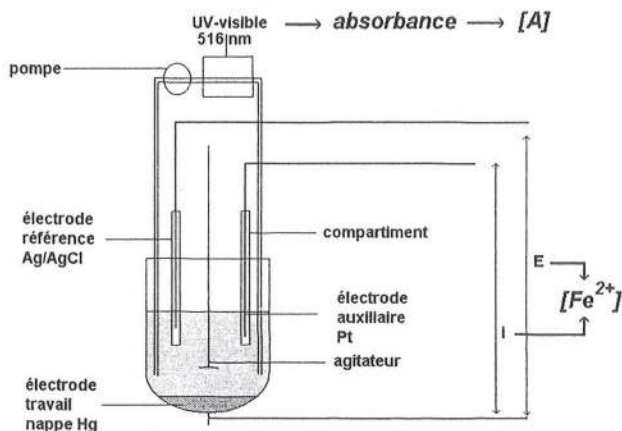


Figure 2 : Montage expérimental utilisé pour le suivi de l'oxydation de l'azocarmin B.

3.4 Dégradation de l'atrazine

Contrairement à l'azocarmin B, l'atrazine ne peut être suivie en continu par simple spectrophotométrie car les produits d'oxydation de cette molécule présentent un maximum d'absorbance à la même longueur d'onde (221 nm). Par conséquent, il est nécessaire de réaliser au préalable une séparation chromatographique. Ceci a été réalisé par chromatographie en phase liquide (LC) (pompe microgradient Applied Biosystems 1410 ; vanne d'injection Rheodyne 8125, 20 μ L) couplée à un spectrophotomètre (Applied Biosystems 785A ; 221 nm) et à un spectromètre de masse (MS) (PE Sciex API 100) via une interface électrospray. La séparation est effectuée sur une colonne de silice greffée C₁₈

(Spherisorb, 100 mm x 1.0 mm i.d., 5 μm), avec un mélange méthanol/eau (acidifiés par 0.04 % d'acide tormique) 50/50 (70 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$).

L'utilisation du spectromètre de masse impose l'élimination des sels inorganiques de la solution. Pour cela, une extraction en phase solide sur cartouches C₁₈ (Supelclean C18, 1 g, 6 mL) a été réalisée, selon les conditions suivantes : conditionnement avec 2 mL de méthanol, 2 mL d'acétate d'éthyle, 2 mL de méthanol, et 2 mL d'eau (pH 3) ; passage de l'échantillon aqueux (15 mL) ; séchage pendant 15 min à l'air ; élution avec 2,5 mL de méthanol. Après ajout de 2,5 mL d'eau, l'extrait est injecté en LC-MS. Nous avons opéré par étalonnage interne pour quantifier l'atrazine, en choisissant la simazine comme étalon ; celui-ci a été rajouté à la solution avant l'extraction en phase solide, afin de s'affranchir des possibles pertes lors du traitement de l'échantillon (voir figure 3).

Après chaque prélèvement à un temps t donné, la réaction a été stoppée par l'ajout de 1 mL de méthanol (ce solvant étant un piège à radicaux).

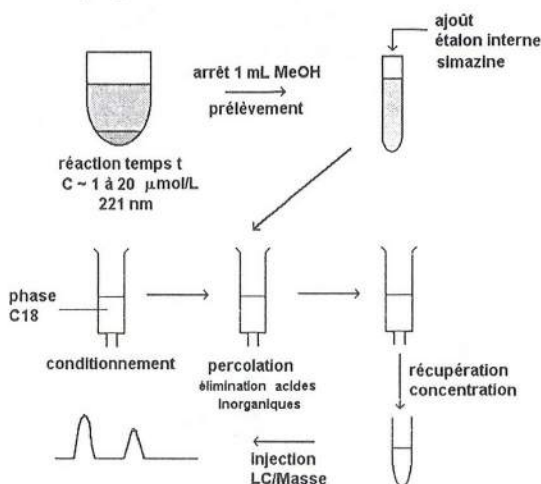


Figure 3 : Traitement de l'échantillon avant analyse de l'atrazine par LC-MS.

4. Résultats et discussion

4.1 Dégradation de l'azocarminine

Réduction du fer ferrique en présence de peroxyde d'hydrogène

La réduction du fer ferrique seul est réalisée à un potentiel de + 215 mV. Les suivis de la disparition de l'azocarminine B pour les trois systèmes, Fenton, électro-Fenton et le témoin (Fe(III)-H₂O₂ sans potentiel) pour un rapport [H₂O₂]/[Fe]=1 sont similaires (voir figure 4) ; on observe à chaque fois un pallier, pour environ 50% d'abattement de l'azocarminine B. Le suivi de fer ferreux au cours de ces réactions est donné figure 5.

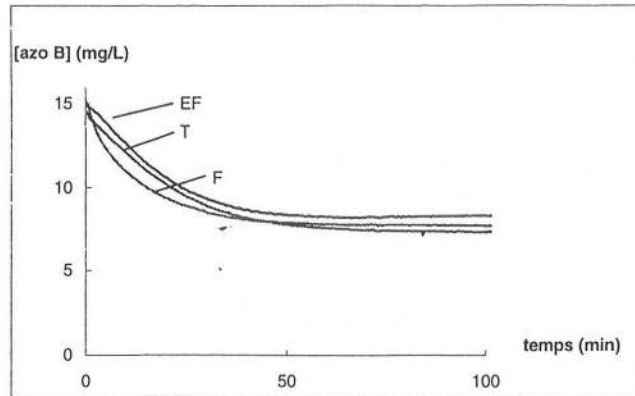


Figure 4 : Dégradation de l'azocarmine B en présence d'un rapport $[H_2O_2]/[Fe] = 1$.
 EF : électro-Fenton (à + 215 mV) ; F : Fenton ; T : témoin
 Conditions expérimentales : $pH = 3$; $[H_2O_2] = [Fe] = [azo B] = 3 \cdot 10^{-5} M$.

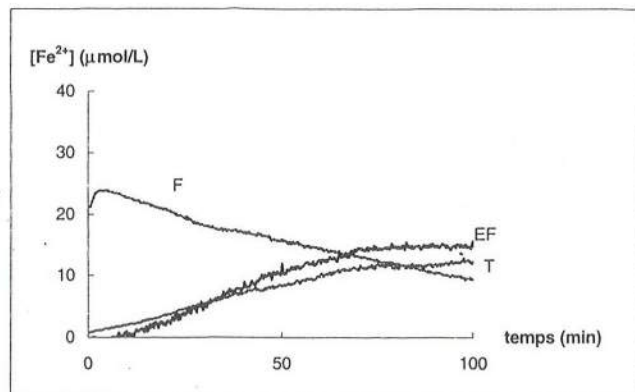


Figure 5 : Suivi du fer ferreux lors de la dégradation de l'azocarmine B en présence d'un rapport $[H_2O_2]/[Fe] = 1$.
 EF : électro-Fenton (à + 215 mV) ; F : Fenton ; T : témoin
 Conditions expérimentales : $pH = 3$; $[H_2O_2] = [Fe] = [azo B] = 3 \cdot 10^{-5} M$.

Au cours de la réaction de Fenton on observe l'appauvrissement en fer ferreux, et parallèlement la formation de fer ferreux au cours de la réaction d'électro-Fenton. Initialement le fer ferreux est généré dans le milieu ; au début il réagit avec H_2O_2 et redonne du fer ferrique ; par la suite, la teneur en H_2O_2 diminue, et du fer ferreux s'accumule dans la solution. On remarque que pour le témoin ($Fe^{3+}-H_2O_2$, en l'absence de réaction électrochimique) le fer ferreux est également généré dans le milieu, ce qui conduit à un abattement comparable à ceux par Fenton et électro-Fenton. Par ailleurs, on peut noter un excès de fer ferreux pour la réaction de Fenton, ce qui suggère que l'abattement limité de l'azocarmine B résulte d'une limitation en H_2O_2 . Pour confirmer cette hypothèse, les mêmes expériences ont été réalisées avec un excès de peroxyde d'hydrogène ($[H_2O_2]/[Fe]=10$). Les résultats sont donnés figure 6.

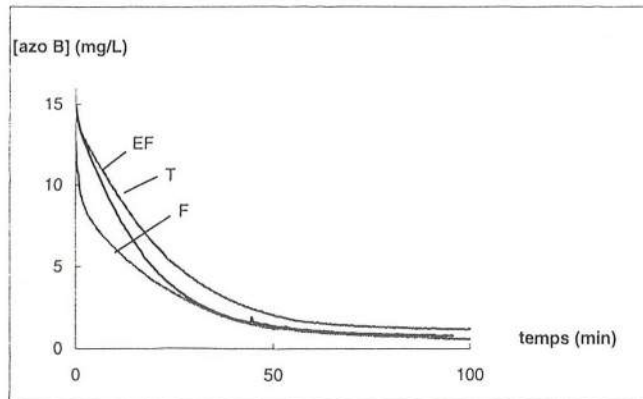


Figure 6 : Dégradation de l'azocarmine B en présence d'un rapport $[H_2O_2]/[Fe] = 10$
 EF : électro-Fenton (à + 215 mV) ; F : Fenton ; T : témoin
 Conditions expérimentales : $pH = 3$; $[H_2O_2] = 3.10^{-4} M$; $[Fe] = [azo B] = 3.10^{-5} M$

Dans ces conditions l'azocarmine B est totalement dégradée par le réactif de Fenton. En outre, si le réactif de Fenton est initialement le plus rapide (en raison d'un nombre de radicaux initialement générés très important), les performances des deux systèmes Fenton et électro-Fenton sont sensiblement comparables par la suite. A nouveau la dégradation du colorant en présence du témoin est très importante. Il est vraisemblable que pour le témoin il se produit en premier la réaction (5), suivie de la réaction (4), ce qui génère du fer ferreux dans le milieu ; celui-ci peut ensuite réagir avec H_2O_2 pour redonner des radicaux. De plus, la structure moléculaire complexe de l'azocarmine B laisse à penser que des produits d'oxydation de celle-ci favorisent la génération du fer ferreux dans le milieu, selon la réaction (14) ; en effet certains composés aromatiques (quinones) favorisent cette réaction (Chen et Pignatello, 1997). D'autres études ont déjà montré l'abattement possible de molécules organiques par le système $Fe^{3+}-H_2O_2$ à pH 3 (Pignatello et Huang, 1993), (Sun et Pignatello, 1993), (Chen et Pignatello, 1997). Le suivi du fer ferreux dans la solution est donné figure 7.

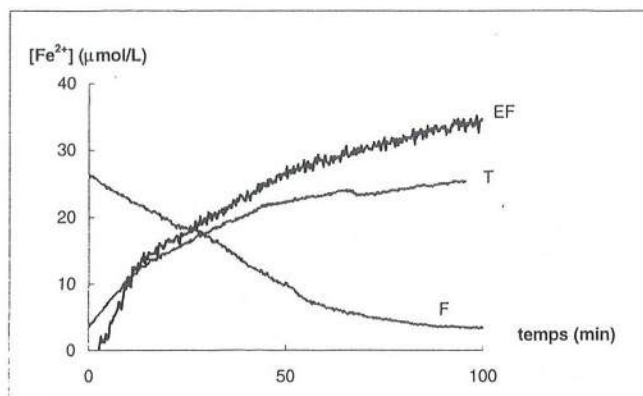


Figure 7 : Suivi du fer ferreux lors de la dégradation de l'azocarmine B en présence d'un rapport avec $[H_2O_2]/[Fe] = 10$.
 EF : électro-Fenton (à + 215 mV) ; F : Fenton ; T : témoin
 Conditions expérimentales : $pH = 3$; $[H_2O_2] = 3.10^{-4} M$; $[Fe] = [azo B] = 3.10^{-5} M$.

Cette figure montre l'appauvrissement important en fer ferreux au cours de la réaction de Fenton (qui a lieu plus rapidement que précédemment), ainsi que l'accumulation de fer ferreux avec les systèmes électro-Fenton et Fe^{3+} - H_2O_2 .

Réduction du fer ferrique et réduction simultanée de l'oxygène

La réduction simultanée du fer ferrique et de l'oxygène est réalisée à -200 mV. La figure 8 montre la diminution de la concentration en azocarmine B pour les trois systèmes suivants : électro-fenton, H_2O_2 , et H_2O_2 (à -200 mV).

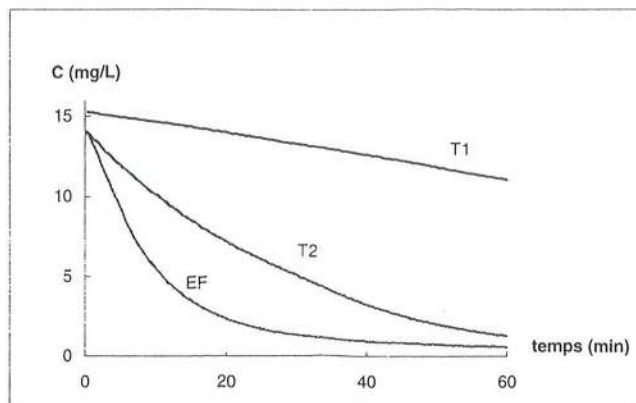


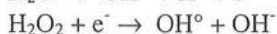
Figure 8 : Dégradation de l'azocarmine B lors de la génération électrochimique de Fe^{2+} et H_2O_2 .

EF : électro-Fenton (à -200 mV) ; T1 : H_2O_2 ; T2 : H_2O_2 (à -200 mV)

Conditions expérimentales : $\text{pH} = 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-4}$ M ;

$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{azo B}] = 3 \cdot 10^{-5}$ M.

On constate tout d'abord l'efficacité importante du système électro-Fenton, ce qui confirme la potentialité de ce système pour le traitement de l'eau. On observe une cinétique de dégradation comparable à celles obtenues précédemment en présence de peroxyde d'hydrogène ou avec le réactif de Fenton. Par contre on note une dégradation relativement importante de l'azocarmine B avec le système électrochimique en l'absence de fer (H_2O_2 à -200 mV). Dans ce cas, on peut envisager l'une des deux réactions de génération des radicaux hydroxyles :



Ainsi l'oxydation de l'eau (à une électrode de platine) a été utilisée afin d'oxyder le phénol (Comminellis et Pulgarin, 1991). De même, l'hydroxylation du phénol en présence de H_2O_2 (à un potentiel réducteur) et sans ajout de fer semble être liée à la décomposition catalytique de H_2O_2 à la surface de l'électrode (Fleszar *et al.*, 1977). Par ailleurs, il n'est pas exclu que la présence de traces de fer ait contribué à une génération radicalaire dans la solution.

4.2 Dégradation de l'atrazine

La réduction du fer ferrique en présence de peroxyde d'hydrogène a été testée sur l'atrazine, et comparée au réactif classique de Fenton, ainsi qu'au témoin (Fe^{3+} - H_2O_2). Comme le montre la figure 9, le système électro-Fenton offre à nouveau des performances comparables à celles du réactif classique. En revanche, on constate une faible dégradation par le système

$\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$, ce qui confirme le rôle joué par les produits de dégradation de l'azocarmine B dans la génération des radicaux.

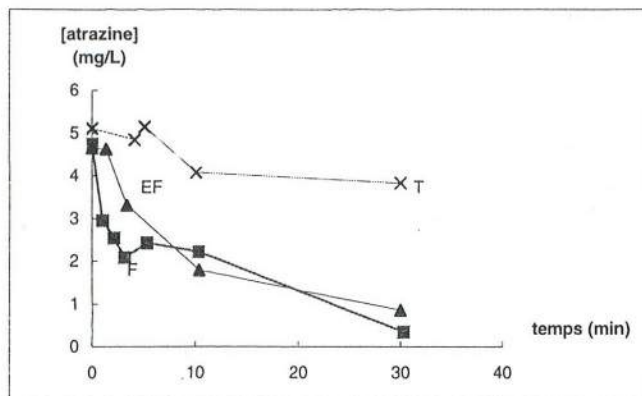


Figure 9 : Dégradation de l'atrazine en présence d'un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}] = 10$.
 EF : électro-Fenton (à + 215 mV) ; F : Fenton ; T : témoin
 Conditions expérimentales : $\text{pH} = 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$;
 $[\text{Fe}] = [\text{atrazine}] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

5. Conclusion

Cette étude préliminaire montre la faisabilité de la régénération électrochimique du fer ferreux pour dégrader par oxydation de type Fenton des molécules organiques. L'efficacité de ce procédé dépend cependant de nombreux facteurs ; en particulier elle peut être limitée lorsque les produits d'oxydation participent à la régénération du fer ferreux (cas de l'azocarmine B).

De nombreuses perspectives d'application de ce procédé au traitement des eaux sont envisageables. Pour des raisons de coût, elles font appel à la réduction simultanée du fer ferrique en fer ferreux et de l'oxygène dissous en peroxyde d'hydrogène. Par ailleurs, il sera intéressant d'étudier l'efficacité de ces réactions à des pH proches de la neutralité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AL-HAYEK N., DORE M., 1985. Oxidation des composés organiques par le réactif de Fenton: possibilités et limites. *Environ. Technol. Lett.*, 6, 37-50.
- BRILLAS E., BASTIDA R. M., LLOSA E., CASADO J., 1995. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1733-1741.
- CHEN R., PIGNATELLO J. J., 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2399-2406.
- COMNINELLIS C., PULGARIN C., 1991. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 21, 703-708.
- FLESZAR B., SOBKOWIAK A., 1983. Hydroxylation of benzene and phenol during electroreduction of oxygen. *Electrochim. Acta*, 28, 1315-1318.
- FLESZAR B., SOBKOWIAK A., KOWALSKI J., 1977. Electrochemical investigations on reactions of benzene and phenol with hydroxyl radicals. *Roczn. Chem.*, 51, 339-344.
- LIN S. H., PENG C. F., 1996. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Wat. Res.*, 30, 587-592.
- LIN S. H., CHEN M. L., 1997. Textile wastewater treatment by enhanced electrochemical method and ion exchange. *Environ. Technol.*, 18, 739-746.
- OTURAN M. A., PINSON J., BIZOT J., DEPREZ D., TERLAIN B., 1992. Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals. *J. Electroanal. Chem.*, 334, 103-109.
- OTURAN M. A., PINSON J., 1995. Hydroxylation of electrochemically generated OH° radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid : products and isomer's distribution. *J. Phys. Chem.*, 99, 13948-13954.
- PIGNATELLO J. J., HUANG L. Q., 1993. Degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted iron-catalyzed hydrogen peroxide. *Wat. Res.*, 27, 1731-1736.
- SUN Y., PIGNATELLO J. J., 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 304-310.
- WALLING C., 1975. Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.
- WALLING C., CLEARY M., 1977. Oxygen evolution as a critical test of mechanism in the ferric-ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Int. J. Chem. Kinet.*, 9, 595-601.

**EVOLUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE
DANS LES MILIEUX NATURELS**

DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE ET PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES MIS EN JEU DANS UNE BERGE DE L'ESSONNE

Cyril Moneron, Jean-Marie Mouchel, *CEREVE (ENPC-ENGREF-UPVM)*,
6 et 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne,
77455 Marne la Vallée Cedex 2.
Tél : 01 64 15 36 16, Fax : 01 64 15 37 64, Email : moneron@cereve.enpc.fr

Résumé

Les processus de transformation des nutriments au sein d'une berge ont été étudiés sur un site représentatif des fonds de vallées crayeuses à tourbe, nombreuses dans le bassin parisien. Une particularité de ce site est un sens d'écoulement de l'eau orienté de la rivière vers la berge ; ainsi, la qualité de l'eau est parfaitement connue à son entrée dans la berge. Des cellules à dialyses ont été insérées horizontalement dans la berge pour comprendre les processus de transformation de l'azote et du phosphore et les interactions qui les relient à la circulation de l'eau ainsi qu'aux cycles de l'oxygène, du carbone, du fer et du manganèse.

L'eau de la rivière s'infiltré horizontalement dans la berge à des vitesses variant de $9,3 \text{ cm}\cdot\text{j}^{-1}$ en hiver à $66 \text{ cm}\cdot\text{j}^{-1}$ en été. Les profils de concentration obtenus dans l'eau interstitielle traduisent une variabilité temporelle importante. Alors que les gradients de concentrations sont beaucoup plus marqués au mois de novembre ($83 \text{ mg-N-NO}_3 \cdot \text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) qu'au mois de juillet ($37 \text{ mg-N-NO}_3 \cdot \text{L}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), les flux d'élimination de nitrates sont en juillet supérieurs d'un facteur 8,2 à ceux de novembre, respectivement de $2,46$ et $0,3 \text{ g-N-NO}_3 \cdot \text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$. L'activité moyenne de la biomasse est 4,4 fois plus élevée en juillet qu'en novembre, passant de $24,6$ à $6,0 \text{ g-N-NO}_3 \cdot \text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$. Par conséquent, l'efficacité dénitrifiante de ce milieu est essentiellement liée à la vitesse d'écoulement de l'eau, et à un moindre niveau à l'activité saisonnière de la biomasse.

Une augmentation inattendue des teneurs en carbone organique dissous dans l'eau interstitielle est observée en juillet. Tenant compte des processus consommateurs de carbone (respiration aérobie, dénitrification, réduction des hydroxydes de fer et manganèse), la production totale de carbone organique est estimée à $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$. En regard des réserves de carbone organique disponibles dans la berge ($12 \text{ kg-COT}\cdot\text{m}^{-3}$), cette quantité représenterait une consommation mensuelle de 13,5 % du stock total de carbone de la berge. Une telle consommation ne peut s'expliquer que par une accumulation de carbone non ou peu dégradable en hiver ou par une surproduction estivale de carbone organique dissous assimilable, d'origine végétale ou bactérienne.

La comparaison des flux d'ammonium et d'orthophosphates révèle l'importance quantitative de processus affectant les quantités d'orthophosphates autres que la minéralisation de la matière organique. L'évolution comparée des concentrations en PO_4^{3-} et en Fe^{2+} permet de mettre en évidence une réduction du matériel minéral et notamment des hydroxydes de fer conduisant à une solubilisation des orthophosphates qui leur étaient chimiquement liés.

1. Introduction

La maîtrise des apports de substances nutritives au milieu aquatique doit faire appel à de nombreuses techniques à employer en complémentarité. Étant donné la multiplicité des sources de nutriments à l'échelle d'un bassin versant, et les très bas niveaux de concentration qu'il serait souhaitable d'atteindre, la maîtrise complète des apports demanderait la mise en œuvre à grande échelle d'une technicité incomplètement maîtrisée ou non souhaitée par les différents acteurs. Il est par conséquent utile de tirer également le meilleur parti de toutes les potentialités régulatrices de l'hydrosystème.

Les petits cours d'eau ont un pouvoir de rétention considérable, au moins à certaines époques de l'année. Dans la plupart des cas, leur aménagement et leur gestion sont l'objet de conflits : typiquement, faucardage et rectification des lits versus maintien de macrophytes ou de noues, utilisation de terres agricoles jusqu'à la limite des berges versus aménagement de ripisylves. Dans ce contexte, et dans le contexte de la loi sur l'eau de 1992 qui cherche également à limiter le transfert des nutriments vers l'aval, il devient important de convaincre les acteurs locaux du bien fondé d'une gestion optimale des cours d'eau. Alors que les zones humides artificielles sont bien connues en terme de bilans et de processus, le fonctionnement des zones humides naturelles et leur intérêt vis à vis de la qualité de l'eau nécessitent un apport de connaissances. D'autre part, les modèles de qualité de rivière, par manque d'information, ne prennent peu ou pas en compte les milieux connexes de la colonne d'eau. Deux compartiments principaux se dégagent, à savoir l'interface eau-sédiment, où réside un biofilm constitué de microorganismes auxquels s'agrègent des particules en suspension dans la rivière, et les berges, caractérisées par un sol constitué porteur de végétation, dans lesquelles peut s'infiltrer l'eau de la rivière. Il importe de comparer le rôle respectif de chacun de ces compartiments et d'utiliser leurs caractères différents pour mieux analyser les processus biogéochimiques.

Dans un souci d'apporter des réponses aux modélisateurs, mais également pour optimiser la gestion de la qualité des cours d'eau, l'objectif de ce travail est d'évaluer le rôle potentiel des milieux riverains sur la qualité des eaux de rivières, et plus précisément de comprendre le fonctionnement du système, d'analyser les processus de transformation de l'azote et du phosphore, et les interactions qui les relient à la circulation de l'eau, aux cycles de l'oxygène, du carbone, du fer et du manganèse.

Pour réaliser ce travail, nous avons choisi de travailler sur un site représentatif des fonds de vallées crayeuses à tourbe, nombreuses dans le bassin parisien. De plus, comme les berges jouent un rôle proportionnellement plus important dans les petits que dans les grands cours d'eau, nous nous sommes placés dans la partie amont de l'Essonne.

2. Matériel et méthodes

2.1 Présentation du site

L'Essonne est un affluent en rive gauche de la Seine. Elle est peu anthropisée dans sa partie amont drainant la nappe du plateau de Beauce. Le site que nous avons retenu pour cette étude est un marais tourbeux, de quelques hectares, reposant sur un socle calcaire, situé en rive droite de l'Essonne, dans la commune de Buno-Bonnevaux (figure 1). La végétation en place, à base de *phragmites*, est abondante et caractéristique des zones humides. L'hydraulique de ce

site est fort simple : au contraire de nombreuses zones humides riveraines où l'eau s'écoule préférentiellement de la nappe vers le cours d'eau, c'est l'Essonne qui alimente le marais de Buno. L'alimentation de l'Essonne, essentiellement d'origine souterraine, lui confère des caractéristiques physico-chimiques proches de celles d'une nappe. Cette configuration est par conséquent très avantageuse pour l'étude du transfert de nutriments car nous pouvons connaître parfaitement la qualité de l'eau qui entre dans le marais. En moyenne annuelle, la composition des eaux de l'Essonne à cet endroit est de l'ordre de $4,0 \text{ mg-N-NO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, de $0,1 \text{ mg-N-NH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$, de $0,3 \text{ mg-P-PO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$, de $4,2 \text{ mg-COD} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $8 \text{ mg-MES} \cdot \text{L}^{-1}$. Le fonctionnement hydraulique amont de l'Essonne est fortement lié à l'existence d'une succession de vannages privés. Les hauteurs d'eau, au niveau du marais de Buno-Bonnevaux, sont relativement constantes dans le temps.

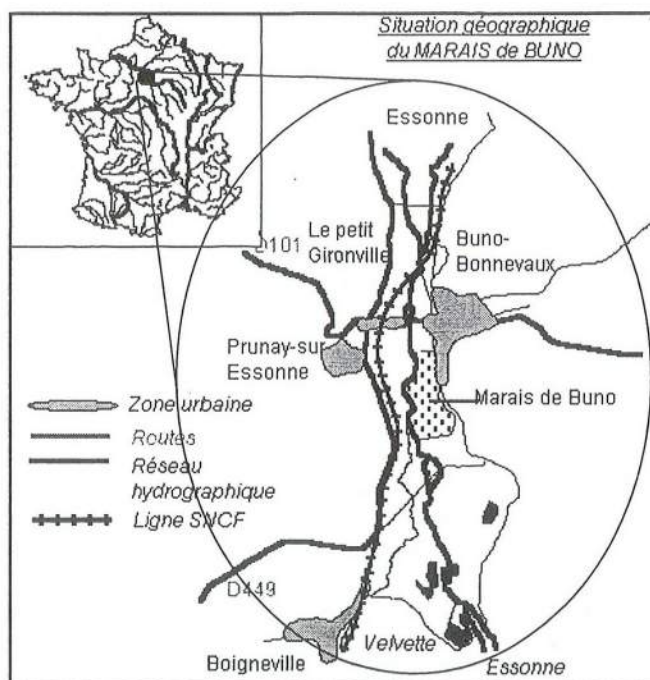


Figure 1 : Présentation géographique du site de prélèvement. Le marais de Buno-Bonnevaux se situe dans la partie amont de l'Essonne, en rive droite.

2.2 Présentation des techniques employées

Le dispositif piézométrique.

La connaissance du fonctionnement hydraulique du système Essonne-Marais est un aspect essentiel de cette étude. Pour y parvenir, nous avons équipé le site de dix-huit piézomètres répartis en six stations ME8b; ME8, ME7, ME6, ME5, ME4b (figure 2) respectivement distantes de 0,5, 1, 2, 5, 10 et 15 mètres de la rivière. Chacune possède deux à trois piézomètres à des profondeurs d'enfouissement fixes de 0,8, 1,5 ou 2 mètres. Un dernier piézomètre se situe dans le lit de la rivière. Ces équipements, nivelés en coordonnées N.G.F., permettent de faire des prélèvements d'eau à différentes profondeurs pour en apprécier la

qualité et son évolution dans le marais, et surtout de connaître la pente piézométrique de la nappe au cours de son infiltration.

L'observation de l'évolution des nutriments dans les piézomètres les plus proches de la rivière, a révélé l'existence de forts gradients de concentration dans les cinquante premiers centimètres de berge. Nous avons alors orienté nos recherches vers l'interface eau-berge.

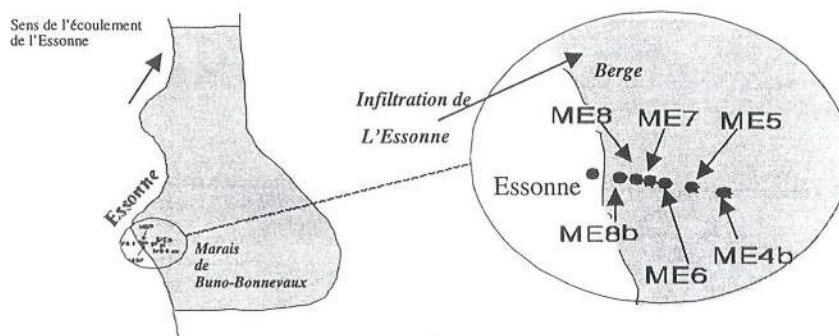


Figure 2 : Position des stations de mesure de la pente piézométrique de la nappe d'infiltration dans la berge

Les cellules dialysantes.

L'échelle spatiale de la manifestation des processus biogéochimiques dans la berge étant centimétrique, nous avons spécialement conçu et construit deux cellules dialysantes munies de trente-trois logettes chacune, que nous enfonçons horizontalement dans la berge, sous le niveau de la rivière et perpendiculairement à son écoulement. Ce dispositif permet d'avoir une résolution horizontale du prélèvement de l'eau interstitielle de 1,7 cm. Chaque logette a un volume nominal de 17,5 mL. L'évolution de la qualité (formes dissoutes de l'azote, phosphore, fer, manganèse, oxygène, carbone organique, ainsi que pH, Eh et température) est mesurée à l'interface eau-berge sur une distance de 50 cm d'enfoncement horizontal.

Ces cellules sont emplies d'eau déminéralisée et désoxygénée puis isolées du milieu extérieur par une membrane de transfert d'une porosité de 0,2 μm (Biodyne A transfer membrane, PALL). Elles sont ensuite immergées et stockées dans un récipient de transport hermétique, et conservées sous bullage d'azote pendant 24 à 48 heures jusqu'à l'anoxie (Belzile, 1996 ; Garban, 1995). Enfin, les cellules dialysantes sont insérées horizontalement dans la berge en maintenant 4 à 5 logettes en contact avec l'eau de la rivière et une logette à l'interface eau-berge. Après une période de deux semaines qui permet d'atteindre un équilibre entre l'eau interstitielle de la berge et l'eau contenue dans les logettes, les cellules sont extraites de la berge et les prélèvements sont immédiatement réalisés. Les échantillons de chaque logette sont successivement extraits en perçant la membrane à l'aide d'une seringue puis stockés dans des tubes en verre préalablement lavés et grillés à 525 °C pendant 2 heures pour supprimer toute trace de carbone organique (AFNOR T90-102).

Détail des analyses.

Ce type de prélèvement nous permet d'obtenir des profils de qualité de l'eau dans la berge pour chacun des éléments dosés : NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ntotal, Norganique, Ptotal, PO_4^{3-} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , O_2 dissous, pH, T°C, Eh.

- L'oxydation du fer ferreux étant extrêmement rapide, un aliquote de l'échantillon est pompé au travers de la membrane grâce à un capillaire. Il est immédiatement mis en contact avec de la ferrozine. Le complexe coloré formé, stable environ 200 heures, est dosé par spectrophotométrie (Perkin Elmer UV/Vis Lamda 11) au laboratoire (Baumann, 1992 ; Cowart, 1993 ; Dawson et al, 1990 ; Garza Ulloa et al, 1975 ; Landing, 1988 ; Stookey, 1970).
- Un aliquote de ce même échantillon est rapidement acidifié à 1% (V/V) avec de l'acide nitrique pour conserver le manganèse dissous à l'état réduit avant d'être dosé par absorption atomique en four.
- Le circuit d'aspiration comporte une micro-électrode à oxygène (Microelectrodes, Inc).
- Le pH est ensuite mesuré dans les logettes à l'aide d'un pH-mètre portable (HANNA instrument HI 8424) muni d'une électrode combinée (HI 1230), et couplé à une sonde de température
- Le potentiel d'oxydoréduction est mesuré à l'aide du même pH-mètre portable (HANNA instrument HI 8424) muni d'une électrode rédox combinée (HI 3130b),
- Le reste du contenu de la logette est collecté dans un tube en verre et conservé au frais pour analyses ultérieures au laboratoire.
- Les nitrites forment un complexe coloré par diazotation de l' amino-4 benzènesulfonamide à pH 1,9 en présence de dichlorure de N-(naphthyl-1) diamino-1,2 éthane, il est dosé par spectrométrie d'absorption moléculaire à 540 nm (AFNOR NF T90-013, APHA,1989).
- Les nitrates sont dans un premier temps réduit par du cadmium en nitrites (APHA,1989, Collos, 1993 ; Nydahl, 1975 ; Jones, 1983 ; Elliott, 1971 ; Jackson, 1980). Les nitrites sont ensuite dosés comme précédemment.
- L'ammonium est dosé selon la méthode colorimétrique dite « bleu d'indophénol » adaptée à la norme AFNOR NF T90-015. La modification de cette dernière consiste en une modification de la source d'hypochlorite suite aux recommandation de l'APHA (Seidl, 1997).
- L'azote total est oxydé en nitrates par du persulfate de sodium à chaud, en milieu alcalin selon une méthode mise au point et utilisée par l'INRA (Blanc, communication personnelle). Les nitrates sont ensuite dosés comme précédemment.
- L'azote organique est estimé par soustraction des NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- à l'azote total.
- Un COT-mètre OI 700 (Oceanographic Instruments, College Station, USA) est utilisé pour le dosage du COD. Le carbone organique de l'échantillon est oxydé en CO_2 par du persulfate à chaud. Le CO_2 dégazé est analysé par absorption infrarouge.
- Les orthophosphates sont déterminés par colorimétrie avec la méthode standard à l'acide ascorbique (AFNOR NF T 90-023).

Mesure de la perméabilité de la berge.

Une expérience de traçage a été réalisée dans la berge. Elle consistait en l'injection d'une quantité connue de NaCl dans un trou cylindrique percé verticalement dans la berge. Le NaCl a été choisi en raison de son relativement faible potentiel d'adsorption sur la matrice solide. L'écoulement latéral au travers de la berge provoque une diminution de la salinité de l'eau du trou au fur et à mesure du remplacement de l'eau salée par de l'eau de nappe. Ceci permet d'accéder à une mesure du débit apparent au travers de la section du trou. En tenant compte des effets de diffusion et d'adsorption, la vitesse apparente de transfert de l'eau serait de $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Dans le même temps, la pente piézométrique au voisinage du trou était de 0,07, d'où une perméabilité de Darcy horizontale de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

Une mesure de perméabilité verticale au laboratoire a également été effectuée sur un échantillon de berge en mesurant la vitesse d'infiltration de l'eau au travers d'une colonne. La perméabilité verticale de Darcy obtenue était de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Le bon agrément entre les deux estimations de perméabilité confirme l'ordre de grandeur obtenu. Il permet de calculer, connaissant la pente piézométrique, les vitesses d'écoulement de l'eau dans la berge et d'exprimer les résultats des profils de concentration en terme de flux et de bilans.

Mesure de la pente piézométrique

La pente piézométrique de la nappe est mesurée à chaque campagne de prélèvement. Dans chacun des piézomètres de berge ainsi que dans le piézomètre du lit de l'Essonne, une mesure de la hauteur d'eau est effectuée. Une moyenne des trois hauteurs d'eau mesurées en chaque station, permet de connaître précisément les cotes et la pente piézométriques de la nappe dans la berge.

Analyses de sol.

Après séchage (90% d'humidité environ) des échantillons de berge ont été confiés à l'INRA d'Arras pour l'analyse de leur composition chimique. Ceci permet de connaître les stocks disponibles dans la berge. Ils sont de $120 \text{ g-COT.kg}^{-1}$ de poids sec de berge soit 12 kg.m^{-3} de berge humide, de $9 \text{ g-NOT.kg-sec}^{-1}$, de $11,4 \text{ g-Fe.kg-sec}^{-1}$ et de $1,7 \text{ g-Ptot.kg-sec}^{-1}$. Les rapports COT/NOT et NOT/Ptot sont respectivement de 5,3 et 5.

3. Présentation des résultats.

Cinq campagnes de prélèvement ont été réalisées de juillet 1996 à novembre 1997. Deux d'entre elles ont été sélectionnées pour mettre en évidence les importantes variabilités temporelles des processus mis en jeu dans le transfert des nutriments au sein de la berge. Les situations de juillet 1996 et de novembre 1997 sont les plus contrastées, elles permettent d'illustrer l'ensemble des campagnes de mesures réalisées.

3.1 Vitesse d'écoulement dans la berge

Les vitesses (V) d'écoulement de l'eau au travers de la berge sont obtenues en croisant les pentes piézométriques mesurées ($\Delta H / L$) et la perméabilité moyenne : $K = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

$$V_{\text{berge}} = K \times \frac{\Delta H}{L}$$

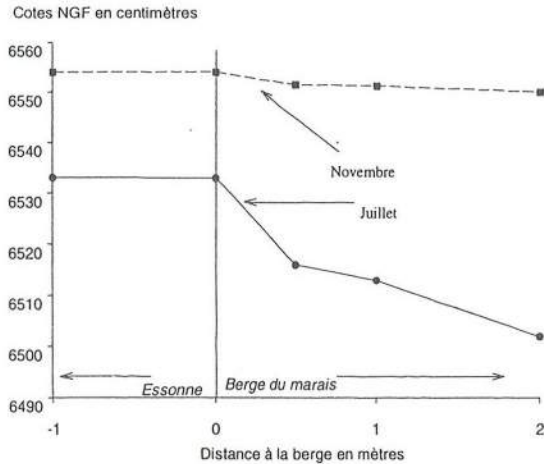


Figure 3 : Pentés piézométriques mesurées pour deux saisons

La figure 3 présente les niveaux piézométriques relevés en juillet 1996 et en novembre 1997. La situation hivernale est marquée par une pente piézométrique très faible ($4,7 \cdot 10^{-2}$) dans les 50 premiers centimètres de berge, alors qu'elle est 7 fois plus importante en été ($34 \cdot 10^{-2}$). Ceci se traduit par des vitesses d'écoulement très différentes, de $9,3 \text{ cm} \cdot \text{j}^{-1}$ en hiver à $66 \text{ cm} \cdot \text{j}^{-1}$ en été.

3.2 Profils de concentration de l'eau interstitielle

Les profils de concentration obtenus dans l'eau interstitielle pour les mêmes saisons que précédemment traduisent une variabilité temporelle marquée.

Les nitrates (figure 4a) sont au même niveau de base dans la rivière et l'allure des profils est relativement semblable pour les deux périodes. Toutefois, les fronts de disparition des nitrates (portion de la courbe marquée par un saut de concentration), tendent à se déplacer et à s'étendre plus ou moins dans l'espace ; ils traduisent une disparition des nitrates plus ou moins rapide dans la berge. En juillet, le front de disparition des nitrates se situe dans la berge à 8 cm de l'interface et s'étale sur 10 cm. En novembre, la disparition des nitrates a lieu à 2,5 cm de l'interface eau-berge, et s'étend sur 5 cm. Il en résulte des gradients de concentration beaucoup plus marqués au mois de novembre qu'au mois de juillet, respectivement de 0,83 et de 0,37 $\text{mg-N-NO}_3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ de berge. La position et la taille du front dans la berge sont probablement la conséquence d'une circulation beaucoup plus lente de l'eau en hiver qu'en été.

En ce qui concerne l'azote ammoniacal (figure 4b), outre une variabilité importante en novembre due aux hétérogénéités spatiales des processus biogéochimiques accrues par la faiblesse de l'écoulement hivernal, nous notons des concentrations quasiment nulles et stables. En revanche, au mois de juillet, alors qu'il est absent de l'eau de l'Essonne, une augmentation des concentrations en ammonium de $1 \text{ mg-N-NH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ est observable sur 40 cm. Ceci est la conséquence d'un processus de minéralisation de la matière organique plus intense en situation estivale.

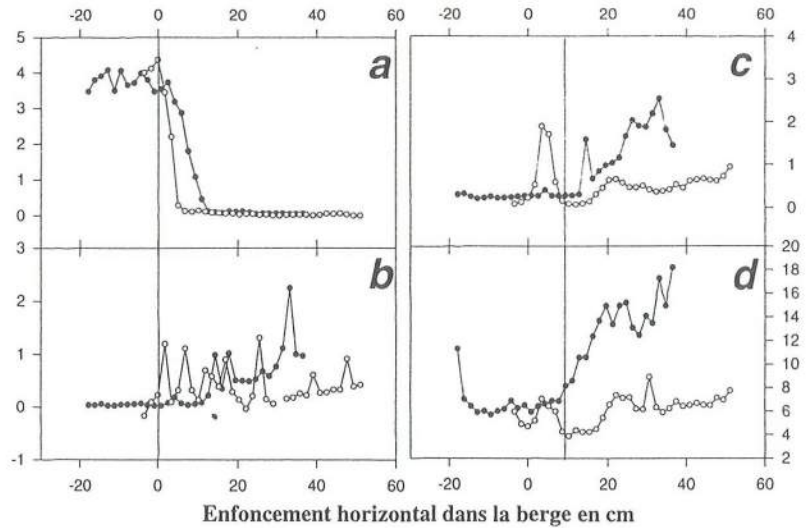


Figure 4 : Profils de concentration dans la berge aux mois de juillet (●) et de novembre (○) en (a) $\text{mg-N-NO}_3.\text{L}^{-1}$, en (b) $\text{mg-N-NH}_4.\text{L}^{-1}$, en (c) $\text{mg-P-PO}_4.\text{L}^{-1}$ et en (d) mg-COD.L^{-1} .

Les observations précédentes s'appliquent également aux orthophosphates (figure 4c), avec une augmentation des concentrations dans la berge plus marquée en juillet qu'en novembre, respectivement de 2,25 et 1 $\text{mg-P-PO}_4.\text{L}^{-1}$ sur 40 cm. Il est également intéressant de noter que la production d'orthophosphates débute précisément à l'extrémité du front de disparition des nitrates.

Les évolutions de carbone organique dissous (figure 4d) sont également très différentes selon la saison. Au mois de novembre, on peut observer une relative stabilité des concentrations du carbone organique dissous. En juillet, alors que les concentrations en COD devraient progressivement diminuer suite à la respiration aérobie puis anaérobie dans la berge, elles ne cessent au contraire de croître, passant de 6 à 16 mg-COD.L^{-1} . Ceci est la conséquence d'une production *in situ* de carbone et/ou d'une accumulation dans la berge de carbone organique non assimilé par les microorganismes, en hiver. Afin de vérifier qu'il ne s'agit pas d'une augmentation de la concentration par évaporation ou prélèvements d'eau par les végétaux, le rapport des concentrations C_0/C_{50} (respectivement à 0 et 50 cm d'enfoncement horizontal) est comparé au rapport des volumes d'eau mis en jeu V_0/V_{50} .

Enfoncement horizontal (cm)	Côte NGF en cm	mg COD.L ⁻¹
0	6533	6
50	6516	18

Tableau 1 : Côtes piézométriques et concentrations en carbone organique mesurées à 0 et 50 cm d'enfoncement horizontal dans la berge.

La perte de lame d'eau est de 17 centimètres ; il faudrait que la hauteur de nappe active ne soit que de 25 cm pour qu'une telle perte puisse expliquer une augmentation des concentrations

d'un facteur 3. La profondeur de la nappe étant nettement plus élevée, cette hypothèse est à exclure, seule l'hypothèse d'une production de carbone organique reste alors possible.

3.3 Calcul de flux

Afin de quantifier les processus observés, il est nécessaire d'exprimer les résultats en terme de flux de production ou de consommation.

Les calculs de flux ont été réalisés, tranche par tranche en multipliant les concentrations obtenues en chaque point de prélèvement par la vitesse d'infiltration de l'eau interstitielle. Elle est de $1,08.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ en hiver et de $7,65.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ en été. Les flux sont exprimés en grammes par m^2 de berge et par jour. Cette information n'est pertinente que pour les composés produits au cours du transit, ce qui est le cas de l'ammonium, des orthophosphates et du carbone organique. En revanche, étant donné que tous les nitrates (ou tout l'oxygène) apportés sont consommés, le flux de consommation est forcément égal au flux d'entrée de nitrates dans la berge. Il convient alors d'exprimer cette disparition non pas en flux mais en activité d'élimination de nitrates par la berge. Cette activité s'obtient en rapportant le flux d'élimination à la distance sur laquelle s'étend le front de disparition des nitrates et s'exprime en grammes N-NO_3 par mètre cube de berge et par jour.

Flux d'ammonium et d'orthophosphates.

Les flux de production d'ammonium et d'orthophosphates (figure 5a) calculés pour le mois de juillet et le mois de novembre sont respectivement de 0,6 et 0,03 $\text{g N-NH}_4.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et de 1,2 et 0,07 $\text{g P-PO}_4.\text{m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

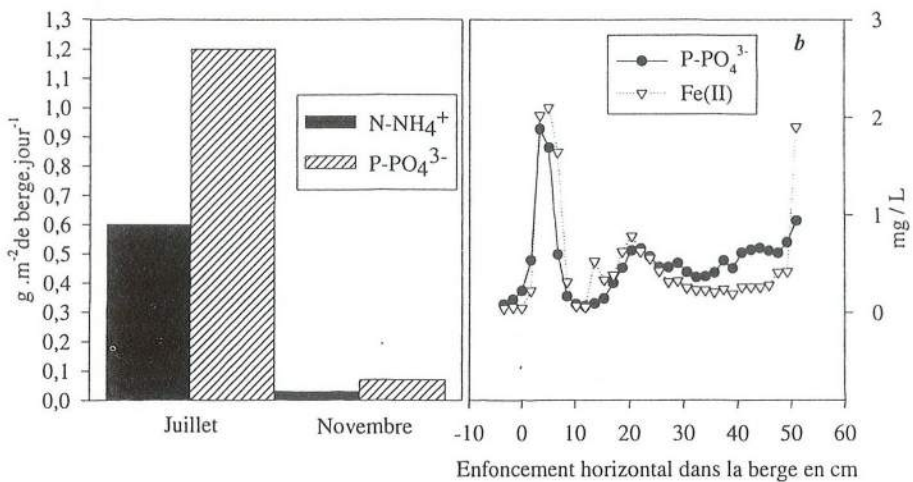


Figure 5 : (a) Flux cumulés sur 40 cm d'ammonium et d'orthophosphates calculés en juillet et novembre. (b) Evolution comparée des concentrations mesurées en novembre de P-PO_4^{3-} et de Fe^{2+} .

La comparaison de ces flux de production pour le mois de juillet montre un rapport $\text{N-NH}_4/\text{P-PO}_4$ de 0,5. D'après les analyses de sol, le rapport N-organique/P-total de la berge est de 5. Une simple minéralisation de la matière organique devrait donc conduire à un rapport

N-NH₄/P-PO₄ au moins supérieur à 5. Deux hypothèses sont possibles pour expliquer la faiblesse du rapport mesuré en regard du rapport théorique. Soit l'ammonium libéré par la minéralisation de la matière organique est repris dans d'autres processus biogéochimiques et notamment la nitrification ou l'absorption par les végétaux, soit les orthophosphates présents dans le milieu sont issus d'un processus de production supplémentaire. Dans la mesure où les teneurs en oxygène dissous oscillent entre 0 et 0,5 mg-O₂.L⁻¹, la première hypothèse est à exclure. En revanche, l'évolution des concentrations en Fe²⁺ et en PO₄³⁻ en novembre (figure 5b) (données non disponibles en juillet) montre une remarquable similitude. Ceci laisse à penser que fer et orthophosphates sont mis en jeu dans des processus identiques. L'éventualité d'une absorption significative de l'ammonium par les végétaux reste aujourd'hui en suspens.

Nous avons noté que la production d'orthophosphates dans notre système débutait après la disparition des nitrates. Si l'on regarde la séquence de réduction des accepteurs d'électrons dans une zone humide (figure 6) proposée par Reddy et d'Angelo (1994), on s'aperçoit que la production d'ammonium et d'orthophosphates est continue tout au long de la minéralisation, mais également qu'un processus met en jeu le fer (II) après le front de dénitrification. Dans de tels milieux, après consommations successives de l'oxygène et des nitrates, les bactéries utilisent les hydroxydes de fer et de manganèse comme accepteurs finaux d'électrons de leur chaîne respiratoire. Ceci conduit à une modification de l'état du fer, passant de la forme oxyhydroxydes insoluble à Fe²⁺ soluble que l'on peut observer dans les logettes des cellules dialysantes. Il est bien connu que les orthophosphates ont une forte affinité pour les hydroxydes de fer (Belzile, 1996 ; McMahon et al. ; 1995, Christensen et al., 1997 ; Stephen, 1997). La réduction de ces hydroxydes conduit non seulement à une solubilisation du fer, mais également à une libération dans le milieu des orthophosphates jusqu'à lors liés aux oxyhydroxydes, ce qui explique l'augmentation conjointe des teneurs en Fe(II) et en phosphates observées dans les cellules dialysantes. Les quantités d'orthophosphates dans le milieu résultent donc de la conjugaison de deux processus différents et simultanés : minéralisation de la matière organique et réduction de matériel minéral, notamment des hydroxydes de fer.

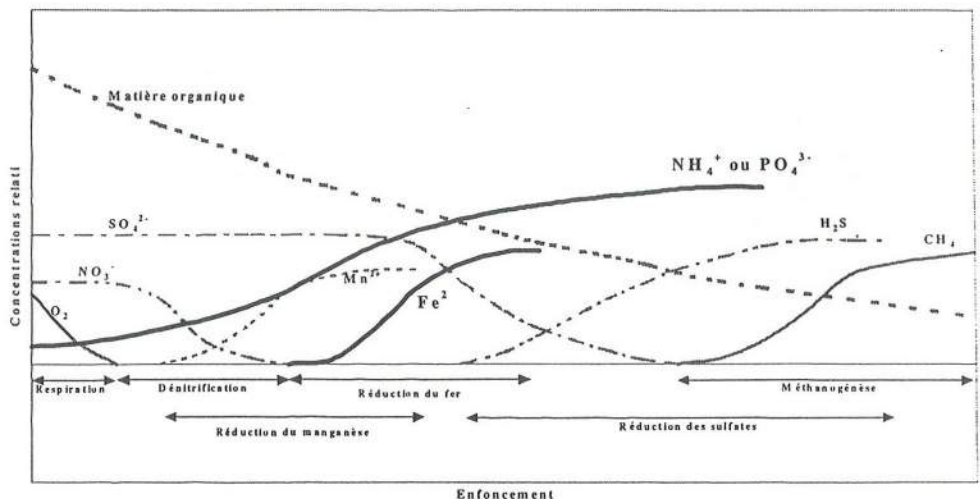


Figure 6 : Séquence d'oxydoréduction dans une zone humide (Reddy et d'Angelo, 1994)

Flux d'azote nitrique.

Les quantités de nitrates consommées présentées en figure 7a et 7b dépendent de la conjonction d'au moins deux facteurs : l'un est biotique, à savoir l'activité dénitrifiante de la berge et par conséquent de la biomasse du milieu, l'autre est abiotique, à savoir la vitesse d'écoulement de l'eau au travers de la berge.

La vitesse de consommation des nitrates dans la berge sera fonction de l'importance respective de ces deux facteurs : la vitesse d'écoulement de l'eau dans la berge influe sur le temps de contact entre les nitrates et la biomasse dénitrifiante alors que l'aptitude de la biomasse à consommer les nitrates intervient sur les vitesses de consommation. Cette aptitude sera fonction de divers paramètres saisonniers tels, la température, les apports de carbone au milieu, la consommation végétale, etc. Pour quantifier l'importance respective de ces deux facteurs, il est intéressant de comparer leur évolution (Sitara et Keeney, 1983 ; Mycielski, 1983 ; Knowles, 1982 ; Reddy et al. 1982).

L'activité dénitrifiante réelle de la berge, moyennée sur la totalité du front de dénitrification (figure 7c), est 4,4 fois plus importante en juillet qu'en novembre, passant de 24,6 à 6 g-N-NO₃ .m⁻³.j⁻¹. En terme de flux, la différence observée entre ces deux saisons est beaucoup plus importante, entre les mois de juillet et novembre, passant respectivement de 2,46 g N-NO₃ .m⁻².j⁻¹ et de 0,3 g N-NO₃ .m⁻².j⁻¹, soit un facteur 8,2. Il est à noter que ces flux sont très largement contrôlés par le débit.

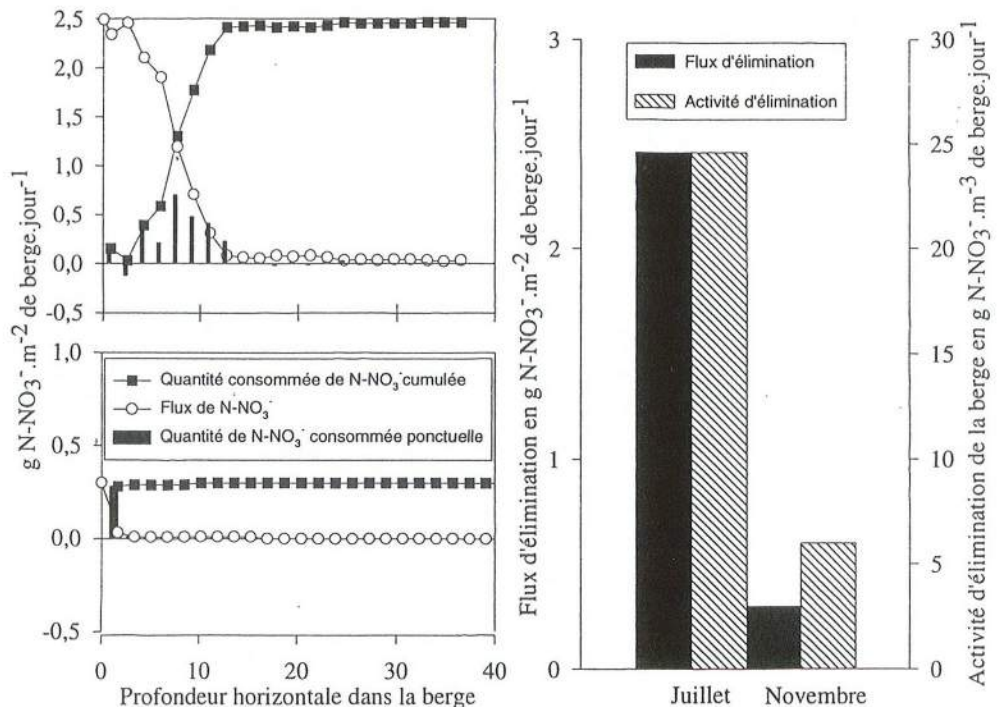


Figure 7 : Flux, bilans de consommation de nitrates en juillet (a), en novembre (b) et comparaison des flux et activités d'élimination de nitrates dans la berge (c).

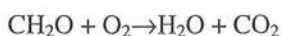
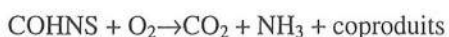
Au regard des résultats précédents, les quantités de nitrates éliminées dépendent essentiellement de la vitesse d'écoulement et à un moindre niveau de l'activité saisonnière de la biomasse dans ce système.

Flux de carbone organique.

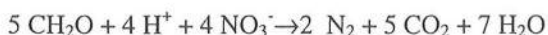
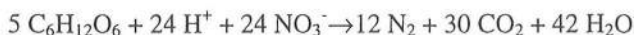
Les flux de carbone organique présentés en figure 8 a et b montrent une production apparente de $6,6 \text{ g-COD.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ sur 40 cm de berge en juillet (figure 8c). Ceci est d'autant plus surprenant que la respiration et la dénitrification, clairement identifiées dans la berge, sont au contraire des réactions consommatrices de carbone. On est en mesure de calculer les quantités théoriques de carbone consommées par les différentes formes de respiration dans chaque tranche de berge représentée par une cellule, puis de les cumuler (figures 8 a et b).

Celles-ci s'appuient sur les équations de la respiration aérobie et anaérobie ci après.

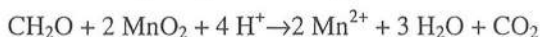
- Respiration aérobie :



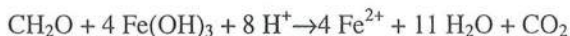
- Dénitrification :



- Réduction des hydroxydes de manganèse :



- Réduction des hydroxydes de fer :



Le rapport C/O_2 nécessaire à la respiration est de 1 (mole/mole). Mais il faut éventuellement prendre en compte également la production bactérienne liée à la respiration. Les $2/3$ environ de la matière organique consommée est minéralisée en CO_2 (respiration), le restant est assimilé par les bactéries. Dans le cas où ces bactéries sont à leur tour consommées, le rapport C/O_2 reste de 1 en mole soit 0,37 en masse, mais passe à 1,5 (mole/mole) ou à 0,56 en masse si la biomasse bactérienne croît. Pour la dénitrification, le rapport C/N-NO_3 est 1,25 (mole/mole) ou de 1,07 en masse, pour la réduction des hydroxydes de manganèse le rapport C/Mn(II) est de 0,5 (mole/mole) ou de 0,11 en masse et pour la réduction des hydroxydes de fer, le rapport C/Fe(II) est de 0,25 (mole/mole) ou de 0,05 en masse.

La production cumulée réelle de carbone est la somme du flux de carbone observé et des quantités de carbone consommées par les divers processus de respiration, à laquelle il faut retrancher l'apport de départ par l'Essonne. Cette production est présentée ci-dessous en figure 9.

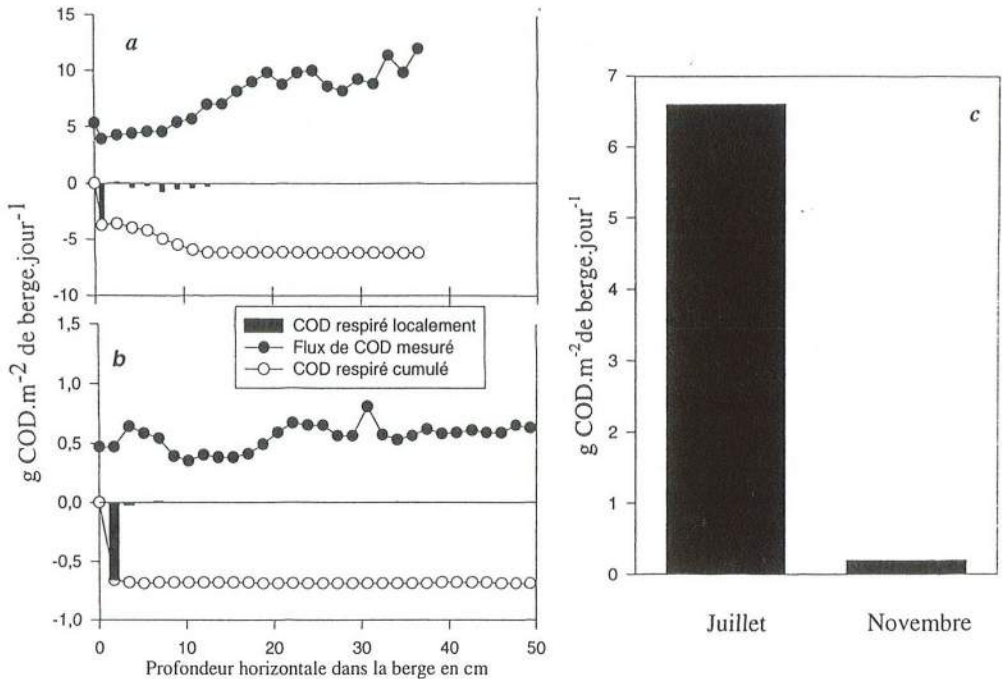


Figure 8 : Flux et bilans de consommation de carbone organique dissous en juillet(a), en novembre(b), Flux de production de carbone organique cumulé sur 50 cm de berge(c)

Au regard des résultats du mois de juillet, à 40 cm d'enfoncement, une quantité totale de 12 g-COD.m⁻².j⁻¹ est produite, soit 30 g-COD.m⁻³.j⁻¹. En regard des réserves de carbone organique disponible dans la berge (12 kg-COD.m⁻³), cette quantité représenterait une consommation mensuelle de 13,5 % du stock total de carbone de la berge. Cette explication n'est pas satisfaisante, car la berge de l'Essonne disparaîtrait très rapidement sous l'influence de ce processus. Il convient donc de réfléchir à un autre processus de production : une accumulation de carbone non ou peu dégradable en hiver, ou une surproduction estivale de carbone organique dissous assimilable, d'origine végétale (exsudats racinaires) ou microbienne suite à un développement de biomasse bactérienne à cette période de l'année.

Au mois de novembre, ce processus d'enrichissement du milieu en carbone organique dissous n'existe pas.

4. Discussion

La compréhension des processus à l'origine des quantités de carbone organique observées dans la berge au cours de certaines saisons nécessite l'acquisition d'un grand nombre de données concernant la qualité de l'eau interstitielle. Un travail détaillé concernant les activités microbiennes et végétales, pouvant intervenir sur le cycle du carbone, doit être également réalisé. Le cycle du phosphore, couplé à celui du carbone organique peut avantageusement être étudié à cette occasion. Le suivi des processus microbiens au sein de la berge du marais de Buno-Bonnevaux s'est déroulé pendant un cycle hydrologique complet, de l'été 1996 à

l'hiver 1997 de façon à disposer de suffisamment de valeurs pour appréhender les processus biogéochimiques mis en jeu dans le transfert des nutriments au travers d'une berge. Bien que l'extrapolation directe des résultats à d'autres milieux soit difficilement envisageable, l'ordre de grandeur de chaque processus observé peut servir de base de référence pour ce type de site, à savoir les berges de zones humides tourbeuses, de faible perméabilité, comme il en existe beaucoup dans le bassin de la Seine. Ainsi, la prise en compte, dans ce type de milieu, des processus étudiés dans des modèles de qualité de rivière est possible. Il est également intéressant de souligner l'importance en terme de bilan des processus observés sur les nutriments transitant au travers des berges. Ceux ci sont très intenses (jusqu'à $24,6 \text{ g-N-NO}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$) et contrôlés par l'hydraulicité des milieux. La gestion et l'aménagement des cours d'eau doit donc prendre en compte le rôle des berges dans la lutte contre la pollution, notamment diffuse.

L'accent est également mis sur la capacité d'une berge telle que celle étudiée à produire plutôt que réduire certains composés. En période estivale, ces productions peuvent atteindre $30 \text{ g COD m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$, $0,6 \text{ g N-NH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ et $1,2 \text{ g P-PO}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. La variabilité temporelle des processus observés sur ce site, essentiellement induite par l'évolution saisonnière des débits de transit dans la berge, met en avant l'importance de la connaissance de l'hydraulique dans ce type de milieu.

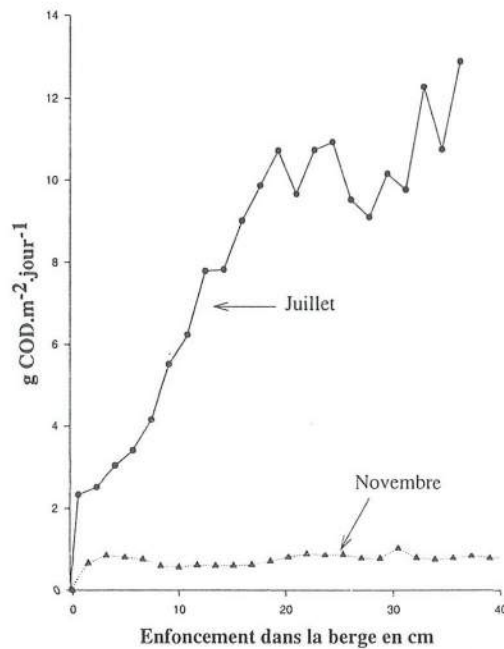


Figure 9 : Flux cumulés de carbone organique produit in situ

Bibliographie

- AFNOR (1986), recueil de normes françaises, Eaux méthodes d'essai
- APHA (1989). Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th edition. APHA, Washington. Clesceri L.S. Ed. 1000p
- Baumann E.W. (1992). Colorimetric determination of iron (II) and iron (III) in glass. *Analyst.*, Vol 117, p 913-916.
- Belzile N., Pizarro J., et al. (1996). Sediment diffusive fluxes of Fe, Mn, and P in a eutrophic lake : Contribution from lateral vs bottom sediments. *Aquatic science* Vol. 58, p 327-354.
- Christensen K.K., Andersen F.O., Jensen H.S. (1997). Comparison of iron, manganese, and phosphorus retention in freshwater littoral sediment with growth of *Littorella uniflora* and benthic microalgae. *Biogeochemistry*. Vol 38, pages 149-171.
- Collos Y., Mornet F. (1993). Automated procedure for determination of dissolved organic nitrogen and phosphorus in aquatic environments. *Marine Biology*, Vol 116, p 685-688.
- Cowart R.E, Singleton F.L, et al (1993). A comparison of bathophenanthrolinedisulfonic acid and ferrozine as chelators of iron (II) in reduction reactions. *Analytical biochemistry*, Vol 211, p 151-155.
- Dawson M.V., Lyle S.J. (1990). Spectrophotometric determination of iron and cobalt with ferrozine and dithizone. *Talanta*, Vol. 37 N° 12, p 1189-1191.
- Elliott R.J., Porter A.G. (1971). A rapid cadmium reduction method for the determination of nitrate in bacon and curing brines. *Analyst.*, Vol 96, p 522-527
- Garban, B., D. Ollivon, et al. (1995). Exchanges at the sediment-water interface in the river Seine, downstream from Paris. *Wat. Res.* Vol. 29, p 473-481.
- Garza Ulloa H., Canales A.M., et al (1975). An improvement method for iron determination in beer using ferrozine. *ASCB Proceedings*, Vol. 33, p 167-170.
- Jackson R.K. (1980). Avoiding interferences and problems in the determination of nitrate. The comparison of two methods : the orion specific ion electrode and the cadmium column. *Soil science and plant analysis*, Vol 11 N° 2, p 127-134
- Jones M.N. (1984). Nitrate reduction by shaking with cadmium : alternative to cadmium columns. *Water Res.*, Vol 18 N° 5, p 643-646.
- Knowles R., (1982). Denitrification. *Microbiol. Rev.* Vol 46, p 43-70.
- Mc Mahon P.B., Tindall J.A., Collins J.A., Lull K.J. (1995). Hydrologic and geochemical effects on oxygen uptake in bottom sediments of an effluent-dominated river. *Water Resources Research*. Vol 31, N°10, pages 2561-2569.
- Mycielski G., (1983). Denitrification of high concentrations of nitrites and nitrates in synthetic medium with different sources of organic carbon. *Acta Microb. Poi.*, Vol 32, p 381-392
- Nydahl F. (1975). On the optimum conditions for the reduction of nitrate to nitrite by cadmium. *Talanta*, Vol 23, p 349-357.
- Reddy K.R., Rao P. et Jessup R., (1982). The effect of carbon mineralization on denitrification kinetics in mineral and organic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol 11, N° 4, p 62-68.
- Reddy K.R. et d'Angelo E.M. (1994). Soil processes regulating water quality in wetlands. In : Mitsch J.(Ed), *Global wetlands, old world and new*, Elsevier , Amsterdam, p 309-324.

- Sikora L.J. et Keeney D.R. (1983). Further aspects of soil chemistry under anaerobic conditions. In : Goodhall D.W. (Ed in chief), Ecosystems of the world 4A, Gore A.J.P. (Ed), Mires : *Swamp, bog, fen and moor. General studies*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, p 247-256.
- Seidl M. (1997) *Caractérisation des rejets urbains de temps de pluie et de leurs impacts sur l'oxygénation de la seine* Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Champs sur Marne, France, 181p
- Stephen D, Moss B., Phillips G. (1997). Do rooted macrophytes increase sediment phosphorus release ? *Hydrobiologia*. Vol 342/343, pages 27-34.
- Stookey Lawrence L. (1970). A new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical chemistry* Vol. 42 N°7, p 779-781.

BIODEGRADABILITE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES SYSTEMES AQUATIQUES URBAINS : L'EXEMPLE DE L'AGGLOMERATION PARISIENNE

Pierre Servais. *Groupe de Microbiologie des Milieux Aquatiques,
Université Libre de Bruxelles, Campus de la Plaine, CP 221, 1050 Bruxelles, Belgique.*

Introduction

D'importants aspects du fonctionnement des écosystèmes aquatiques sont basés sur le cycle de la matière organique (M.O.) qui est étroitement couplé à celui de l'oxygène dissous. Dans les milieux aquatiques où les apports allochtones de matières organiques se font en quantité limitée, la consommation d'oxygène résultant de la biodégradation de la M.O. par les bactéries hétérotrophes est aisément compensée par la production d'oxygène des processus photosynthétiques et la réaération du milieu ; il en résulte un bilan d'oxygène équilibré de l'écosystème. Lorsque, à l'opposé, des charges importantes de M.O. sont apportées au milieu, par exemple via des rejets ponctuels, les processus d'apport d'oxygène au milieu peuvent s'avérer insuffisants pour compenser la consommation bactérienne d'oxygène et des problèmes de sous-oxygénation du milieu peuvent apparaître. Afin d'éviter ce type de problèmes, lors des traitements d'épuration des eaux usées avant rejet dans le milieu naturel, les teneurs en M.O. sont abattues par divers procédés physiques, chimiques et biologiques. Il en va de même lors des traitements de potabilisation des eaux de surface.

Afin de comprendre correctement la dynamique de la M.O. dans les écosystèmes aquatiques, il s'avère nécessaire de distinguer dans le pool de M.O. la fraction dissoute de la fraction particulaire (susceptible de sédimenter) ainsi que la fraction réfractaire, de la fraction biodégradable (seule susceptible d'être utilisée par les bactéries hétérotrophes). Dans cet article, une attention particulière a été portée à la distinction entre les formes dissoute et particulaire de la M.O. et surtout entre les formes réfractaire et biodégradable ; cette dernière conditionne, en effet, l'importance du processus de biodégradation. Une première partie décrit certaines méthodologies récentes d'estimation des fractions biodégradable et réfractaire de la M.O. dissoute et particulaire. Ensuite, des applications de ces méthodes dans divers milieux aquatiques urbains sont présentées. Nous suivrons l'évolution des teneurs en M.O. à travers le continuum aquatique urbain qui inclut : les rivières en amont d'une ville où l'eau peut être pompée pour alimenter des filières de production d'eau potable à partir d'eau de surface, puis la distribution de celle-ci via le réseau de distribution, l'eau usée est par la suite collectée et, via le réseau d'assainissement, amenée aux stations d'épuration (STEP) où après traitement elle est rejetée dans le milieu naturel. Les exemples que nous allons considérer dans cet article concernent l'agglomération parisienne et son continuum aquatique urbain. Dans le second chapitre, sont présentées et discutées les teneurs en M.O. dans la Seine, la Marne et l'Oise en amont de Paris. Comme une bonne part de l'eau potable nécessaire à Paris et sa banlieue est produite à partir de l'eau de ces rivières, nous verrons au chapitre 4 comment les traitements de potabilisation mis en oeuvre affectent les teneurs des diverses formes de la M.O. Après usage, les eaux aboutissent, via le réseau d'assainissement, aux STEP. L'impact des traitements d'épuration utilisés dans ces STEP sera discuté dans le chapitre 5. Finalement nous verrons comment les rejets urbains affectent la qualité des eaux en aval de Paris, à la fois par temps sec quand la quasi-totalité des eaux usées est traitée, mais aussi par temps de pluie quand une fraction des eaux usées est déversée sans traitement en Seine.

1. Aspects méthodologiques

Une des originalités des mesures de M.O. présentées ici pour des échantillons provenant à la fois de rejets urbains, d'eaux en cours de potabilisation et de rivières, est d'avoir développé, puis utilisé, des descripteurs de la matière organique différents des descripteurs classiquement utilisés tels que la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène (DBO). La DCO mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder en présence de bichromate à chaud en milieu acide, la matière organique contenue dans un échantillon. Elle mesure la quantité totale de matière organique présente dans un échantillon y compris la plus réfractaire, comme les acides humiques. Ainsi, la DCO a été utilisée pendant longtemps comme une mesure approchée du carbone organique total, en l'absence d'autres composés chimiques consommateurs d'oxygène. La DBO, pour sa part, mesure la quantité d'oxygène consommée durant une incubation de 5 jours à 20 °C par les micro-organismes pour oxyder la matière organique. Cette méthode est donc une estimation de la quantité de matière organique biodégradable.

Dans les études présentées ici, la matière organique a été préférentiellement mesurée en terme de carbone, plutôt que d'oxygène consommé pour son oxydation, avec des dosages directs de carbone organique dissous (COD) et de carbone organique particulaire (COP). Le COP est défini comme la fraction retenue sur un filtre, généralement de fibre de verre de porosité proche de 1 μm ; le COD comme la matière organique dans le filtrat. Des analyseurs de carbone performant permettant un dosage précis de ces deux fractions sont maintenant disponibles ; leur principe consiste à oxyder (chimiquement ou par combustion) le carbone organique et à doser le CO_2 produit.

Nous avons développé, lors des études présentées ici, une méthode originale de mesure des fractions biodégradables en 45 jours du COD et du COP (respectivement CODB et COPB), applicable aux effluents et aux eaux de rivières (Servais *et al.*, 1995a) en s'inspirant de la technique que nous avons proposée (Servais *et al.*, 1989) pour estimer le carbone organique dissous biodégradable (CODB) dans un échantillon stérilisé par filtration et réinoculé avec des bactéries autochtones en suspension. Le principe de la mesure des fractions biodégradables et réfractaires du COD et du COP consiste à incuber l'échantillon à 20 °C à l'obscurité durant 45 jours (Servais *et al.*, 1995). Des conditions d'aérobiose sont maintenues durant l'incubation par bullage d'air. Le COD et le COP sont dosés en début et fin d'incubation ; les valeurs obtenues en fin d'incubation représentent les fractions réfractaires respectivement du COD (CODR) et du COP (COPR). Il est à noter que la période choisie de 45 jours permet d'obtenir des valeurs stables de COD et de COP en fin d'incubation. Les fractions biodégradables (CODB et COPB) sont obtenues par différence entre les valeurs initiales et finales du COD et du COP. Le carbone organique total biodégradable (COTB) est obtenu en sommant les valeurs de CODB et COPB.

Plusieurs raisons ont dicté le choix de l'emploi des dosages de carbone, plutôt que l'utilisation des mesures basées sur l'oxygène (DBO, DCO), et ont amené au développement de mesures originales des fractions biodégradables et réfractaires des stocks de carbone. L'emploi de ces méthodes permet d'éviter certaines critiques qui peuvent être faites à l'égard des mesures de DCO (prise en compte par la mesure de l'oxydation de substances minérales réduites) et de DBO (mesure effectuée sur 5 jours, ce qui est une période insuffisante pour une biodégradation complète, prise en compte de la biomasse phytoplanctonique vivante lors de la mesure sur des échantillons d'eau de rivière, possible consommation d'oxygène par la nitrification durant le bioessai). Les méthodes proposées permettent de quantifier les fractions biodégradables et

réfractaires à la fois du matériel dissous et particulaire qui ont des comportements très différents dans l'écosystème. De plus les résultats donnés par ces méthodes correspondent aux variables de modèles écologiques récents développés, notamment dans le cadre du programme PIREN-Seine (Billen *et al.*, 1994; Even *et al.*, 1998)

2. Teneurs en M.O. dans les rivières en amont de Paris

Des mesures ont été effectuées, durant une période d'un an en 1994 et 1995, sur les principales rivières en amont de Paris (Seine, Oise et Marne) par Idlafkih *et al.* (1996) ; elles permettent d'établir des bilans des diverses formes du carbone à l'échelle annuelle. Les niveaux moyens de COD, COP et de COT sur les trois rivières en amont de Paris sont repris au tableau 1.

Station	COD	COP	COT
	mgC/l	mgC/l	mgC/l
Seine à Morsang	2.51	1.83	4.34
Marne à Annet	2.33	2.22	4.55
Oise à Méry-sur-Oise	3.48	2.96	6.44

*Tableau 1. Moyennes pondérées par les débits des concentrations en carbone organique dissous (COD), particulaire (COP) et total (COT) dans la Seine, la Marne et l'Oise en amont de l'agglomération parisienne durant la période décembre 1994 - septembre 1995 (d'après Idlafkih *et al.*, 1996)*

Les stations de Morsang sur la Seine et d'Annet sur la Marne présentent des valeurs très comparables et peu élevées. Les niveaux de COD et de COP de l'Oise sont nettement plus forts. Ce particularisme de l'Oise est sans doute dû à la très grande concentration d'installations industrielles sur son cours inférieur, notamment dans le secteur agro-alimentaire. Ces données permettent de calculer les flux annuels de carbone organique. Le flux de carbone transporté sous forme dissoute est de 49300 TC/an, tandis que celui de la forme particulaire est de 40800 TC/an. Le carbone organique est donc pour moitié transporté sous forme particulaire, mais la plupart du temps, la forme dissoute domine le carbone organique (Tableau 1). Ceci est dû au transport plus élevé du COT lors des crues - environ 10 % du temps - pendant lesquelles le COP domine.

Des mesures de COD sont également réalisées en continu par les traiteurs d'eau aux prises d'eau du Syndicat des Eaux d'Ile de France sur la Seine à Choisy-le-Roi, sur la Marne à Neuilly-sur-Marne et sur l'Oise à Méry-sur-Oise (SEDIF-CGE, 1996). Ces données montrent que, dans les trois cours d'eau, le COD réagit aux élévations de débits ; les valeurs les plus élevées sont observées pendant les périodes de hautes eaux. Parmi les trois rivières, l'Oise semble la plus sensible aux effets de débits. En valeurs moyennes annuelles observées en 1995, la teneur en COD est supérieure dans l'Oise (3.8 mgC.l^{-1}) à celles de la Seine (2.9 mgC/l) et de la Marne (2.6 mgC/l) ; ces données, bien qu'acquises à des stations différentes (pour la Seine et la Marne) et à d'autres périodes, confirment les données du Tableau 1. Dans les trois rivières, la fraction biodégradable du CODB représente en moyenne environ 35 % du COD, le rapport CODB/COD est maximum lors de la floraison algale printanière. Une augmentation de la part biodégradable de la matière organique dissoute en période de développement phytoplanktonique a déjà été notée par d'autres auteurs (Welté et Montiel, 1992). Il

n'existe pas de mesures systématiques de la fraction biodégradable du COP, mais les quelques données disponibles montrent que celle-ci représente environ 30 % du COP en amont de Paris.

3. Elimination de la M.O. dans les filières de production d'eau potable

En région parisienne, l'importante demande en eau potable implique le recours aux eaux de rivières comme source d'alimentation. Ces eaux sont traitées dans filières sophistiquées avant leur injection dans le réseau de distribution. Les principaux objectifs de ces traitements ont toujours été de produire une eau exempte de particules et qui eau ne présente aucun risque sanitaire pour le consommateur. Dans les filières de production d'eau potable à partir d'eau de surface, les particules en suspension sont classiquement retenues lors des étapes de floculation-décantation et lors d'une filtration (rapide ou lente selon les cas) sur sable. Les eaux sont par ailleurs désinfectées par addition de chlore connu depuis longtemps pour son action bactéricide ; une étape d'ozonation est parfois ajoutée afin d'améliorer la désinfection. Au cours des dernières années, on a montré qu'il était également très important d'éliminer significativement le COD et, plus particulièrement, sa fraction biodégradable, le CODB, avant injection de l'eau dans le réseau de distribution. En effet, durant le transit de l'eau dans le réseau, la teneur en chlore diminue par réaction avec la matière organique et les parois des canalisations et, s'il reste de la M.O. biodégradable dans l'eau au moment où le résiduel de chlore devient très faible, les bactéries peuvent se développer ; on a alors à faire à un phénomène de recroissance bactérienne (Servais, 1996). Cette croissance de bactéries peut entraîner divers problèmes dans le réseau, tels que le développement d'une véritable chaîne trophique dans le réseau, le dépassement des normes de qualité bactériologique, l'apparition de goûts et odeurs, l'accélération de la corrosion des conduites. Pour éviter les problèmes liés à la recroissance bactérienne dans les réseaux de distribution, il convient donc d'éliminer significativement le CODB dans les filières de traitement. L'augmentation du niveau de chlore appliqué en fin de filière n'est en effet pas envisageable en raison des normes de plus en plus strictes sur les teneurs en sous-produits organohalogénés formés lors de la chloration par réaction avec la M.O. Dans ces conditions, certaines unités de traitement se sont munies, durant les années 1980, d'une étape de filtration biologique sur charbon actif en grains dont l'objectif était de réduire le CODB dans l'eau produite. C'est le cas des plus importantes usines de traitement de la région parisienne. En guise d'exemple, sont présentées au tableau 2 les teneurs en M.O. aux différents stades de la filière de Méry-sur-Oise qui produit, à partir de l'eau de l'Oise, environ 200000 m³/j pour la banlieue Ouest de Paris. Les étapes successives du traitement sont les suivantes : storage, préozonation, floculation, décantation, filtration rapide sur sable, ozonation, filtration biologique sur charbon actif en grains et chloration.

Au niveau de la matière organique particulaire, les résultats montrent qu'à l'issue de l'étape de floculation-décantation un abattement d'environ 95 % est observé, la filtration sur sable termine l'élimination des matières particulaires qui ne sont plus détectables plus en aval dans la filière de traitement. Environ 20 % du COD sont retenus lors de l'étape de floculation-décantation qui affecte de manière identique les fractions biodégradables et réfractaires. Un abattement d'environ 0.5 mgC/l est observé lors de la filtration sur sable, il concerne principalement le CODB qui est partiellement biodégradé par les bactéries colonisant le matériau de filtration. L'ozonation, utilisée principalement pour son pouvoir virulicide, transforme une part du carbone organique réfractaire en CODB. Cet effet de conversion d'une part du CODR en

CODB lors de l'ozonation est constaté sur la plupart des filières utilisant ce procédé (Bablon *et al.*, 1991). La filtration sur charbon actif en grains contribue à diminuer significativement la teneur en CODB (plus de 50 %) mais n'affecte pas le niveau de CODR. Ce matériau, au départ employé pour ses propriétés d'adsorption, est un excellent support pour la biomasse bactérienne qui utilise le CODB lors du passage de l'eau dans le filtre (Servais *et al.*, 1991a). L'étape finale de désinfection au chlore ne modifie guère les teneurs en M.O.

	COD mgC/l	CODB mgC/l	CODR mgC/l	COP mgC/l
Eau brute	3.75	1.21	2.54	2.90
Eau décantée	2.90	0.94	1.96	0.16
Eau filtrée sur sable	2.40	0.52	1.88	nd
Eau ozonée	2.38	0.68	1.70	nd
Eau filtrée sur charbon actif en grains	2.02	0.32	1.70	nd
Eau refoulée	2.10	0.36	1.74	nd

nd : non détectable

Tableau 2. Niveaux moyens de M.O. aux différents stades de l'usine de production d'eau potable de Méry-sur-Oise (d'après Servais et Billen, 1992)

Les résultats montrent que ce type de filière, très efficace pour l'élimination de la M.O. particulaire, permet également d'abattre significativement la M.O. dissoute (70 % d'élimination du CODB). Néanmoins, les niveaux en CODB obtenus (0.36 mgC/l en moyenne) sont légèrement supérieurs aux recommandations faites, suite à diverses études effectuées sur des réseaux de distribution (Servais *et al.*, 1995b) et qui fixent la valeur maximum en CODB en sortie de filière à 0.15 mgC/l pour s'assurer contre tout problème de recroissance bactérienne dans le réseau, même en l'absence de résiduel de chlore. Le recours à des techniques nouvelles, telles que la filtration sur membrane qui peut permettre d'atteindre des niveaux très bas de CODB, est actuellement envisagé. Testée sur pilote industriel à l'usine de Méry-sur-Oise, la technique de nanofiltration a permis d'obtenir des abattements en COD de l'ordre de 90 % et des teneurs en CODB inférieures à la limite de détection de la méthode, soit 0.1 mgC/l (Agbekodo *et al.*, 1996). Un essai d'alimentation de la commune d'Auvers-sur-Oise avec de l'eau nanofiltrée a permis d'améliorer la qualité microbiologique de l'eau distribuée tout en réduisant les taux de chlore appliqués (Randon *et al.*, 1995).

4. Caractérisation de la M.O. des eaux usées

4.1 Effluents urbains de temps sec

Après utilisation par le consommateur, les eaux usées fortement chargées en M.O. sont collectées via le réseau d'assainissement et acheminées vers les stations d'épuration où elles subissent des traitements physico-chimiques et biologiques qui visent à éliminer la M.O. ainsi que certains nutriments (N, P). En région parisienne, les effluents des 10 millions d'habitants de l'agglomération sont traités dans diverses stations d'épuration dont les plus importantes sont : Seine-Aval à Achères, Seine-Amont à Valenton et Marne Aval à Noisy-le-Grand. Ces

trois stations traitent des débits très différents : Achères environ $2300000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, Valenton $300000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ et Noisy-le-Grand $30000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Le tableau 3 donne les teneurs moyennes en matière organique mesurées lors d'une campagne ponctuelle par temps sec en mars 1994 dans les eaux en entrée et en sortie de la STEP Seine-Aval. Ces résultats permettent de discuter l'élimination des diverses formes de la M.O. dans ce type de traitement qui inclut un prétraitement (dégrillage, désablage, déshuilage), une décantation primaire, une épuration biologique dans un réacteur à boues activées et une décantation secondaire.

	Entrée	Sortie	Abattement	Abattement
	mg/l	mg/l	mg/l	%
MES	254.5	44.1	210.4	83
COD	20.5	15.1	5.4	26
CODB	14.3	7.7	6.6	46
COP	61.5	17.9	43.6	71
COPB	34.2	4.9	29.3	86
COT	82.0	33.0	49.0	60
COTB	48.5	12.6	35.9	74
DBO	166.6	37.6	129.0	77

Tableau 3. Teneurs dans les diverses formes de la M.O. en entrée et en sortie de la station d'épuration Seine-Aval (mesures effectuées en mars 1994) (d'après Servais et al., 1998a).

Les mesures de DBO effectuées en entrée et en sortie de STEP lors de cette campagne montrent que les teneurs en M.O. sont tout à fait représentatives du fonctionnement moyen de la station ; en effet, les valeurs moyennes annuelles (pour 1995) données par l'exploitant sont de 175 mg/l en entrée et 38 mg/l en sortie. L'analyse de la composition des eaux brutes montre que les eaux brutes arrivant à Achères sont, en concentration, moins chargées en M.O. que celles qui alimentent les autres STEP. Ceci peut s'expliquer par la différence entre les quantités d'eau utilisées par habitant dues à des consommations variables selon les secteurs de l'agglomération (consommation plus élevée d'eau par les habitants de Paris-ville raccordés à Seine Aval que par ceux de la banlieue) et par une possible dilution de certaines eaux usées domestiques par des eaux non résiduaire (eaux de nettoyage des chaussées, fuites et chasses d'eau en réseau). En entrée d'Achères, le COP représente 75 % du carbone organique total ; une valeur identique a été trouvée pour des échantillons collectés plus en amont dans le réseau d'assainissement, en sortie d'un petit bassin versant urbain à Boulogne (Servais *et al.*, 1998b). Dans les eaux brutes d'Achères, 60 % du carbone organique est biodégradable (70 % de la fraction dissoute et 55 % de la fraction particulaire), tandis que dans le petit bassin versant mentionné plus haut, on trouve 74 % de COT biodégradable. Cette différence peut s'expliquer par une biodégradation intervenant dans le réseau d'assainissement qui entraîne une diminution du rapport COTB/COT.

Les mesures de DBO montrent que cette variable est abattue de manière quasi équivalente au COTB (77 % en DBO contre 73% en COTB). D'une manière générale, le pourcentage d'abattement est plus élevé pour les fractions biodégradables que réfractaires, la fraction particulaire étant plus abattue que la fraction dissoute. Le COD subit, en valeur absolue, un abattement équivalent au CODB (5.4 et 6.6 mgC/l). Le COD réfractaire est donc peu modifié entre l'en-

trée et la sortie. Ceci indique que l'abattement de la fraction dissoute s'effectue sur la fraction biodégradable uniquement par biodégradation, principalement dans le réacteur à boues activées. Dans le cas du carbone particulaire, la quantité de biodégradable abattue (COPB) est inférieure à l'ensemble du carbone particulaire abattu (COP) (29.3 mg COPB/l contre 43.6 mg COP/l). La fraction biodégradable est, en pourcentage, mieux abattue que la fraction réfractaire. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le COP subit une certaine biodégradation en plus du processus de décantation.

La caractérisation des eaux usées, en terme de composition en M.O., effectuée ci-dessus diffère de celle que les acteurs de l'épuration réalisent en routine. Il est clair que les mesures réalisées ici ne sont pas appelées à être effectuées de manière systématique sur tous les effluents. Il est donc essentiel de s'interroger sur l'existence de possibles relations générales permettant d'estimer, au moins grossièrement, la composition de la matière organique en terme de COTB, CODB, COPB d'une eau usée urbaine à partir de la connaissance des quelques variables mesurées habituellement dans le contrôle de routine. Lors d'une étude sur la caractérisation de la matière organique des eaux brutes et des eaux traitées des différentes stations d'épuration de l'agglomération parisienne (Servais *et al.*, 1994; 1998a), des mesures de COTB ont été comparées à des estimations de DBO. Une bonne corrélation ($r^2 = 0.95$; $n = 22$) a été obtenue ; le rapport moyen COTB/DBO est 0.35 (Figure 1).

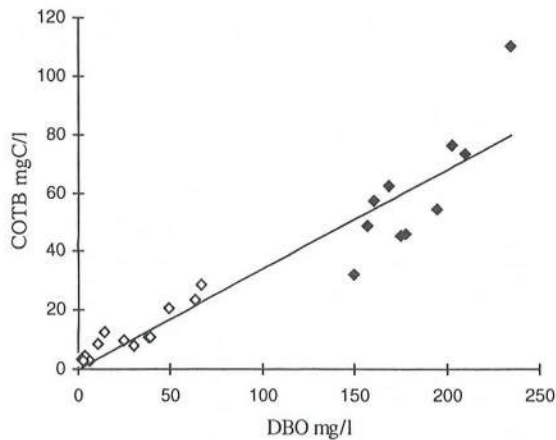


Figure 1. Relation entre la DBO et le COTB pour des eaux brutes (symboles noirs) et traitées (symboles ouverts) dans diverses stations de l'agglomération parisienne. La droite représente la régression linéaire passant par l'origine : $COTB = 0.35 DBO$; $r^2 = 0.95$, $n = 22$. (Servais *et al.*, 1994; 1998a)

Une bonne corrélation a également été établie entre le COPB et le COTB. La fraction particulaire de la matière organique biodégradable représente en moyenne 62 % dans les eaux brutes et 42 % dans les eaux traitées (Servais *et al.*, 1994; 1998a). Ceci résulte du meilleur abattement de la fraction particulaire par rapport à la fraction dissoute dans les traitements étudiés. La part du dissous dans le COTB peut être calculée par différence, elle vaut donc en moyenne 38 % pour les eaux brutes et 58 % pour les eaux traitées. A partir des relations ainsi obtenues, il est possible d'estimer grossièrement au départ de la connaissance de la DBO les concentrations en CODB, COPB pour des eaux brutes et traitées.

4.2 Effluents urbains de temps de pluie

Par temps de pluie, dans le cas d'un réseau d'assainissement unitaire, comme c'est majoritairement le cas en région parisienne, les eaux pluviales sont mélangées aux eaux usées domestiques. Les grandes quantités d'eau ainsi collectées peuvent être partiellement stockées dans des ouvrages prévus à cet effet, mais elles sont le plus souvent rejetées par surverse dans le milieu récepteur sans traitement préalable. Ceci constitue une charge de pollution particulièrement importante ; on estime que 200 millions de m³ environ sont déversés annuellement lors de quelques événements pluvieux en région parisienne, alors que les stations d'épuration rejettent sur l'année environ 1000 millions m³ (Mouchel *et al.*, 1998). A petite échelle de temps, les flux apportés par ces rejets intermittents sont largement dominants.

Du point de vue qualitatif, les eaux pluviales, malgré une pollution due au ruissellement sur les surfaces urbaines, sont moins chargées en M.O. que les eaux usées domestiques, mais, par augmentation du débit, elles favorisent la remise en suspension des dépôts accumulés dans le réseau, ce qui constitue une source considérable de pollution. Selon le type d'événement pluvieux, le moment de la journée qui conditionne le débit des eaux usées domestiques, le type de réseau, le moment de l'échantillonnage par rapport au début de l'événement pluvieux, les teneurs en M.O. peuvent être supérieures ou inférieures par temps de pluie que par temps sec. Ainsi, lors d'une étude menée en diverses stations sur le réseau d'assainissement de Boulogne en 1994 et 1995 (Seidl *et al.*, 1996; 1998a; Servais *et al.*, 1998b), un accroissement significatif de la turbidité de très courte durée, lié à la remise en suspension partielle des dépôts (first flush), a été observé à chaque début de pluie. Une fois passé ce pic, les eaux échantillonnées ont présenté des turbidités parfois supérieures parfois inférieures à celles mesurées avant la pluie. Le rapport entre le volume transitant dans le réseau par temps sec et la lame d'eau des précipitations tombées détermine la dilution de la charge érodée. A Clichy, dans un versant unitaire beaucoup plus grand bassin (environ 120 km²), on n'observe pas les mêmes phénomènes de transport des suspensions (Paffoni, 1994). La teneur en MES est systématiquement plus élevée au cours des périodes de déversements en Seine qu'en dehors de ces périodes. La DBO est par contre en moyenne identique par temps de pluie et par temps sec à Clichy.

La biodégradabilité des effluents de temps de pluie et de temps sec a été comparée lors de l'étude effectuée à Boulogne. La différence de biodégradabilité entre temps sec et temps de pluie ne se marque pas clairement lorsque l'on compare le rapport BTOC/TOC de l'ensemble des mesures effectuées à Boulogne par temps de pluie (incluant principalement des événements pluvieux de faible intensité) et par temps sec. Ce rapport vaut en moyenne 0.74 ± 0.10 (Figure 2). Le pourcentage de matière biodégradable n'est pas non plus significativement différent pour la fraction dissoute ($75 \pm 16 \%$) et la fraction particulaire ($72 \pm 10 \%$).

Les résultats sont différents lorsque l'on observe l'impact de pluies de forte intensité sur la biodégradabilité. Un exemple de spéciation de la matière organique réalisée sur un bassin de 43 ha à Boulogne pour une assez forte pluie est présenté à la figure 3 et comparé à une situation de temps sec à la même station. Le flux transporté en temps de pluie était presque trois fois plus élevé que le flux de temps sec, soit 40 kgC.ha⁻¹ au lieu de 17 kgC.ha⁻¹. La contribution de la fraction dissoute est légèrement plus élevée en temps sec qu'en temps de pluie, avec la moitié dégradée en 5 jours contre un tiers par temps de pluie. On remarque que la partie dégradable est plus élevée en temps sec: 78% au lieu de 65% par temps de pluie. Le carbone particulaire est plus facilement et plus rapidement dégradable en temps sec: 60% en 40 jours dont les trois quarts en 5 jours contre 50% et la moitié en 5 jours par temps de pluie. Dans le cas d'une forte pluie, la matière organique susceptible d'être rejetée en Seine est moins dégradable et la contribution de la matière organique particulaire est plus élevée que par temps sec.

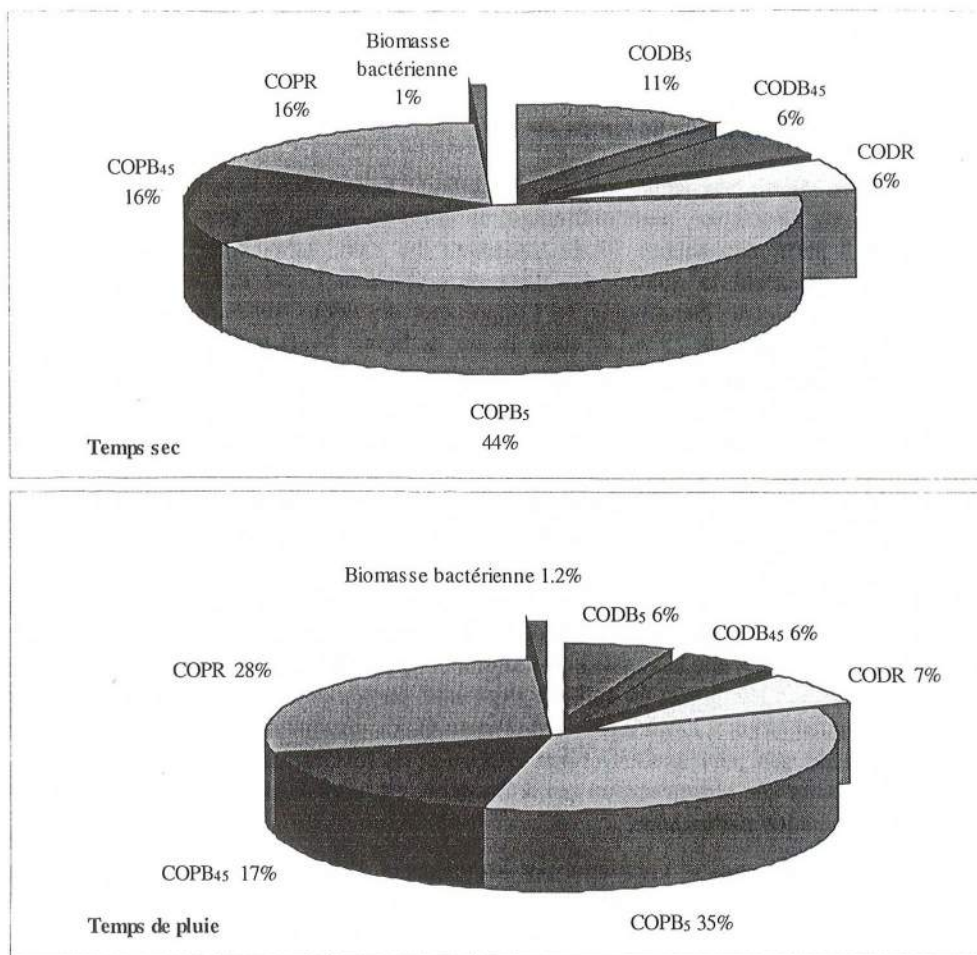


Figure 2. Distribution du carbone organique en classes de dégradabilité (biodégradation en 5 jours et biodégradation entre le jour 5 et le jour 45 de l'incubation) dans des échantillons collectés par temps sec et par temps de pluie (16 mai 1995) sur un bassin de 43 ha à Boulogne (Seidl et al., 1998a).

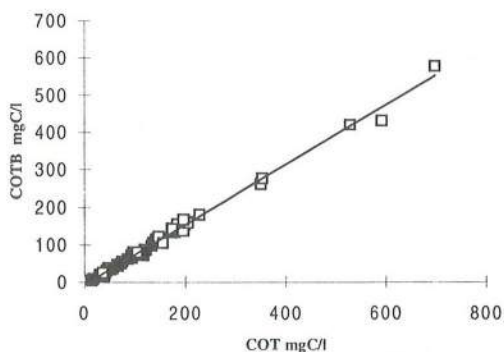


Figure 3. COTB porté en fonction du COT pour les échantillons collectés à Boulogne par temps sec (\square) et par temps de pluie (\blacksquare) (Droite de corrélation $COTB = 0.8 COT - 5.02$) (Servais et al., 1998b)

5. Impact des rejets urbains sur la qualité des eaux de la Seine

5.1 Impact des rejets urbains de temps sec

Dans la Seine en région parisienne, les effluents urbains représentent la source dominante de matière organique allochtone, particulièrement en périodes de basses eaux. Il est clair que l'introduction à partir des années 70 du traitement des eaux usées domestiques a permis d'améliorer sensiblement la qualité des eaux de rivières à l'aval des rejets urbains de l'agglomération parisienne. Néanmoins, vu l'importance des débits traités par les plus grosses stations d'épuration (plus de $25 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas de Seine Aval) et les concentrations en M.O. des eaux traitées (largement supérieures à celles de la rivière), le rejet des eaux usées domestiques continue à avoir un impact tout à fait observable sur les teneurs en M.O. en rivières. Ainsi, les profils longitudinaux de concentrations en matières organiques montrent des augmentations spectaculaires de concentrations au niveau des rejets de la station Seine-Aval. La figure 4 présente un profil longitudinal de la concentration du carbone organique dissous (COD) et de sa fraction biodégradable en situation de bas débit. La concentration en COD est de l'ordre de 3 mgC/l à l'amont d'Achères où elle passe brutalement à 5.5 mgC/l . En aval, la teneur en COD diminue d'abord rapidement, plus lentement ensuite pour atteindre 3.5 mgC/l à Poses. Si la diminution rapide - à l'aval immédiat d'Achères - résulte, bien sûr, de la dégradation bactérienne du COD, elle est aussi liée à la dilution par l'Oise qui présente des concentrations moins élevées. L'évolution du carbone organique particulaire (COP) montre également une brusque augmentation à l'aval d'Achères (Figure 4). La diminution après Achères semble encore plus rapide que pour le COD : aux processus de biodégradation et de dilution par l'Oise, il faut ajouter une sédimentation qui, à bas débit, est un processus majeur d'élimination de la matière organique particulaire.

L'important apport de matière organique par les effluents d'Achères qui contiennent également une importante population bactérienne très active (Garnier *et al.*, 1992 a,b ; Servais et Garnier, 1993) va induire en aval une activité bactérienne intense qui peut consommer jusqu'à $0.5 \text{ mgO}_2/\text{l.h}$. Cette consommation peut être responsable de situations de désoxygénation (avec des teneurs en oxygène de l'ordre de 1.5 à $2 \text{ mgO}_2/\text{l}$) dans les situations les plus critiques (faible débit de la rivière, haute température, faible luminosité qui diminue les apports d'oxygène par photosynthèse). Grâce à l'amélioration du traitement, on n'atteint heureusement plus, comme par le passé, des situations de complète anaérobiose.

5.2 Impact des rejets urbains de temps de pluie

Par temps de pluie, en région parisienne, les eaux qui ne peuvent transiter dans le réseau ou être traitées par les stations d'épuration sont déversées en plus de 200 points, répartis sur l'ensemble de l'agglomération. Environ 50%, pour une forte pluie, est concentré en quelques points de déversement, le plus important dans l'état actuel du réseau étant celui de Clichy. Ces déversements contribuent en période estivale à des déficits en oxygène dissous importants. Des situations d'anoxie peuvent se produire presque tous les ans dans la Seine, elles compromettent gravement la vie piscicole.

Afin de mieux appréhender les processus se déroulant dans la Seine après un rejet de temps de pluie, la dynamique de la matière organique a été suivie lors de divers déversements effectués à Clichy (Seidl *et al.*, 1998b). Cette étude a permis de mettre en évidence une sédimentation extrêmement rapide du COP durant les premières heures de transit à l'aval du rejet. La

consommation d'oxygène liée à la dégradation du CODB est la cause première des déficits d'oxygène observés, mais la consommation d'autres sources de carbone, tel que le matériel phytoplanctonique ou du COP rapidement biodégradable, contribuent vraisemblablement au déficit d'oxygène. Comme à l'aval d'Achères, ce sont les bactéries amenées par les rejets qui sont principalement responsables de la biodégradation dans la rivière (Seidl *et al.*, 1998b).

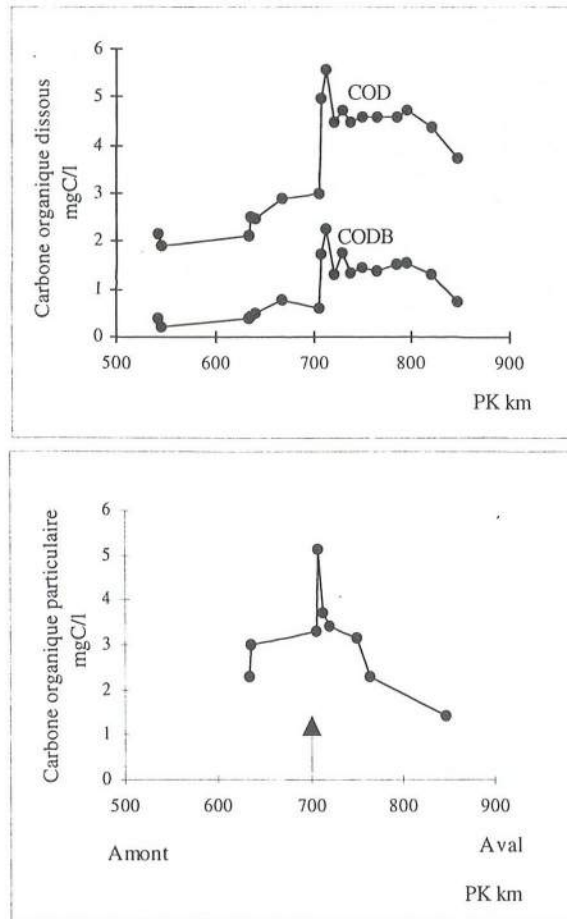


Figure 4. Profil longitudinal du carbone organique dissous et de sa fraction biodégradable (a) et du carbone organique particulaire (b) dans la Seine (9 au 12 octobre 1989 ; débit de la Seine : $160 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). La flèche indique l'emplacement des rejets de la station Seine Aval (Servais *et al.*, 1991b).

5.3 Impact global de l'agglomération parisienne

L'impact des rejets de M.O. de l'agglomération parisienne se fait clairement sentir jusqu'à Poses, début de l'estuaire de la Seine. La valeur moyenne pondérée de COT à Poses sur un an est de 2 mgC/l supérieure à la valeur moyenne des eaux en amont de l'agglomération (Idlafkih *et al.*, 1996). Le flux total annuel de carbone à Poses est de 146000 tonnes de carbone contre 90000 tonnes de carbone à l'amont de l'agglomération.

6. Conclusions

Les résultats présentés ici ont montré qu'il était possible de caractériser avec des techniques identiques la matière organique de systèmes aquatiques variés. Les techniques proposées permettent de distinguer les fractions biodégradables et réfractaires des matières particulaires et dissoutes. Les systèmes considérés ici couvrent une large variété de situations avec des concentrations variant à la fois pour le COP et le COD de plus de deux ordres de grandeurs (concentrations supérieures à 100 mgC/l dans certaines eaux usées et des teneurs inférieures à l'unité pour des eaux de distribution). Selon les milieux, la part biodégradable de la M.O. est également extrêmement variable : de 70 à 80 %, dans les eaux prélevées dans le réseau d'assainissement, à parfois moins de 15 % pour celles collectées dans les réseaux de distribution. Cette caractérisation permet de mieux comprendre à la fois le fonctionnement des milieux aquatiques sous l'influence d'apports importants de M.O., mais aussi les capacités des techniques de traitement aussi bien destinées à potabiliser des eaux de surface qu'à épurer des eaux usées avant rejet dans le milieu naturel.

7. Références bibliographiques

- Bablon, G. *et al.* 1991. Engineering Aspects. *In* : Ozone in water treatment: application and engineering. Langlais B., D.A. Reckhow, D.R. Brink (ed.). Lewis Publishers, Michigan, USA. p317-468.
- Agbekodo, K., B. Legube and P. Coté. 1996. Organics in NF permeate. *JAWWA* 88 (3): 67-74.
- Billen, G., Garnier, J. & Hanset, P. 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: The RIVERSTRAHLER model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia*. 289: 119-137.
- Even, S., Poulin, M., Garnier, J., Billen, G., Servais, P., Chesterikoff, A. & Coste, M. 1998. River ecosystem modelling. Application of the PROSE model to the Seine river (France). *Hydrobiologia* In press
- Garnier, J., Servais, P. & Billen, G., 1992a. Dynamics of bacterioplankton in the river Seine (France): impact of parisian effluents. *Can.J. Microbiol.*, 38 : 56-64.
- Garnier, J., Billen, G. & Servais, P. 1992b. Physiological characteristics and ecological role of small and large sized bacteria in a polluted river (Seine River, France), *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol*, 37 : 83-94.
- Idlafkih, Z., Meybeck, M., & Bourguignon, O., 1996. Comparaison de cinq stations amont-aval de Paris en 1994-95 : nutriments, carbone organique et métaux en traces particulières. Rapport PIREN SEINE 1996/IV, Laboratoire de Géologie Appliquée, univ. Paris VI, 57p.
- Mouchel J.M., Hubert, G. Boet, P. & Guerini M.C. 1999. Un bassin et des hommes: une histoire tourmentée. *In* La Seine en son bassin. Meybeck Ed. Elsevier. Sous presse
- Paffoni, C. 1994. Caractéristiques des eaux déversées par temps de pluie à l'usine de Clichy. *La Houille Blanche*, 1/2: 33-38
- Randon, G., Servais, P., Laurent, P., Tanghe, N. & Cavard, J. 1995. Study of the behavior of a distribution system supplied by a nanofiltration unit. *American Water Works Association W.Q.T.C. Proceedings*. 1019-1032
- SEDIF-CGE. 1996. Qualité des rivières aux prises d'eau su Syndicat des Eaux d'Ile de France: bilan de l'année 1995. Rapport Syndicat des eaux d'Ile de France et Service Equipement GPPE Compagnie Générale des Eaux.
- Seidl M., Servais P., Anzil A. & Mouchel J.M. 1996. Dégradation des matières organiques dans le milieu naturel après les rejets urbains. Etude et quantification des processus essentiels. Etude réalisée pour le compte des Agences de l'Eau (France). Rapport final Juin 1996.
- Seidl M., Servais P., Martaud, M., Gandouin, C. & Mouchel J.M. 1998a. Organic carbon biodegradability and heterotrophic bacteria along a combined sewer catchment during rain events. *Water Science and Technology*. 37: 25-33
- Seidl M., Servais P. & Mouchel J.M. 1998b. Organic matter transport and degradation in the river Seine (France) after combined sewer overflows. *Wat. Res.* In press
- Servais, P., Anzil, A. & C. Ventresque, 1989. A simple method for the determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Appl. Environ. Microbiol*, 55 : 2732- 2734.
- Servais, P., G. Billen, C. Ventresque, and G. Bablon. 1991a Measurements of microbial activity in granular activated carbon filters. Application to the optimisation of the drinking water treatment at the Choisy-le-Roi plant. *JAWWA*. 83(8):62-68.

- Servais, P., Garnier, J., Billen, G. & Barillier, A., 1991b. Dégradation de la matière organique et dynamique des bactéries hétérotrophes dans la Seine. *Compte-rendu CILEF III*, p 108-111.
- Servais, P. & Garnier, J., 1993. Contribution of Heterotrophic Bacterial Production to the Carbon Budget of the River Seine (France). *Microbial Ecology*, 25 : 19-33.
- Servais, P. & Billen, G., 1992. Devenir du CODB dans une usine de production d'eau potable: application à Méry-sur-Oise. Rapport d'étude SEDIF-CGE. Août 1992 45pp.
- Servais P. , J. Garnier, N. Demarteau, N. Brion & G. Billen. 1994. Caractérisation des apports de matières organiques, nutriments et micro-organismes par les rejets d'eaux usées. In Rapport PIREN-Seine 1994III. Groupe Bassins Versants Urbains. pp25
- Servais, P., A. Barillier & J. Garnier. 1995a. Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters. *Annales de Limnologie*, 31(1) : 75-80.
- Servais, P., Laurent, P. & Randon, G., 1995b. Comparison of the bacterial dynamics in various french distribution systems. *Aqua*. 44(1): 10-17.
- Servais, P. 1996. Rôle du chlore et de la matière organique dans le contrôle de la croissance bactérienne en réseau de distribution d'eau potable. *Tribune de l'Eau*, , 2/96 : 3-12.
- Servais P. , J. Garnier, N. Demarteau, N. Brion & G. Billen. 1998a. Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. *Wat. Res.* (soumis)
- Servais, P., Seidl, M. & Mouchel. J.M. 1998b. Comparison of the parameters characterising organic matter in a combined sewer during rain events and dry weather. *Water Environment Research*. (soumis)
- Welté, B., and A. Montiel. 1992. Élimination du CODB par une combinaison de traitements dont la filtration lente dans une filière d'eau potable. *Revue des Sciences de l'Eau*, 5:165-176.

IMPACT DE LA DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR LES TENEURS EN OXYGENE DISSOUS DANS UN COURS D'EAU URBANISE

Marc Delbec^{1,2}, Jean-Marie Mouchel¹

¹CERGRENE-LABAM, ENPC, Cité Descartes, 6 et 8 avenue Blaise Pascal, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2

²SIAAP-CRITER, 82, av Kléber, 92700 Colombes

Résumé

Dans cet article, nous nous intéresserons à la manifestation la plus évidente de la dégradation de la matière organique dans les cours d'eau, c'est-à-dire la consommation d'oxygène dissous. Cette consommation peut s'avérer catastrophique pour le milieu récepteur et pour la faune piscicole lorsque de violents orages occasionnent des dysfonctionnements du système d'assainissement urbain. Nous dressons un bilan des déficits en oxygène mesurés en deux points particuliers dans la Seine à la traversée de l'agglomération parisienne (Chatou et Meulan) qui subissent l'influence de deux points de déversements majeurs par temps de pluie, soit le déversoir de Clichy et l'usine épuratoire Seine-aval. Nous utilisons des données acquises en continu depuis 1994 par le SIAAP. Nous rapprochons ces déficits à des volumes déversés lors de ces événements et également à ceux prévus par un modèle de Streeter et Phelps simple couramment utilisé en gestion. Nous concluons qu'un tel modèle conduit à des erreurs importantes après les rejets de temps de pluie, parce qu'il ne prend pas en compte certains processus qui deviennent dominants dans de telles conditions instationnaires.

1. Introduction

La consommation d'oxygène est la manifestation la plus évidente de l'activité de dégradation de la matière organique par les bactéries dans les milieux naturels. Par temps de pluie, les surverses de réseau unitaire dans le milieu récepteur peuvent conduire à des désoxygénations particulièrement intenses, voire à l'anoxie complète du milieu à certains endroits, provoquant ainsi de fortes mortalités piscicoles. C'est la raison pour laquelle ces épisodes pluvieux doivent maintenant être pris en compte dans les nouveaux schémas d'assainissement, et imposent de lourds investissements afin d'intercepter et traiter les importantes quantités de pollution rejetées jusqu'alors.

La plupart des modèles de qualité de rivière utilisés jusqu'à aujourd'hui pour définir ces programmes d'investissement en matière d'épuration sont basés sur le schéma élaboré par Streeter et Phelps (1925). Selon ce modèle, la teneur en oxygène dissous du milieu résulte de la balance entre les phénomènes de dégradation de la matière organique, pris en compte sous la forme d'une cinétique d'ordre 1 de diminution de la DBO₅, et de réaération à l'interface air-eau également simulée par une cinétique de premier ordre. Plusieurs modules complémentaires ont été ajoutés à ces modèles au cours des années pour simuler d'autres processus influant les teneurs en oxygène tels que la nitrification, la production primaire, ou encore la consommation benthique, mais toujours sous la forme de cinétiques simples, faisant

appel à un nombre limité de paramètres dépendant de la température, et devant faire l'objet d'opérations de calage (Gromiec *et al.*, 1983). On peut citer dans le cas de la Seine le modèle KALITO de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AFBSN 1981, AFBSN 1982, Lesouef et André, 1982), et son développement bi-dimensionnel MOKA-EAU (HYDRATEC, 1994a, 1994b).

Ces modèles ont été calés et validés sur des situations de temps sec, et il arrive que les valeurs des paramètres varient d'un tronçon à l'autre, ou dépendent d'autres variables comme le débit et la température de la rivière (Loucks, 1981). La nécessité de rendre compte des observations par des paramétrages sans fondement physique apparent (dépendance entre activité microbienne dans la colonne d'eau et débit par exemple) démontre que de nombreuses interactions complexes nous demeurent inconnues. Le domaine de validité de ces cinétiques simplifiées reste donc assez limité, et se pose alors la question de l'application de ces modèles à des situations de temps de pluie fortement transitoires. Pourtant, les besoins en matière de modélisation sont aujourd'hui de plus en plus orientés vers les rejets urbains de temps de pluie, afin d'offrir aux gestionnaires des outils projectifs et des outils de gestion en temps réel efficaces.

L'objectif de cet article est donc d'évaluer la validité d'un modèle simple calé en temps sec pour simuler des situations de temps de pluie. Nous comparerons pour cela systématiquement les déficits en oxygène prévus par celui-ci aux déficits réellement observés lors de rejets issus d'un grand réseau unitaire.

2. Description du site et méthodologie

2.1 Description du site

De par ses faibles débits d'étiage estival et la pression engendrée par la présence de plus de 10 millions d'habitants dans l'agglomération parisienne, d'importants problèmes de qualité de l'eau et notamment des désoxygénations se produisent dans la Seine après les fortes pluies en aval de Paris. Le problème vient essentiellement de la nature unitaire du réseau d'assainissement parisien. En raison de ses capacités de stockage encore trop limitées et malgré une régulation des débits qui transitent dans les émissaires, le réseau est rapidement surchargé par les importants volumes d'eaux supplémentaires générés par le ruissellement urbain. Se produisent alors des surverses d'eaux domestiques, industrielles et ruisselées, en plus de 200 points dans la rivière (BPR *et al.*, 1997). Les surverses se produisent principalement au niveau des nœuds du réseau, comme à Clichy, dans le secteur de La Briche, et surtout à l'usine Seine-aval à Achères qui traite par temps sec les eaux usées de plus de 8 millions d'habitants. La mise en route de la nouvelle station d'épuration de Colombes au printemps 1998 permet d'intercepter et de traiter une partie du rejet par temps de pluie de Clichy.

Ces ouvrages sont gérés par le SIAAP (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) qui a mis en place depuis 1994 un réseau de mesure en continu de l'oxygène dissous, afin de surveiller la qualité de la Seine dans l'agglomération à l'étiage et notamment lors des événements orageux. Une dizaine de sondes de mesure de l'oxygène et de la température sont donc disposées entre Issy-les-Moulineaux à l'aval immédiat de Paris, et Meulan, une trentaine de kilomètres après le rejet de la station Seine-aval, et permettent d'acquérir des données tous les quarts d'heure (figure 1).

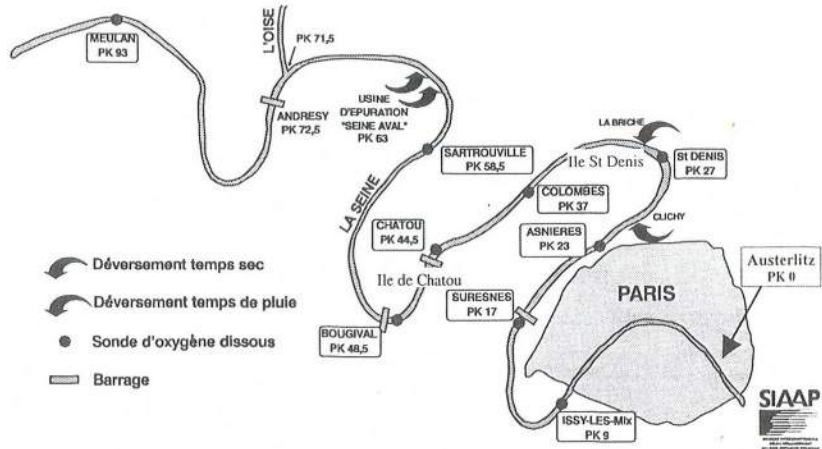


Figure 1 : Site d'étude. Les débits en temps secs sont donnés au niveau du point d'Austerlitz dans la Seine. Les stations de mesure de l'oxygène figurent par des ronds sur le cours de la Seine. Les deux couples rejet/station étudiés dans cet article sont les couples Clichy/Chatou et Seine-Aval/Meulan. On notera la présence de la confluence avec l'Oise entre Seine-Aval et Meulan. De nombreuses îles perturbent le mélange des eaux dans la rivière. Elles n'ont pas été figurées sur ce croquis, mais ont été prises en considération dans l'analyse des données.

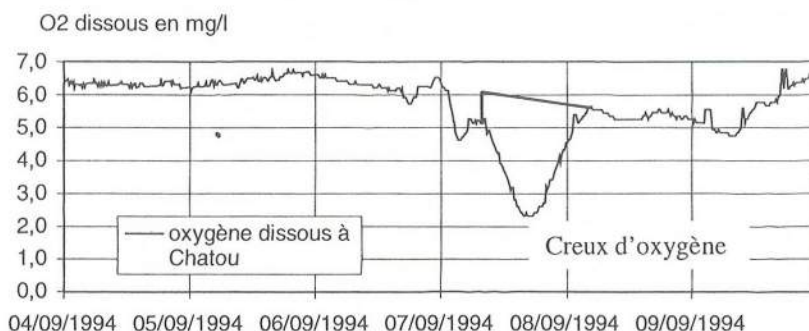
Dans cet article sont traitées les données acquises à Chatou, à l'amont du barrage du même nom, à l'aval du rejet de Clichy, et celles de Meulan-Les Mureaux à l'aval du rejet de l'usine Seine-aval. Ces sondes sont localisées respectivement dans le bras droit de l'île de Chatou et dans le bras gauche de l'île de Juziers. Le SIAAP dispose également d'un système de régulation du taux de remplissage des émissaires qui lui permet de contrôler les débits envoyés sur la station Seine-aval (système SCORE, Pfister *et al.*, 1995). Ce système permet d'acquérir des données au pas de temps de trente minutes concernant les débits rejetés à la rivière aux principaux points du réseau, et notamment au déversoir de Clichy et à l'usine Seine-aval, aussi bien par temps sec que par temps de pluie. L'ensemble de ces données permettent de dresser un bilan de l'impact par temps de pluie de deux principaux rejets unitaires (Clichy et usine Seine-aval) dans la rivière Seine en aval de Paris.

2.2 Méthodologie

Les déficits en oxygène observés à Chatou et Meulan depuis 1994 lors d'événements pluvieux sont corrélés *a priori* à certaines caractéristiques des déversements, en l'occurrence les volumes excédentaires rejetés ou encore les quantités de DBO₅ en excès déversées. Pour affiner ces relations, l'utilisation d'un modèle de qualité d'eau permet d'évaluer séparément l'impact de certains facteurs pour identifier *in fine* d'autres facteurs éventuellement masqués. La première étape consiste donc à repérer et délimiter sur les enregistrements d'oxygène dissous les creux apparus depuis 1994 et y associer des pointes sur les enregistrements de débit à Clichy et à l'usine Seine-aval, afin d'estimer d'une part le déficit en terme de tonnes d'oxygène manquant et d'autre part le volume excédentaire responsable de cette désoxygénation en milliers de m³. En pratique, cette analyse et notamment l'estimation des déficits peut s'avérer très délicate. Les périodes d'orages peuvent donner lieu à plusieurs déversements consécutifs, en de nombreux points sur le réseau d'assainissement. Ces

nombreux rejets provoquent des accélérations de l'écoulement dans la Seine, et il devient difficile d'associer à coup sûr un déficit donné à un rejet donné. Ensuite, pour les mêmes raisons, il est souvent difficile de délimiter avec exactitude le début et la fin d'une période de déficit correspondant à un rejet donné. Enfin, pour estimer le déficit dû au rejet, il est nécessaire de reconstituer ce qu'auraient été les valeurs d'oxygène en l'absence de déficit. Tenant compte de ces difficultés, la procédure suivante a été élaborée. La plupart des calculs ont été réalisés à partir du progiciel d'analyse de données S-Plus (MathSoft, 1993).

Déficit en oxygène à Chatou



Débit rejeté à Clichy

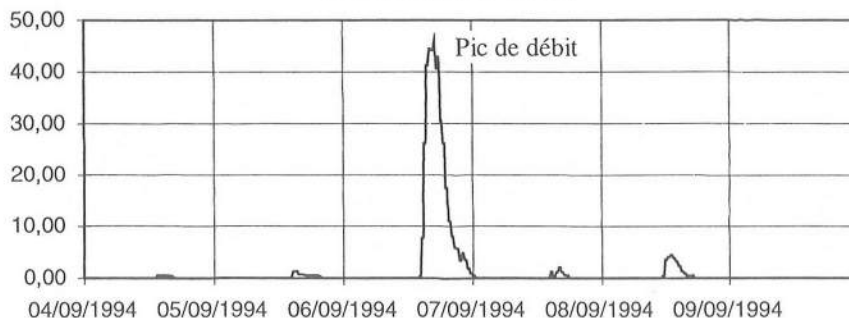


Figure 2 : Exemple d'événement pluvieux, 6 septembre 1994. On note sur le graphe des teneurs en oxygène qu'un premier creux apparaît avant le creux principal. Il est dû au rejet de La Briche.

L'observation des courbes d'oxygène dissous à Chatou et à Meulan, mise en parallèle avec les courbes de débit rejeté à Clichy et à l'usine Seine-aval, permet de délimiter des surfaces de creux d'oxygène et de les associer à des volumes rejetés.

Validation des mises en relation entre pics rejetés et creux observés par les temps de transit

Afin de lever toute ambiguïté sur les relations pics/creux pour chacun des événements, les temps de transit des masses d'eau déversées à Clichy et à l'usine Seine-aval respectivement jusqu'aux sites de Chatou et Meulan ont été estimés à partir des temps de passage moyens des déficits d'oxygène et des instants de rejets moyens. Ils ont été comparés aux temps de transit théoriques calculés à partir des données de débit en Seine et des sections mouillées moyennes.

Les temps de passage moyens des déficits et instants de rejets moyens correspondent aux centres de gravité des courbes d'oxygène et de débit en fonction du temps. Théoriquement, c'est bien le centre de gravité des taches de pollution et non pas les pointes de pollution qui voyagent à la vitesse moyenne de l'eau dans la rivière ; si les courbes sont peu symétriques, ces temps moyens peuvent être fort différents des instants auxquels sont observées les pointes de déficit ou de débit. Néanmoins, comme l'estimation des temps moyens est entachée d'erreurs liées à une mauvaise définition des bords de la tache polluante (incertitude sur le niveau d'oxygène de référence ou interférence avec d'autres rejets), nous avons également calculé les temps de transit à partir de pointes de débit et de déficit à titre de comparaison. Les différences entre les temps de transit calculés par les deux méthodes sont inférieures à deux heures. C'est l'incertitude que nous avons conservée par la suite dans l'estimation de ces temps de parcours des masses d'eau déversées.

Les temps de transit théoriques ont été calculés à partir des débits journaliers fournis par la DIREN Ile de France au pont d'Austerlitz dans l'agglomération parisienne et dans l'Oise à l'amont de sa confluence avec la Seine. Le débit très significatif ($25 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en temps sec) apporté par la station d'épuration Seine-Aval a également été pris en compte. Les sections mouillées moyennes ont été calculées à partir des données retenues par l'Agence de l'Eau Seine Normandie dans KALITO (AFBSN, 1981). Pour le bief Clichy-Chatou d'une longueur de 21 km, nous avons donc pris une section moyenne de 750 m^2 , calculée notamment à partir des sections mouillées dans chacun des bras des îles Saint Denis et de Chatou, tandis que pour le bief usine Seine-Aval-Meulan, d'une longueur de 30 km, nous avons considéré une section de 800 m^2 .

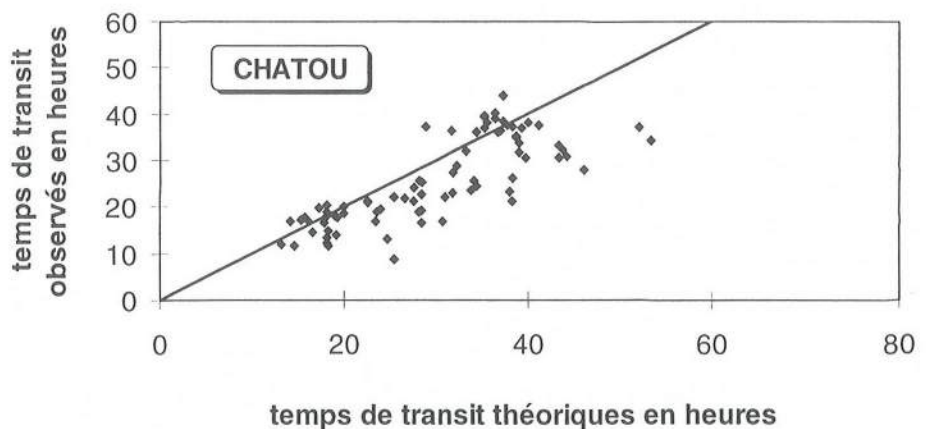


Figure 3 : Validation des temps de transit à Chatou

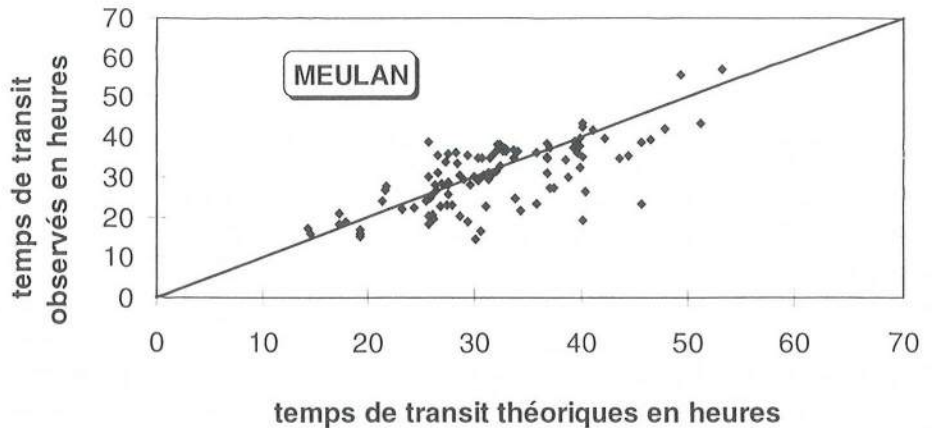


Figure 4 : Validation des temps de transit à Meulan

Les figures 3 et 4 comparent les temps de transit observés et les temps théoriques. Les temps de transit théoriques surestiment la plupart du temps le temps réel de parcours des masses d'eau entre Clichy et Chatou, et dans une moindre mesure entre l'usine Seine-aval et Meulan. Ceci vient probablement du fait que le débit à Paris-Austerlitz ne donne qu'une estimation par défaut du débit réel en Seine au cours d'un événement orageux. Il faudrait prendre en compte la contribution de tous les déversements à l'intérieur de l'agglomération parisienne pour retrouver un débit plus réaliste. Au cours d'une étude récente, BPR *et al.* (1997) ont calculé des volumes déversés par tous les déversoirs de l'agglomération parisienne au cours de pluies de référence uniformément réparties. Sur la base de ces simulations, une extrapolation du rejet de Clichy peut être faite pour toute l'agglomération, certes peu précise car il s'agit ici de pluies réelles non homogènes. Elle permet de calculer un ordre de grandeur des excédents de débit en Seine, et donc de l'accélération des masses d'eau. Pour beaucoup de couples pics/creux, cette procédure améliore très significativement l'adéquation entre les temps de transit mesurés et estimés, en particulier à Chatou où ces effets d'accélération sont le plus immédiatement sensibles. Sur la vingtaine de déversements les plus importants en volume, la prise en compte de cette contribution supplémentaire au débit permet de diminuer l'erreur relative moyenne sur l'estimation des temps de transit théoriques de 25 à 13 %.

Estimation des déficits observés et des quantités rejetées

La principale difficulté vient de la reconstitution d'un niveau moyen de temps sec, c'est-à-dire de la teneur moyenne en oxygène que l'on aurait observé si le rejet ne s'était pas produit, de manière à quantifier le déficit dû à l'épisode pluvieux (fig. 2). Pour rendre compte des possibles sources d'incertitude, en raison notamment d'un placement approximatif de la droite délimitant la partie supérieure du creux, ou encore de la mauvaise détection des instants de début et de fin d'impact, une erreur de $\pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ a été prise en compte dans l'estimation des déficits. Ceci conduit à affecter une erreur plus importante aux désoxygénations les plus longues et les moins intenses en amplitude, mais il s'agit bien là des événements les plus difficiles à interpréter, par opposition à des creux marqués et brefs. L'erreur commise sur l'estimation des volumes rejetés a été négligée par la suite, la délimitation des surfaces de pics étant moins complexe sur les enregistrements de débit. A Clichy, nous avons simplement cumulé pour chaque événement les débits enregistrés après intégration toutes les demi-heures,

tandis qu'à l'usine Seine-aval, les débits excédant le débit nominal de l'usine (soit $25 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ont seuls été pris en compte pour estimer les rejets excédentaires en temps de pluie.

Les quantités de matières organiques rejetées sont plus difficiles à estimer, à Clichy notamment où aucune donnée n'a été acquise pour les événements étudiés dans cet article. Une valeur moyenne constante pour tous les déversements a donc été utilisée, soit $82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, elle est issue de l'étude réalisée par Paffoni (1992, 1994) en 1990 et 1991. Cette étude a montré que par temps de pluie, alors que les concentrations en MES dans les eaux transitant dans le réseau subissent une très forte augmentation, les DBO_5 mesurées par temps sec et par temps de pluie sont très proches à Clichy. Les résultats obtenus ne permettent de mettre en évidence aucune relation entre la concentration en DBO_5 dans le rejet et le volume total rejeté. A l'usine Seine-aval, au-delà du débit nominal de $25 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ supplémentaires peuvent bénéficier d'une simple décantation, alors qu'au-delà de $35 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ seul un dégrillage reste possible. Pour chaque déversement les volumes d'eau simplement décantée et simplement prétraitée ont été calculés à partir de la chronologie des débits reçus à la station. Les charges en DBO_5 ont ensuite été calculées à partir des concentrations moyennes journalières mesurées en sortie de chaque type de traitement.

L'intégration des surfaces de creux d'oxygène dissous délimitées conduit à des estimations en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}$. Ces quantités doivent être multipliées par les débits de la rivière pour évaluer les tonnes d'oxygène manquant. Les débits estimés à Austerlitz au jour de l'impact ont été utilisés pour ces calculs, en considérant que les perturbations hydrauliques dues aux rejets de l'agglomération parisienne ont eu le temps de se propager plus à l'aval avant que l'impact se fasse sentir à Chatou. En effet, étant donnée la profondeur de la Seine, la propagation des ondes de débit est de plusieurs mètres par seconde (Mouchel, 1992), alors que la vitesse de l'eau n'est que de $0,1$ à $0,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en étiage. Une correction a été apportée aux déficits estimés à Chatou pour tenir compte du mélange latéral imparfait des eaux entre l'île St Denis et l'île de Chatou. En effet, les eaux déversées à Clichy empruntent en totalité le bras droit de l'île St Denis, et à l'aval de cette île, les eaux issues de chacun des deux bras n'ont que 7 kilomètres pour s'homogénéiser transversalement avant d'arriver à l'île de Chatou, ce qui est insuffisant pour une parfaite homogénéisation. Les eaux empruntant alors le bras droit de l'île de Chatou ont tendance à transporter une plus grande partie des eaux polluées. Pour tenir compte de cet effet, un facteur correctif de $0,8$ à été appliqué, il a été calculé à partir des coefficients de dispersion transversale connus dans ce secteur (Mouchel, 1992), et qui correspondent bien aux valeurs théoriques attendues selon Fisher *et al.* (1979). En revanche, les eaux issues de l'usine Seine-aval ont le temps de s'homogénéiser au cours des 30 kilomètres qui les séparent de la sonde de Meulan, aucune correction n'est donc nécessaire, y compris en ce qui concerne l'influence de la confluence avec l'Oise qui est bien homogénéisée à Meulan.

Calcul des déficits par un modèle simple

Des conclusions plus pertinentes pourront être tirées de ce jeu de données en comparant les déficits observés avec ceux qu'aurait prédit un modèle simple. De cette façon, l'effet bien connu des facteurs simulés par ce modèle pourra être gommé et des informations nouvelles, relatives à des processus éventuellement masqués pourront apparaître. Le modèle de Streeter et Phelps a donc été utilisé comme référence, en utilisant les paramètres proposés par Lesouef et André (1982) pour ce secteur. Dans ce modèle, la teneur en oxygène dissous résulte de la balance entre les phénomènes de dégradation de la matière organique pris en compte sous la forme d'une cinétique d'ordre 1 en fonction de la DBO_5 , et les phénomènes de réaération à l'interface air-eau pris également en compte sous la forme d'une cinétique de premier ordre en fonction du déficit en oxygène. Les deux paramètres principaux sont k_d et k_a , respectivement

constantes de biodégradation et de réaération. Les évolutions du déficit en oxygène (D) et de la DBO₅ (L) sont alors représentées par les équations suivantes (Thévenot et Tassin, 1989) :

$$\frac{dD}{dt} = k_d L - k_a D \quad \text{et} \quad \frac{dL}{dt} = -k_d L, \quad \text{soit} : \quad \frac{dU}{dt} = AU, \quad \text{avec} \quad U = \begin{pmatrix} D \\ L \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad A = \begin{pmatrix} -k_a & k_d \\ 0 & -k_d \end{pmatrix}.$$

Ce modèle étant linéaire et sans second membre, il peut être appliqué directement à l'excès de déficit par rapport au déficit déjà présent par temps sec, et à l'excès de DBO₅ rejetée lors des événements pluvieux. L'expression de l'excès de déficit prévu par le modèle est alors la suivante :

$$D_t = \frac{k_d L_0}{k_a - k_d} [\exp(-k_d t) - \exp(-k_a t)] + D_0 \exp(-k_a t)$$

où D_t représente le déficit en oxygène en tonnes par rapport à la situation de temps sec, L_0 la quantité de DBO₅ supplémentaire déversée en tonnes, t le temps de transit jusqu'au point considéré, D_0 le déficit en oxygène initial causé par le rejet. L'apport de l'Oise ne modifie en rien les déficits dus aux rejets si l'on suppose que les rejets de temps de pluie excédentaires en provenance de l'Oise sont négligeables ; c'est l'hypothèse qui a été faite. Les valeurs des deux constantes du modèle fluctuent énormément d'une rivière à l'autre, mais également au sein d'une même rivière (Loucks, 1981, Bowie *et al.*, 1985). Les paramètres proposés par Lesouef et André (1982), estimés par calage pour des situations de temps sec, sont les suivants : $k_d = 0,6 \text{ j}^{-1}$ et $k_a = 0,21 \text{ j}^{-1}$ pour le secteur Clichy-Chatou, et $k_d = 0,2 \text{ j}^{-1}$ et $k_a = 0,28 \text{ j}^{-1}$ pour le secteur allant de l'usine Seine-aval à Meulan. Ces valeurs sont valables à 20°C. Une correction en fonction de la température y est apportée et prend la forme suivante :

$$k_i(T) = k_i(20)\Theta^{T-20}, \quad \text{avec} \quad \Theta=1,05 \quad \text{et} \quad T \text{ la température en degrés Celsius.}$$

En supposant que ces eaux rejetées sont totalement désoxygénées, le déficit initial dû à l'apport a été appréhendé simplement en multipliant le volume déversé par la concentration en oxygène dissous dans la rivière en amont du point de rejet. Pour ce faire des données d'oxygène mesurées à Asnières sur Seine et à Sartrouville ont été utilisées (fig. 1).

Le barrage d'Andrézy situé entre l'usine Seine-aval et Meulan contribue à réoxygéner les masses d'eau. L'équation de Streeter et Phelps a donc été appliquée sur un tiers du temps de transit pour estimer le déficit juste à l'amont du barrage, puis le déficit à l'aval immédiat du barrage a été calculé en utilisant des formulations adéquates pour la réoxygénation. Enfin, la solution analytique du modèle de Streeter et Phelps a été de nouveau appliquée à l'aval du barrage jusqu'à Meulan. Le barrage d'Andrézy est un ouvrage qui peut fonctionner partiellement en surverse (écoulement dénoyé) et partiellement en sous-verse (écoulement noyé). La formule de Höller (1971) a été validée pour les barrages de la Seine pour les écoulements dénoyés, alors que celle d'Avery et Novack est préférable pour les écoulements noyés (Avery et Novack, 1978a, 1978b). Ces formules ont été appliquées en tenant compte des relevés de positions des vannes sur le barrage effectués par le Service de la Navigation sur la Seine. Environ 80 événements ont ainsi pu être analysés à Chatou et près de 100 à Meulan, entre 1994 et 1997.

3. Résultats

La figure 5 représente les déficits estimés à Chatou et Meulan en fonction des volumes en excès déversés en Seine à Clichy et à l'usine Seine-aval. Nous pouvons remarquer que pour des volumes rejetés proches, les valeurs des déficits observés sont très variables. Il n'est pas possible de prévoir l'intensité des désoxygénations à partir des seuls volumes rejetés, et il semble donc hasardeux de baser une opération de gestion à partir de cette seule information. La figure 6 donne cependant un ordre de grandeur de l'importance des erreurs commises dans l'estimation des déficits en oxygène, notamment pour les plus faibles.

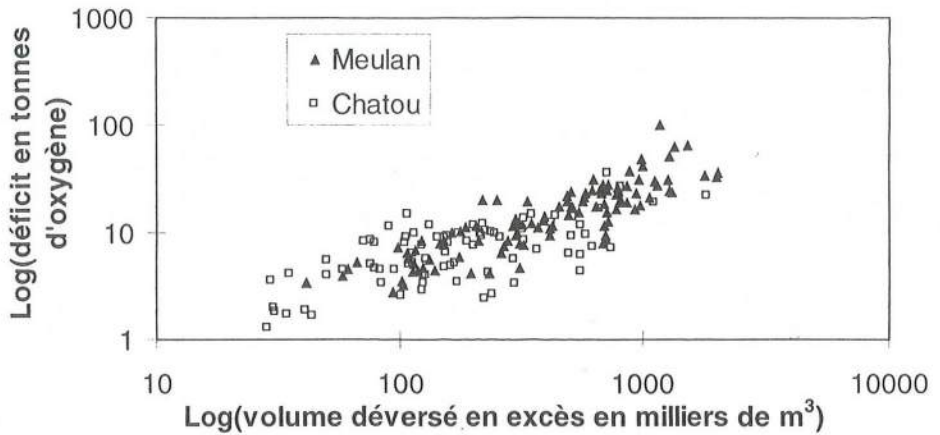


Figure 5 : Déficit mesuré à Chatou et Meulan, mis en regard des volumes rejetés en excès à Clichy et Seine-Aval

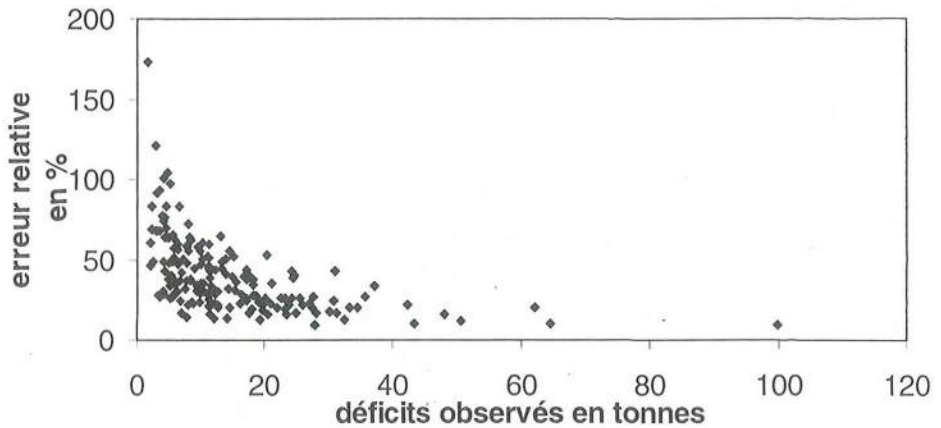


Figure 6 : Erreurs commises dans l'estimation des déficits en oxygène

La variabilité des déficits est plus importante à Chatou qu'à Meulan. L'usine de Clichy étant située dans une zone où de très nombreux points de déversements par temps de pluie se succèdent, la sonde à oxygène de Chatou subit l'impact de tous ces rejets qui se mélangent au cours de leur parcours. Il est alors parfois difficile d'isoler parfaitement la contribution du seul rejet de Clichy à la désoxygénation observée. Ce problème ne se pose plus entre l'usine Seine-

aval et la sonde de Meulan, d'une part en raison du nombre plus limité de points de déversements en Seine dans cette zone, mais surtout parce que le rejet de cette station est très largement supérieur aux autres rejets du même secteur géographique.

3.1 Conclusions apportées par le modèle simple.

Mais cette variabilité des estimations de déficits s'explique probablement aussi par des effets de température et de temps de transit. Ces effets sont notamment pris en compte dans le modèle simple : correction en température des constantes de dégradation et de réaération, calcul des déficits au terme du temps de parcours jusqu'à Chatou ou Meulan. L'utilisation du modèle devrait donc limiter ces effets et permettre d'évaluer une variabilité résiduelle, attribuable à d'autres phénomènes.

La figure 7 montre les rapports entre le déficit estimé à partir des données d'oxygène dissous et le déficit calculé par le modèle simple, en fonction des volumes excédentaires déversés par temps de pluie à Clichy et à l'usine Seine-aval (en échelle logarithmique). L'écart entre ces points et la droite unité permet de juger de la validité du modèle simple par temps de pluie, ainsi que de la variabilité résiduelle des estimations de déficits.

A l'évidence, le modèle parvient mal à estimer les déficits en oxygène, que ce soit à Chatou ou à Meulan. Le rapport déficit observé/déficit calculé varie entre 0,2 et 5,5 à Chatou et entre 0,5 et 6 à Meulan. Ce rapport a tendance à diminuer avec les volumes rejetés à la rivière, notamment à Chatou où le modèle sous-estime la plupart des déficits apparus lors de déversements inférieurs à 100 000 m³. Il est probable que la sédimentation soit à l'origine de cette tendance : les rejets les plus importants devraient sédimenter mieux et plus rapidement, dans la mesure où ils apportent un excédent de matériel particulaire (et notamment de carbone organique particulaire) très élevé par rapport à la quantité déjà présente dans la colonne d'eau.

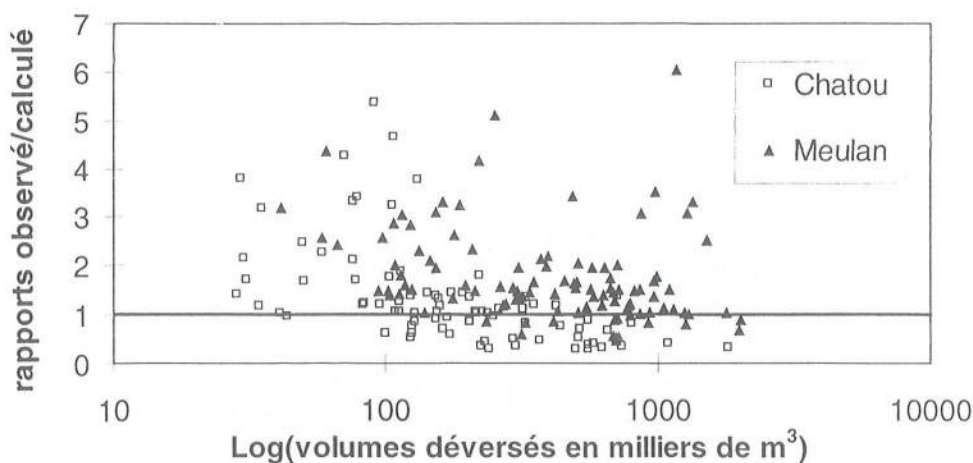


Figure 7 : Rapports des déficits observés sur les déficits simulés par le modèle simple à Chatou et Meulan

3.2 Rejets de temps sec versus rejets de temps de pluie

Différents facteurs peuvent être isolés pour expliquer en partie les insuffisances du modèle simple, mettant ainsi en évidence des processus majeurs généralement ignorés. Un groupe de points dits « de temps sec » peut être mis en évidence à Chatou (fig. 8). Il s'agit de déficits observés au cours des mois d'octobre 1994 et 1996, à la suite de mises en chômage d'émissaires, ces déficits ont des cycles jour-nuit très marqués car les rejets ont lieu durant la journée quand les débits d'eaux usées sont les plus importants, mais ils peuvent être évités durant la nuit. A volume rejeté égal, ces déversements peuvent avoir un impact plus intense sur le milieu récepteur que les rejets de temps de pluie. C'est notamment le cas pour le mois d'octobre 1994, alors que les points d'octobre 1996 ne peuvent pas être distingués de l'ensemble des autres données. Les rapports sont globalement supérieurs à 4 en octobre 1994. En revanche, en 1996, le modèle ne sous-estime l'intensité des désoxygénations dans le pire des cas que d'un facteur 2 (les rapports déficit observé/déficit calculé varient entre 0,6 et 2).

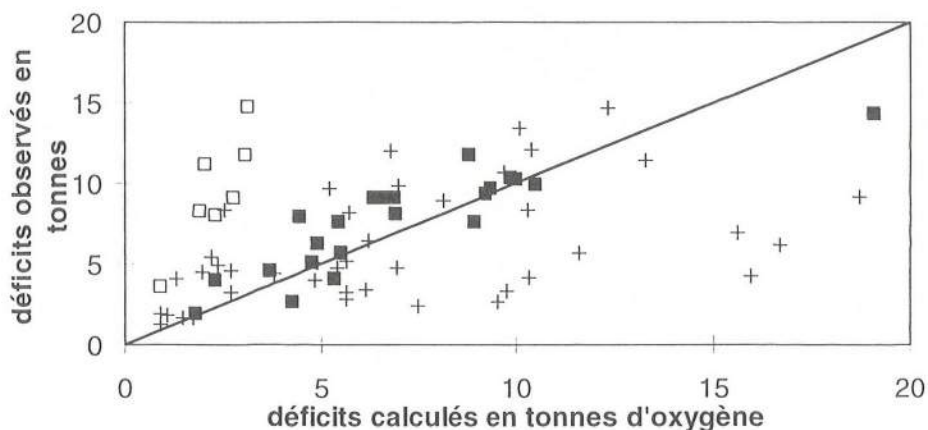


Figure 8 : Impact des rejets épisodiques de temps sec, en cas de mise en chômage, comparé à l'impact des rejets de temps de pluie à Clichy. Les carrés vides correspondent à octobre 1994, et les carrés pleins à octobre 1996.

Il est possible que selon l'émissaire mis en chômage, l'usine de Clichy rejette des eaux usées plus chargées en matière organique que les eaux usées transitant habituellement en ce point. Mais d'autres hypothèses pourraient éventuellement être avancées comme le rejet d'eaux moins chargées en MES et dont la DBO_5 est sans doute globalement moins décantable, ce qui autorise un développement plus intense des déficits au cours du transit des eaux dans la Seine. Il faut noter également que les volumes déversés mis en jeu à l'automne 1994 sont plus faibles qu'en octobre 1996, et qu'ils sont pour la plupart inférieurs à $100\,000\text{ m}^3$. Il est donc possible que l'effet de sur-sédimentation en présence d'un rejet important joue également ici. Les débits de Seine sont un autre facteur explicatif possible. En effet, ils étaient de l'ordre de $250\text{ m}^3/\text{s}$ en octobre 1994, et ne variaient plus qu'autour de $120\text{ m}^3/\text{s}$ en octobre 1996. L'effet des débits peut être mis en évidence pour l'ensemble des événements analysés dans cette étude. Bien qu'ils soient en partie déjà pris en compte dans le modèle par l'intermédiaire des temps de transit propres à chaque épisode, ils sont néanmoins la marque de situations hydrologiques différentes, susceptibles d'affecter la qualité du milieu récepteur.

3.3 Effets du débit de la rivière

Les classes de débit dégagées sur la figure 9 pour les stations de Chatou et Meulan montrent que les déficits apparus lors de périodes de faibles débits ont tendance à être moins intenses que ceux que prévoit le modèle simple, tandis qu'à l'inverse, ils sont plus élevés que les prévisions du modèle lorsque les débits sont plus forts. En outre (sous-classes non portées sur les figures), les rapports déficit observé/déficit calculé sont globalement inférieurs à 1 pour des faibles débits, inférieurs à $130\text{-}140\text{ m}^3/\text{s}$ à Paris-Austerlitz, tandis qu'ils varient entre 1 et 2 pour des débits supérieurs à $200\text{-}250\text{ m}^3/\text{s}$.

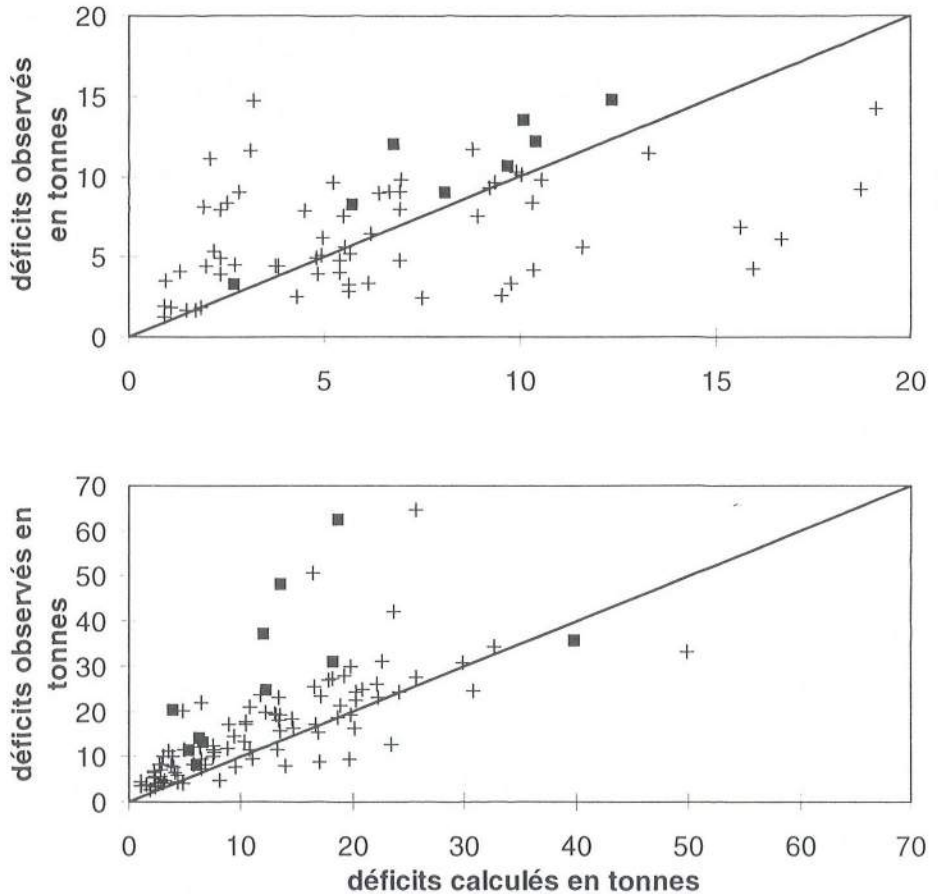


Figure 9 : Mise en évidence de l'impact des plus forts débits sur les relations entre déficit observé et déficit calculé à Chatou (en haut) et à Meulan (en bas). Les points marqués d'un carré correspondent aux débits supérieurs à $240\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ à Chatou et à $300\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ à Meulan.

Un tel effet du débit pourrait sans doute en partie être obtenu par un mauvais calage des constantes de dégradation de la matière organique (coefficient k_d). En effet, pour un k_d trop faible, le modèle sous-estimerait les déficits à débit élevé lorsque les temps de transit sont courts (rapport déficit observé/déficit simulé supérieur à 1), alors que la presque totalité de la fraction dégradée des matières organiques étant dégradée pour des temps de séjour plus

longs, l'effet de la cinétique de dégradation deviendrait de moindre importance. C'est bien ce qu'on observe à Meulan, où le k_d vaut 0,2 à 20°C selon Lesouef et André (1982), alors qu'à Chatou (k_d plus élevé, soit 0,6) les estimations données par le modèle semblent au contraire meilleures à débit élevé. Les observations faites sur les deux sites montrent donc que l'hypothèse basée sur la seule mésestimation du k_d ne permet pas d'expliquer les inexactitudes du modèle.

La tendance observée dans les effets de débit pourrait également être expliquée par des phénomènes de sédimentation et de remise en suspension de matériel particulaire présent dans la rivière ou apporté par les rejets lors de tels événements, processus qui ne sont pas pris en compte dans le modèle simple. On peut penser en effet que la déposition des particules en suspension, et notamment du carbone organique particulaire, est facilitée lors des périodes d'étiages sévères, au cours desquelles les vitesses d'écoulement dans la rivière sont très faibles. Ces particules ne participent alors plus aux processus de dégradation biologique qui se développent dans la colonne d'eau, ce qui limite les désoxygénations. A l'inverse, lors de périodes où le débit est plus fort, l'écoulement plus rapide serait un frein à la sédimentation, et au contraire aurait tendance à faciliter la remise en suspension d'un stock de particules dégradables déposées auparavant au fond. La partie organique de ce stock continue ensuite à être dégradée, mais dans la colonne d'eau, creusant ainsi un peu plus les déficits en oxygène. Ce phénomène de remise en suspension peut être notamment très intense dans le secteur du barrage d'Andrésey, et se répercuter ainsi vers l'aval et donc à Meulan. En effet, lorsque les débits augmentent, les barragistes peuvent ouvrir les vannes inférieures, et libérer ainsi un stock important de matériel particulaire retenu jusqu'alors.

3.4 Effets du phytoplancton

Comme les cycles nycthémeraux des teneurs en oxygène dissous sont fortement variables au cours de la saison, témoignant d'activités fort variables du phytoplancton, il était important de chercher à mettre en évidence un effet éventuel du phytoplancton sur le développement des déficits en oxygène après rejet. Les points correspondant à des périodes de fortes teneurs en phytoplancton (soit appréhendées par les mesures de chlorophylle (a) du SIAAP, soit faute de données, par l'amplitude des fluctuations en oxygène sur les enregistrements de Chatou et Meulan) ont été isolés (fig. 10). Les rejets de temps de pluie survenant lors de telles périodes ont parfois tendance à provoquer des impacts très intenses par rapport à ce que prévoit le modèle. Il y a plusieurs effets possibles du phytoplancton qui sont susceptibles d'expliquer des déficits en oxygène aussi élevés. D'une part, la météorologie est changeante au cours des périodes de rejets estivaux par temps de pluie, la baisse du rayonnement solaire due à la couverture nuageuse qui s'installe, affecte de façon importante la dynamique algale. Alors que la photosynthèse est réduite, le phytoplancton continue à respirer, contribuant ainsi à la désoxygénation de la rivière. Il est difficile de dissocier cette désoxygénation de celle qui est due aux rejets à partir des séries de données d'oxygène, les deux effets étant souvent simultanés. Mais le phytoplancton peut également affecter l'intensité des déficits en tant que source supplémentaire de matière organique. Les processus de lyse ou d'excrétion du phytoplancton contribuent en effet à recycler de la matière organique facilement dégradable, ce qui accentue l'activité bactérienne dans la colonne d'eau, creusant d'autant les déficits en oxygène. On peut supposer que ces deux effets liés au phytoplancton, d'une part limitation de l'activité photosynthétique, et d'autre part contribution supplémentaire au stock de matière organique, sont à l'origine de l'intensité des creux en oxygène que l'on observe alors en Seine. Mouchel *et al.* (1992) avaient déjà mentionné ces effets en 1992 à Chatou.

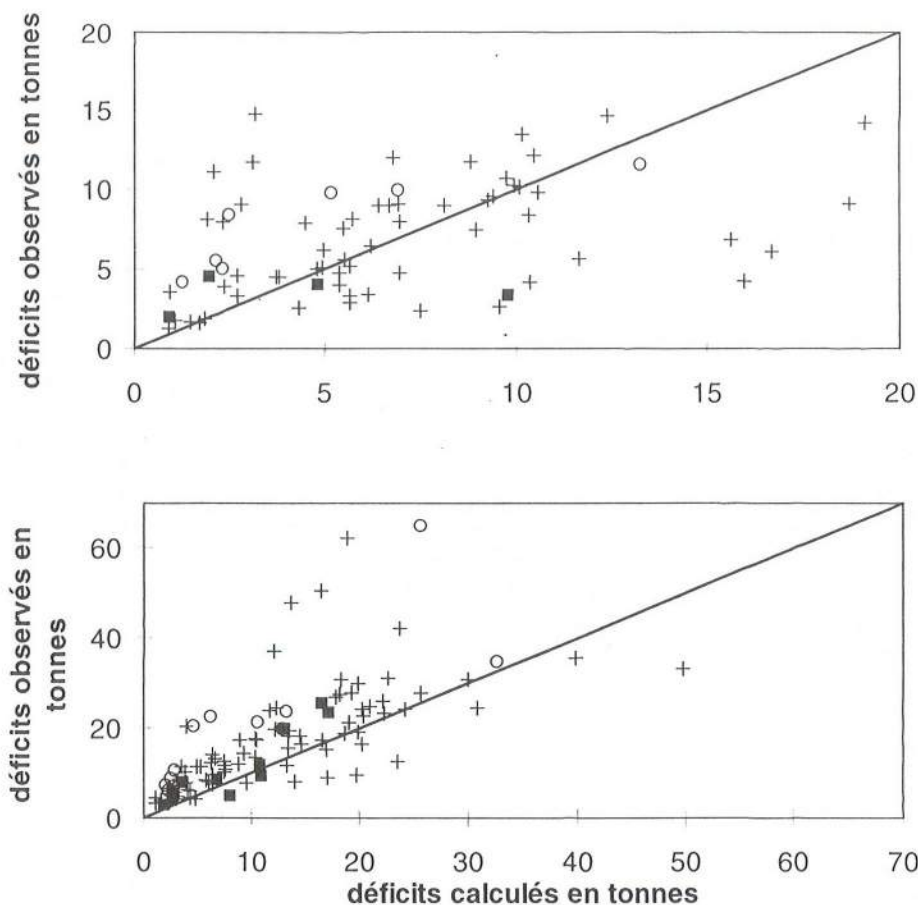


Figure 10 : Mise en évidence de l'impact de fortes teneurs en phytoplancton à Chatou (en haut) et Meulan (en bas). On a distingué les fortes teneurs de mai 1996 par des carrés pleins, toutes les autres dates sont figurées par des cercles.

Ces effets ne semblent cependant pas être systématiques, si l'on considère les points correspondant au mois de mai 1996 sur cette figure, aussi bien à Chatou qu'à Meulan. Les données de chlorophylle (a) acquises alors indiquent à l'évidence que l'on se trouve dans une période de fortes teneurs en algues, et les déficits ne montrent pourtant pas une tendance particulière, les rapports entre les déficits observés et calculés restant proches de 1, et toujours inférieurs à 2. Les raisons qui pourraient expliquer que les effets précédemment attribués au phytoplancton seraient ici limités ne sont pas encore très claires. D'une part, il est possible que les populations algales soient différentes. En effet, le fait que le bloom apparaisse cette année là au mois de mai, avec des températures en Seine très basses (de l'ordre de 15°C), laisse à penser qu'il était majoritairement composé de diatomées. Les déficits mentionnés plus haut et pour lesquels des rapports beaucoup plus élevés avaient été obtenus correspondent à une période plus tardive dans la saison (fin juin-début juillet 1995 principalement), pour laquelle les espèces dominantes pourraient plutôt être des chlorophycées (Hanset *et al.*, 1991, Garnier *et al.*, 1995). Les raisons pour lesquelles ces deux types d'algues n'agissent pas de la même façon sur l'intensité des désoxygénations sont encore inconnues, ce point mérite une

attention future. D'autre part, il est probable les faibles températures relevées lors de ce bloom du mois de mai 1996 aient affecté les cinétiques de dégradation de ce stock supplémentaire de matière organique que constituent les espèces algales, et limité ainsi les déficits observés, par rapport aux autres situations apparues à fortes teneurs en phytoplancton et températures élevées.

3.5. Impact des oxygénateurs

Le SIAAP a mis en place depuis 1996 un certain nombre de dispositifs de réoxygénation *in-situ* en plusieurs points de la rivière en aval de Paris, dans le but d'offrir aux populations piscicoles des flots de survie en maintenant des zones suffisamment oxygénées. Ainsi, la sonde de Chatou peut en particulier subir l'effet de l'oxygénateur situé à Colombes. La figure 11 montre que cet aménagement a un impact très marqué à Chatou et qu'il permet de limiter l'intensité des désoxygénations par rapport à ce que prévoit le modèle simple.

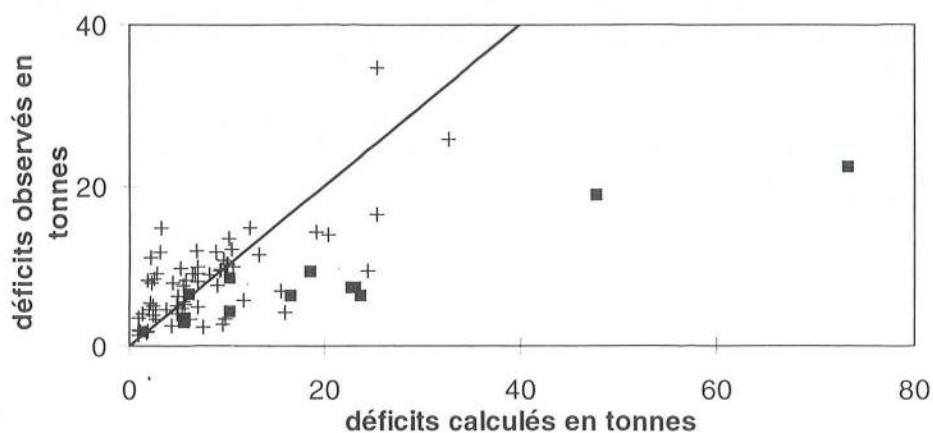


Figure 11 : Mise en évidence de l'impact des dispositifs de réoxygénation à Chatou. Les événements pour lesquels ces dispositifs ont été mis en route sont figurés par des carrés pleins.

Un tel effet n'est pas visible à Meulan dans la mesure où aucun dispositif de la sorte n'a été mis en place dans cette zone.

4. Conclusions

Le SIAAP dispose d'un réseau de mesures en continu de l'oxygène dissous dans la zone en aval de Paris opérationnel depuis 1994. Celui-ci lui permet de surveiller l'impact de ses rejets par temps sec et par temps de pluie. Les données acquises ainsi depuis 1994 nous permettent de dresser un bilan des déficits en oxygène provoqués par l'excès de consommation de matière organique apportée par des surverses de réseau unitaire lors d'épisodes orageux, et de relier ces déficits aux volumes rejetés et aux prévisions d'un modèle simple de type Streeter et Phelps.

Les résultats montrent qu'il n'est pas possible de baser la gestion de tels événements sur la seule connaissance des volumes déversés, tant la variabilité des déficits observés pour des volumes similaires est grande. Le recours à la modélisation peut alors être un moyen de

prévoir les impacts que vont avoir ces rejets de temps de pluie sur le milieu récepteur. Le modèle simple que nous avons utilisé dans cette étude parvient mal à rendre compte des situations réellement observées depuis 1994, en raison de l'effet particulièrement important de phénomènes répertoriés par ailleurs mais qu'il ne prend pas en considération.

Ainsi, les phénomènes de sédimentation et de remise en suspension de matériel particulaire déjà présent dans la rivière ou apporté par les rejets, affectent de façon très marquée l'intensité des déficits observés, dans la mesure où ils contribuent à augmenter ou à réduire le stock de matière organique dégradable dans la colonne d'eau. En outre, la sédimentation semble fortement liée au débit de la rivière. Le couplage de ces deux effets (décantabilité plus ou moins grande des particules et potentiel de transport de la rivière) explique quantitativement la plupart des variations observées. En outre, la présence de certaines espèces d'algues dans la rivière au moment d'un déversement peut sembler-il également jouer un rôle prépondérant, de par leur respiration et la limitation de la photosynthèse lors de ces périodes pluvieuses, ainsi qu'en contribuant au stock de matière organique présent dans la rivière par les processus de lyse et d'excrétion. Enfin, les dispositifs de réoxygénation *in-situ* implantés depuis 1996 dans le bief Colombes-Chatou semblent avoir un impact certain dans la limitation des désoxygénations observées.

La prochaine étape de ce travail devrait donc consister à augmenter la complexité de ce modèle simple, en ajoutant en particulier des modules de déposition-érosion et de production primaire phytoplanctonique, et de juger de la variabilité résiduelle des déficits en oxygène ainsi calculés.

Bibliographie

- AFBSN/Sous-direction Pollution, (1981), Proposition d'un modèle de la qualité des eaux de la Seine de Montereau à Poses.
- AFBSN/Sous-direction Pollution, (1982), Modèle de qualité de la Seine. Révision du calage, simulation de l'état de qualité 1981 et qualité prévisible en 2010.
- Avery S.T. et Novack P. (1978a), Oxygen transfer and hydraulic structures. Journal of the hydraulics division, n° HY 11 1978.
- Avery S.T. et Novack P. (1978b), Modelling of oxygen transfer from air entrained by solid jets entering a free water recipient, Congrès AIRH 1978.
- Bowie G.L., Mills W.B., Porcella D.B., Campbell C.L., Pagenkopf J.R., Rupp G.L., Johnson K.M., Chan P.W.H., Gherini S.A., Chamberlin C.E. (1985). Rates, constants, and kinetics formulations in surface water quality modeling (Second edition). US Environmental Protection Agency, EPA/600/3-85/040, pp455.
- BPR, SOGREAH et HYDRATEC (1997). Etude d'assainissement en zone centrale d'île de France. Agence de l'Eau Seine-Normandie, Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne, Ministère de l'Environnement, Région Ile de France.
- Falguières E. (1982), Etude de la réoxygénation de l'eau aux barrages de navigation de la Seine à l'aval de Paris. Rapport de l'Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat.
- Garnier J., Billen P. et Coste M. (1995). Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the drainage network of the river Seine : Observation and modelling. Limnology and Oceanography, 40:750-765.
- Gromiec M.J., Loucks D.P. et Orlob G.T., (1983), Stream Quality modeling, in *Mathematical modeling of water quality. Streams, lakes and reservoirs*, International Institute for Applied System Analysis.
- Hanset Ph., Garnier J. Coste M. et Billen G., (1991), Ecophysiologie du phytoplancton dans le réseau hydrographique de la Seine, Rapport PIREN-Seine I/91/03.
- Höller A. G. (1971), The mechanism describing oxygen transfer from the atmosphere to discharge through hydraulic structures. Proceedings XIV Congrès AIRH, documents A45-1971.
- HYDRATEC (1994a), Mise à disposition du modèle de qualité de la Seine MOKA-EAU.
- HYDRATEC (1994b), Notice du programme MOKA-EAU, version 4.0, Seine.
- Lesouef A. et André A.,(1982), Mise au point d'un modèle de la qualité des eaux de la Seine de Montereau à Poses, Rapport technique, Société Hydrotechnique de France, XVII^e journées de l'Hydraulique (Nantes).
- Loucks D.P. (1981). Water quality models for river systems. in *Models for Water Quality Management*, A.K. Biswas Ed., Mac Graw Hill Pub., 1-33.
- MathSoft (1993), Statistical Sciences, S-PLUS user's manual, version 3.2., Seattle : StatSci. A division of MathSoft, Inc.
- Mouchel J.M. et Seidl M., (1992), Impact des rejets urbains de temps de pluie de l'agglomération parisienne sur les concentrations d'ammonium et d'oxygène à Chatou, rapport de synthèse PIREN-Seine 1989-1992, Vol. IV.
- Paffoni C. (1994). Caractérisation des eaux déversées par temps de pluie à l'usine de Clichy. La Houille Blanche 1/2:33-38.

- Paffoni C., (1992), Caractérisation des eaux déversées par temps de pluie à l'usine de Clichy, 1ère et 2ème parties, rapports SIAAP-CRITER.
- Pfister B., Le Scoarnec M., Delattre M. (1995). La télégestion : intérêts, limites, développement. Le cas de l'agglomération parisienne. *Technique, Sciences et Méthodes*, **11**:851-853
- Tassin B. et Thévenot D.R. (1989), Microbial decomposition, in *Mathematical Submodels in Water Quality Systems, Edited by Jorgensen S.E., Gromiec M.J., Development in environmental modelling 14*, Elsevier, 217-246.

COAGULATION OF COLLOIDAL MATERIAL IN SURFACE WATERS: THE ROLE OF NATURAL ORGANIC MATTER¹

K.J. WILKINSON *, J.-C. NÈGRE, J. BUFFLE

CABE, Sciences II, University of Geneva,
30 Quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4, Suisse

Abstract

Organic matter has a great influence over the fate of inorganic colloids in surface waters. The chemical nature and structure of natural organic matter (NOM) will be an important factor in determining whether colloids will be stabilised or destabilised by NOM. Under environmentally relevant conditions, the ubiquitous fulvic acids are likely to be responsible for coating and imparting a negative charge to colloids. If the adsorbed polyelectrolyte coating produces an increase in absolute surface potential, it will act to stabilise colloids in the water column. On the other hand, colloidal organic carbon, especially chain-like structures, has been shown to be involved in the aggregation of inorganic colloids through the formation of bridges. It is highly probable that both adsorption and bridging flocculation are occurring simultaneously in the natural aquatic environment. The importance of each process depends directly on the nature and concentration of organic matter in the system and indirectly on the productivity of the lake, its hydrological pathways, temporal variations, temperature, etc. The present paper reports such results and emphasises the need to discriminate the different kinds of NOM.

Keywords: Colloid; Coagulation; Natural organic matter (NOM); Fulvic; Polysaccharide; Lake; Freshwater.

Abbreviations: AOM: aquagenic organic matter (produced in the water column); colloid: non-dissolved entity, operationally defined as between 1 nm and 1 μm ; NOM: natural organic matter; particle: entities that are large enough to sediment without coagulation, operationally defined as $> 1 \mu\text{m}$; POM: pedogenic (soil-derived) organic matter; SRNOM: Suwannee River NOM (primarily fulvic acids); TOC: total organic carbon.

1. INTRODUCTION

The bioavailability of toxic or vital compounds is highly depend physical and/or chemical speciation in aquatic ecosystems. The partitioning of elements among the soluble ($< 1 \text{ nm}$) colloidal (1 nm-1 μm) and particulate fractions ($> 1 \mu\text{m}$) of the water column will be regulated by the chemical phases present, including inorganic solids (e.g. clays, silicas, iron or manganese oxyhydroxides), organic macromolecules (e.g. humic substances, polysaccharides, proteins) or biological surfaces (e.g. phytoplankton, viruses, cellular debris). Furthermore, each physicochemical compartment is dynamic: processes including the adsorption of soluble phases, the aggregation/disaggregation of colloidal solids and the degradation of particulate matter will result in the transfer of associated compounds from one compartment to another.

Potential substrates for the complexation of toxic and vital compounds are both chemically and physically heterogeneous, ranging from small organic macromolecules and inorganic solids to large

1. Article publié in *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 26, Elsevier Science, 1997, p. 229-243.

inorganic or biological particles. Irrespective of the aquatic system of interest (e.g. marine, groundwaters, surface waters), it can be demonstrated that size distributions of the nonsoluble components will follow Pareto's law (i.e. $\Delta N/\Delta d_p = A d_p^{-\beta}$ where d_p is the particle diameter and A and β are constants, $\beta \approx 3$; Filella and Buffle 1993; Buffle and Leppard, 1995). The law implies that despite the mass predominance of the larger size fractions (Perret *et al.*, 1994), colloid number will be much more important in the smaller fractions. This numerical predominance combined with the highly porous nature of the colloidal material signifies that a large proportion of the surface area available as potential sites for the binding of toxic or nutritive elements will be found in the colloidal fraction (Newman *et al.*, 1994).

Elemental transport will be largely determined by colloid, particle or aggregate size and density. Comparison of experimental results and numerical simulations based on Stokes' law and the Smoluchovsky equation (Filella *et al.*, 1993) indicates that particles that are greater than a few microns will sediment rapidly (hours), remaining only briefly in the water column. Very small colloids (< 100 nm) should also disappear quickly (minutes to hours) through the formation of colloidal aggregates due to Brownian motion induced coagulation. After an initial rapid increase in size, theory predicts that the subsequent rate of growth of the aggregates will decrease substantially due to a decrease in the diffusion coefficient. Therefore, for environmental concentrations of inorganic colloids in the absence of organic matter, Smoluchovsky theory predicts a stable suspension of colloids in the size range of 0.1 to 1.0 μm , analogous to what has been observed in lakes and rivers (Buffle and Leppard, 1995). The absence of colloids smaller than 100 nm, as predicted by Smoluchovsky theory, is *not*, however, confirmed by experimental results. Indeed, very small submicron colloids have been repeatedly observed associated with comparatively larger organic matrices in aggregate-like structures in surface waters (e.g. Filella *et al.*, 1993; Perret *et al.*, 1994). The presence of natural organic matter may therefore influence not only the complexation of associated toxic and nutritive elements, but also the colloidal coagulation rate and the size and sedimentation rate of the assembled aggregates.

Several classes of natural organic matter (NOM) are found in surface waters, ranging from complex cell wall residues of microorganisms to polysaccharides as well as the ubiquitous humic and fulvic acids. Factors such as hydrological pathways, physical and geochemical characteristics of the catchment basin, temperature/sunlight, and biological predominance will greatly influence the proportions of each class of organic matter. Zumstein and Buffle (1989) have demonstrated that the discrimination between pedogenic organic matter (soil derived) and aquagenic organic matter (water column derived) is possible by combining direct measurements of UV-absorbance, fluorescence and dissolved organic carbon (DOC). In doing so, they were able to show that the pedogenic organic matter was primarily fulvic acids, whereas the aquagenic organic matter was primarily produced by plankton degradation and secretion. Depending on the season, 50 to 80% of the total organic carbon in their test lake (Lake Bret) could be attributed to pedogenic humic substances, primarily fulvic acids, while the remaining organic carbon corresponds roughly to aquagenically derived polysaccharides (Zumstein and Buffle, 1989). These two groups of organic matter have different physicochemical structures and properties with resulting important differences in their limnological behaviour, in particular their sedimentation rate. In order to understand the interactions of natural inorganic colloids and NOM, it is necessary to distinguish between the different possible mechanisms of action of the POM and the AOM.

In this study, coagulation and sedimentation have been examined as a function of the variations in the concentration of pedogenic humic compounds and aquagenic polysaccharides in a small eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland). Our results confirm the results of others (e.g. Tipping and Higgins, 1982; Gibbs, 1983; Jekel, 1986; Tiller and O'Melia, 1993) who have demonstrated that humic

substances can *stabilise* particles and thus reduce coagulation. On the other hand, the presence of aquagenic organic matter is shown to influence the coagulation of the submicron inorganic particles through the formation of colloid bridges, which may destabilise the colloids.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Colloidalfluores

The fate of colloids due to aggregation/sedimentation was examined by following the disappearance of Al, Si, Fe, Mn and organic carbon as a function of time, at several periods of the year. Water samples were collected using a peristaltic pump from a depth of 5 m and transported in insulated 25 l polypropylene containers to the laboratory. Upon arrival at the lab, the water was transferred to a temperature-controlled cold room (6 °C, dark) where it was kept until the end of the experiment. The sample water was left for 2 h to remove the larger particles, then decanted into experimental containers. No significant adsorption to container walls was observed. The solution and sedimented particles were analysed for total organic carbon and elemental Fe, Al, Mn and Si. Sample aliquots (18 ml) were removed after 0, 1, 2, 4 and 7 d and centrifuged for 24 h (30,000 rpm; 127,000 g) to collect the colloidal fraction (estimated size: 5 nm-5 µm). The colloid pellet was separated from the supernatant and diluted with 17 ml of deionised water (MILLI Q plus 185; R > 18 MΩ cm) then recentrifuged to minimise elemental concentrations in the interstitial water of the pellet. At each time interval, the supernatant and pellets of each of seven tubes were collected, acidified (1% v/v suprapure HCl) and stored for analysis.

Acidified colloidal samples were strongly sonicated to facilitate breaking up of any particles that may have formed. Metals were analysed by ICP Auger electron spectroscopy (Perkin Elmer 1000 ICP spectrophotometer) combined with an ultrasonic nebuliser, which increased the sensitivity of the instrument by several times. Organic carbon was determined using a Shimadzu TOC-5000 total organic carbon analyser. Three replicates were measured for each of the samples; means and standard deviations are given where applicable.

2.2. Transmission electron microscopy

Sampling, sample preparation and transmission electron microscopy (TEM) measurements were performed using a Zeiss EM 109 in a procedure similar to Wilkinson *et al.* (1995). In summary, a modified opened Van Dorn box was installed in the water column (3 m from the surface). Once equilibrated (1 h), the box was closed and the sample (4 l) transported on ice to the laboratory. Upon arrival, particulate matter was removed by centrifugation (2 h, 4,000 rpm, 3,700 g, Heraeus SEPATECH Ommifuge 2.0RS) and 1 ml aliquots of the centrifuged water were sampled and transferred to ultracentrifugation tubes. Whole mount preparations were prepared by ultracentrifugation (30,000 rpm, 127,000 g, 24 h) directly onto copper (200 mesh) TEM grids and embedding in a hydrophilic resin (nanoplast, Frösch and Westphal, 1989; Perret *et al.*, 1991). Because the organic matter is generally not electron dense enough to be observed by classical TEM, it was often necessary to post-stain the grids after embedding, but before resin hardening, to facilitate visualisation (Wilkinson *et al.*, 1995). The thin nanoplast layer was then allowed to polymerise for a minimum of 24 h before observation. The grids shown here were prepared during a period of fairly high biological productivity (primary productivity ≈ 500 mg C m⁻² d⁻¹).

2.3. Laboratory preparations of hematite-NOM systems

Stock solutions of hematite were prepared using a modified version of the method of Penners and Koopal (1986) (modifications detailed in Zhang and Buffle, 1995). This mode of preparation produced a highly monodisperse (polydispersity index = 0.12) and spherical population of hematite

colloids with an average diameter of 52 ± 10 nm. Suwannee River natural organic matter, isolated from an aquatic source by reverse osmosis (SRNOM, sample obtained courtesy of E.M. Perdue), was chosen to represent a 'typical' sample of NOM. It has been shown to be primarily composed of pedogenic organic matter and has a low ash content. Lyophilised SRNOM was dissolved in 0.1 M NaOH then stored for 48 h at pH 7.5 until use, since we have observed by capillary electrophoresis (unpublished results) that up to 2 d is necessary before a stable solution of rehydrated NOM is obtained. The hematite and SRNOM stock solutions were simultaneously diluted in a synthetic soft water ('EPA soft water', $48 \text{ mg l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $30 \text{ mg l}^{-1} \text{ CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $30 \text{ mg l}^{-1} \text{ MgSO}_4$, $4 \text{ mg l}^{-1} \text{ KCl}$, pH 7.5; APHA *et al.*, 1985) and the pH measured (no further adjustment was necessary). The hematite concentration in each of the experimental containers was 10 mg l^{-1} in the presence of increasing concentrations of SRNOM (0-3.8 mg C l⁻¹).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Natural water samples (Lake Bret, Switzerland): bulk water measurements

3.1.1. Elemental fluxes

By isolating lake water in a sampling container, we effectively perturb the steady state of the system since new sources of colloidal matter (with the exception of microbial growth) are halted while elimination processes continue (Filella and Buffle, 1993). As a consequence, a depletion of particulate matter is expected through sedimentation, at least in the short term, prior to any increase in the microbial populations. If we assume that coagulation and sedimentation continue in much the same way as they did in the lake, we can learn about the elimination processes under otherwise controlled conditions. Fig. 1 shows some typical elimination curves for colloidal Al, Si and Fe.

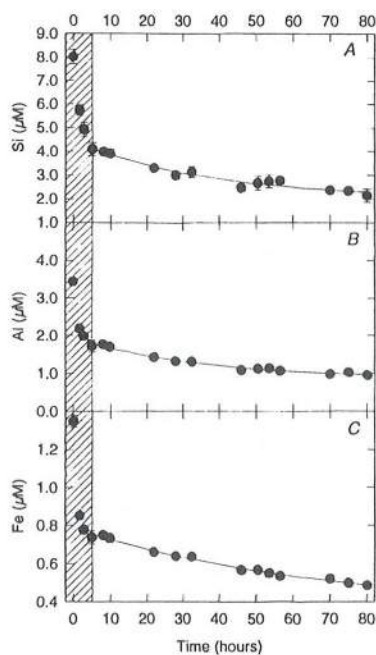


Fig. 1 - Total elemental profiles for Si, Al and Fe as determined in the laboratory for Lake Bret water sampled 14 March 1995. The full lines are best fits for the first order decrease of the corresponding elements (time > 5 h).

The constant elemental ratio ($\text{Si}_{3.2}:\text{Al}_{2.2}:\text{Fe}$) which was observed as a function of time suggests that we are dealing with the coagulation of clay particles. Simple first (e.g. Stokes' equation) or second-order (e.g. perikinetic coagulation) curves were used in an initial attempt to describe elemental depletion data. Neither curve was able to describe all of the data over the whole time period due primarily to the steep slope of the initial points. However, when the points corresponding to time < 5 h were eliminated (hatched area of Fig. 1), a much better fit (first order) was obtained. We ascribe this to the fact that two elimination processes are occurring successively: (i) a rapid sedimentation of the larger particles and (ii) a slow coagulation of the smaller submicron particles (= colloids) followed by rapid sedimentation. Since colloidal coagulation is the rate-limiting step in the second process and colloids are the source of the greatest number of potential sorption sites, it is highly desirable to understand the rate-affecting processes. In the following discussion, we look briefly at some of the factors affecting coagulation and sedimentation in surface waters by comparing lake and laboratory experiments.

3.1.2. Sediment trap particle fluxes

Sediment trap measurements over a year have demonstrated that organic carbon fluxes are very well correlated to particulate iron, aluminium and silicon fluxes while calcium fluxes are poorly correlated (Zumstein, 1989; Fig. 2).

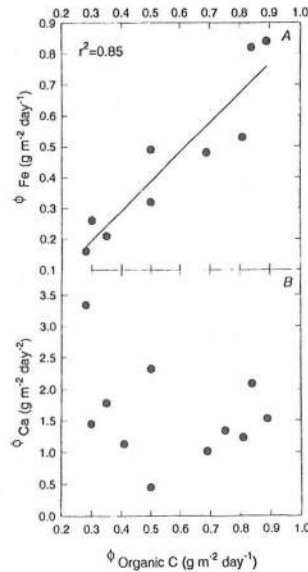


Fig 2 - Correlation between Fe and Ca particle fluxes and particulate carbon as determined by sediment trap measurements over 1 y.

Microscopic and elemental analyses (energy dispersion fluorescence spectroscopy) have shown that the sedimenting inorganic particles are primarily calcite and clay particles (as much as 40% and 30% of the total particulate mass, respectively) depending on the season. Typical NOM concentrations in the surface waters of Lake Bret vary from 3 to 5 mg l^{-1} of total organic carbon (TOC), of which particles larger than 0.45 μm account for 10-30%. Transmission electron microscopy of sedimented organic matter from the pelagic zone of Lake Bret allows the identification of a large proportion of the *observable* organic carbon as aquagenic, consisting either of biological organisms and debris or

large organic macromolecules associated with inorganic particles. Indeed, UV absorbance (280 nm) and DOC measurements on filtered (0.45 μm) samples performed over a year (Zumstein and Buffle, 1989) indicated that 80% of the settling organic matter particles are of an aliphatic aquagenic nature. Although Sigg *et al.* (1987) did not discriminate between AOM and POM, they showed that the sedimentation of organic matter increased during periods of high productivity as would be expected given the higher influx of AOM. On the other hand, Zumstein and Buffle (1989) have demonstrated that the vast majority of the organic matter that was eliminated by horizontal outflow (80%) was of pedogenic origin. From a quantitative point of view, the interaction between the inorganic colloids and the plankton-produced AOM is of primary importance.

3.1.3. Colloidal fluxes

The total concentration of inorganic colloids in the epilimnion of Lake Bret varies in the range of approximately 0.5-1.5 mg l^{-1} . After sampling and returning to the laboratory, the large particles were quickly (hours) removed by sedimentation. The subsequent slow (days) coagulation/sedimentation of the colloids was then followed in a controlled laboratory setting (6 $^{\circ}\text{C}$, dark). Colloids remaining in solution were collected by ultracentrifugation at different times; the time evolution of colloidal concentrations is presented in Fig. 3. Coagulation and the subsequent sedimentation of the organic and inorganic (e.g. Si, Al, Fe) colloidal fractions were closely linked. The good fit of the rate of removal of colloidal clay and organic carbon is unlikely to be fortuitous since the processes governing coagulation and sedimentation are highly dependent on the morphology, composition and density of the components. Given the heterogeneity of the organic matter and the very different densities and shapes of clay particles with respect to the organic matter, it is likely that the similar rates of sedimentation are due to aggregate formation between the clay particles and the colloidal organic matter.

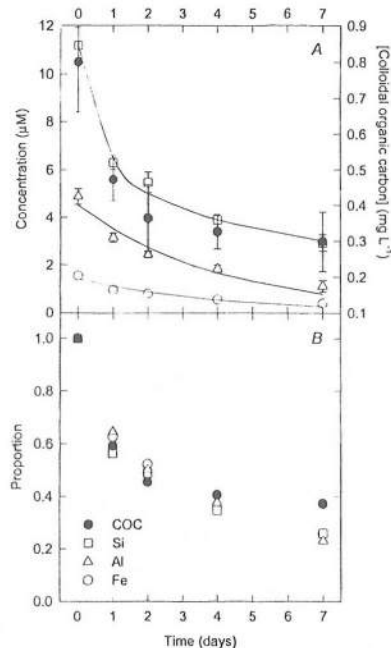


Fig. 3 - Variation in the colloidal concentrations of Si, Al, Fe and organic carbon as determined in the laboratory using water sampled from Lake Bret.

3.2. Observation of colloidal aggregates by transmission electron microscopy (TEM)

As was suggested by the bulk water measurements, interactions between organic matter and inorganic colloids can be observed by transmission electron microscopy of non-perturbed Lake Bret water (Fig. 4a-Fig. 4d). After allowing for an initial sedimentation (ca. particles $> 1 \mu\text{m}$), the 'colloidal' fraction was centrifuged directly onto TEM grids. Although some colloids were observed as isolated entities, they were most often associated with the comparatively larger organic matrices. Water was sampled over the period of a year in order to reflect possible variations in productivity and/or pedogenic inputs of organic matter to the lake. Clearly, the morphology of the organic matter was highly diverse: long linear structures (Fig. 4a-Fig. 4c) and highly branched aggregates (Fig. 4d) were often visible. The photomicrographs are intended only to give a qualitative appreciation of some of the kinds of organic matter aggregates that are observed in Lake Bret. Although the aggregates are highly heterogeneous and vary greatly depending on the biological and the physicochemical state of the lake, it has been noted that the more linear structures are more commonly observed in periods of high productivity while the more globular structures are more likely to be associated with periods in which the pedogenic organic matter predominates. TEM observation using standard solutions of fulvic acids or polysaccharides has demonstrated that morphology of polysaccharide-rich algal produced exudates resembles the linear structures associated with the aquagenic organic matter, while fulvic acid standards are often branched. Given the heterogeneity of the organic and inorganic fractions of Lake Bret, it is not surprising to observe such a wide variety of physicochemical interactions.

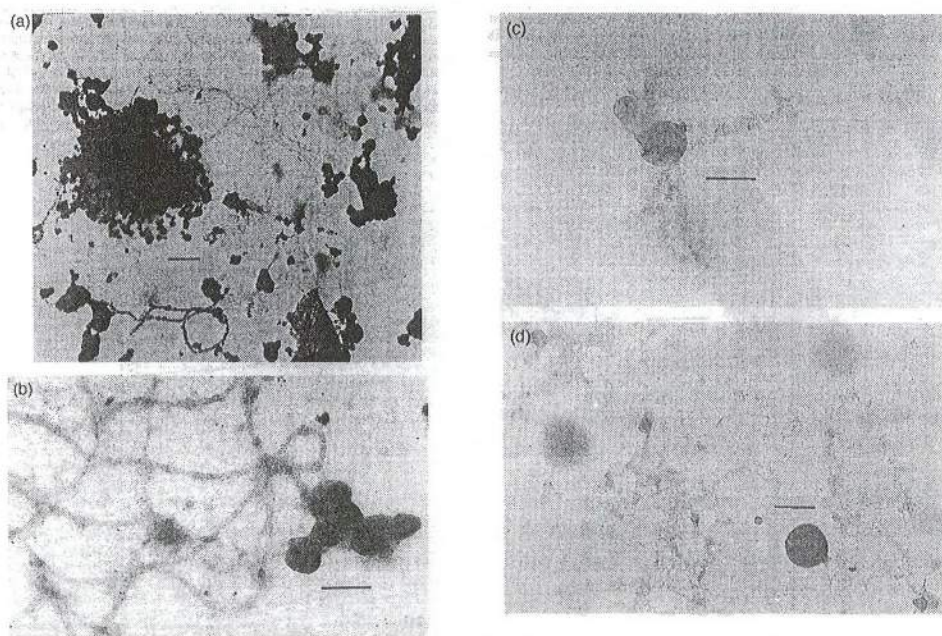


Fig. 4 - Transmission electron microscopy of the colloidal fraction of Lake Bret surface water. Large particles were removed by sedimentation; colloidal samples were deposited onto Cu grids by ultracentrifugation (127,000 g) in the presence of a hydrophilic resin. (a) Sample demonstrating the presence of a large network of fibrill-like material in which the particles appear closely entwined; (b) Mo/Cu post-staining allowing the visualization at medium magnification of organic matter in the presence of inorganic colloids; (c) high magnification micrograph of colloid(s) which appear to interact with some linear organic matter (Ag/uranyl acetate post-staining); and (d) more globular organic matter network in the presence of a range of colloid shapes and sizes (Ag post-staining). Bars in the figure correspond to 200 nm (a and b), 100 nm (c) and 1 μm (d).

3.3. Interaction between inorganic colloids and fulvic acids

The adsorption of small humic substances by colloidal surfaces has become a classical environmental example of the role of natural organic matter in the coagulation process (e.g. goethite: Tipping and Cooke, 1982; hematite: Tipping and Higgins, 1982; marine particles: Gibbs, 1983; kaolinite, silica: Jekel, 1986); however, very little research has examined the nature of the aggregates formed between inorganic colloids and fulvics. Although the resolution of the TEM does not allow the observation of organic macromolecules such as fulvics adsorbed on the colloid surface, it is possible to follow the effect of an increasing concentration of SRNOM (0-4 mg C l⁻¹) on hematite coagulation (Fig. 5a-Fig. 5d; constant [hematite] = 10 mg l⁻¹, pH 7.5).

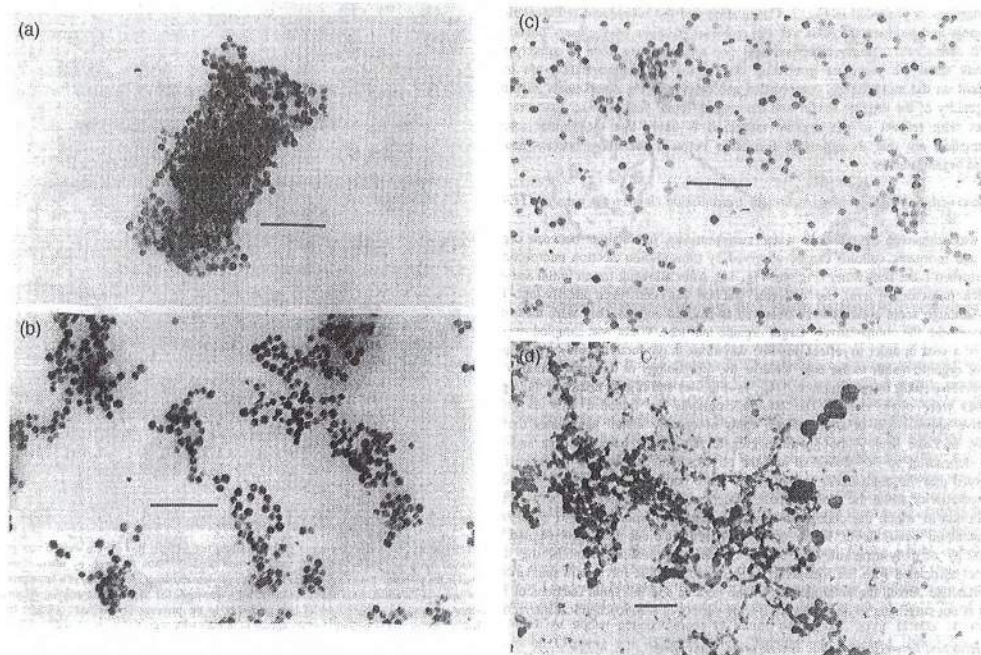


Fig. 5 - Transmission electron microscopy of hematite colloids in the presence of (a) 0, (b) 0.7, (c) 4.9 mg l⁻¹ added SRNOM. Fig. 5 (d) corresponds to a 4.9 mg l⁻¹ solution of SRNOM in the absence of hematite. Bars in the figure correspond to 500 nm.

Several results merit further discussion: (i) under the conditions examined, hematite particles were largely aggregated at pH 7.5 in the absence of added organic matter (Fig. 5a); (ii) the dispersion of the hematite particles occurs even in the presence of relatively small concentrations of SRNOM (Fig. 5b and Fig. 5c); and (iii) no SRNOM was visible in Fig. 5c despite the fact that for an identical concentration of SRNOM, several aggregates of organic matter were visible in the absence of hematite (Fig. 5d). These results suggest that just as the SRNOM dispersed the hematite, the hematite was able to disperse the aggregates of SRNOM. Given the high hematite surface to organic matter ratio in Fig. 5b and Fig. 5c, it is highly likely that a simple monolayer of SRNOM was adsorbed on the surface of the hematite colloids and was therefore not visible to the resolving power of the TEM. A monolayer of adsorbed fulvics would stabilise the colloids through an increase in the negative charge on the hematite. Under similar conditions Liang and Morgan (1990) also found that hematite solutions were stabilised by electrostatic repulsion even at relatively low concentrations (1 mg l⁻¹) of humic substances. At higher concentrations of humic substances, steric effects or bridging

flocculation (Tipping and Higgins, 1982; Tipping and Ohnstad, 1984) have been hypothesised to play a role in the system stability.

3.4. Implications

The comparison of the above field and lab results suggests that the POM and AOM play completely different and possibly opposite roles in the stabilisation of inorganic submicron colloids. POM tends to stabilise the colloids through a modification of surface potential subsequent to adsorption, while AOM (large macromolecules, filaments, fibrillar and spongy structures) favour bridging flocculation and ultimately sedimentation. These results are in agreement with those reported in Zumstein and Buffle.(1989), where it was shown that 90% of the AOM is sedimented in the lake whereas 80% of the POM which enters the lake from the inflowing river exits without sedimenting. The observation of natural water samples by TEM also confirms the key role of large organic structures in colloid aggregation. TEM observation of Lake Bret waters only rarely demonstrates the aggregation of inorganic colloids in the absence of large organic matrices. This is at odds with the view that has prevailed until recently amongst environmental chemists, who attributed the main role of the NOM to the adsorption of small fulvic and humic macromolecules on the comparatively large colloidal surfaces. Although the coagulation rate of colloids is modified by changes in their surface potential, this process is most probably not the only important one produced by NOM. Fig. 6 shows schematically these two types of interactions of colloids with POM and AOM. Clearly, it may be misleading to attribute one type of behaviour to such a heterogeneous class of natural organic compounds.

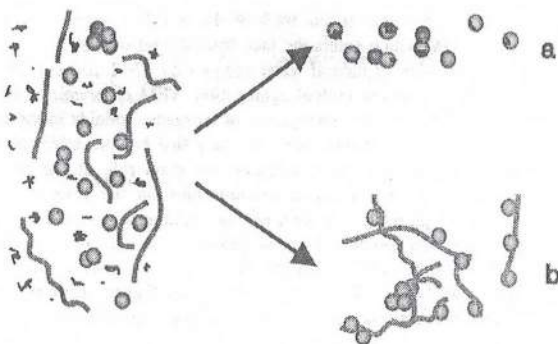


Fig. 6 - Conceptual figure illustrating two of the potential interactions between organic matter and submicron colloids: (a) adsorption of pedogenic organic matter and (b) bridging flocculation involving aquagenic organic matter.

4. CONCLUSION

Organic matter has a great influence over the fate of inorganic colloids in surface waters. The chemical nature and structure of the NOM will play an important role as to whether colloids will be stabilised or destabilised by NOM. Under environmentally relevant conditions, fulvic substances are likely to stabilise inorganic colloids and particles through a modification of their charge. On the other hand, colloidal aquagenic organic carbon, especially chain-like structures, appears to accelerate the rate of coagulation/sedimentation by bridging processes. Most certainly, both adsorption of fulvics and bridging aggregation by AOM occur simultaneously in the natural aquatic environment. The importance of each process will depend directly on the nature and concentration of organic matter in the system and indirectly on the productivity of the lake, its hydrological pathways, temporal variations, temperature, etc.

Acknowledgements

This work was supported by a grant from Fonds National Suisse (project no. 2000-037598.93/1). KJW acknowledges a post-doctoral fellowship from the National Science and Engineering Council of Canada (NSERC). We would like to acknowledge the technical assistance of J. Chorover, M. Deprès, A. Jozroland and C. Molander. We thank Dr E.M. Perdue for the Suwannee River NOM sample.

References

- APHA, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, D.C., 16th edn.
- Buffle, J. and Leppard, G.G., 1995. Characterization of aquatic colloids and macromolecules, I: Structure and behavior of colloidal material. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2169-2175.
- Filella, M. and Buffle, J., 1993. Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters. *Colloid Surface. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 73: 255-273.
- Filella, M., Buffle, J., and Leppard G.G., 1993. Characterization of submicron colloids in freshwaters: Evidence for their bridging by organic structures. *Water Sci. Technol.*, 27: 91-102.
- Frösch, D and Westphal, C., 1989. Melamine resins and their application in electron microscopy. *Electron Microsc. Rev.*, 2: 231-255.
- Gibbs, R.J., 1983. Effect of natural organic coatings on the coagulation of particles. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 237-240.
- Jekel, M.R., 1986. The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. *Water Res.*, 20: 1543-1554.
- Liang, L and Morgan, J.J., 1990. Chemical aspects of iron oxide coagulation in water: Laboratory studies and implications for natural systems. *Aquat. Sci.*, 52: 32-55.
- Newman, M., Filella, M., Chen, Y, Nègre, J.-C., Perret, D., and Buffle, J., 1994. Submicron particles in the Rhine River, II: Comparison of field observations and model predictions. *Water Res.* 28: 107-118.
- Penners, N.H.G. and Koopal, L.K., 1986. Preparation and optical properties of homodisperse hematite hydrosols *Colloid Surface*, 19: 337-349.
- Perret, D., Leppard, G.G., Muller, M., Belzile, N., DeVitre, R., and Buffle, J., 1991. Electron microscopy of aquatic colloids: Non-perturbing preparation of samples in the field. *Water Res.*, 25: 1333-1343.
- Perret, D., Newan, M E., Nègre, J.-C., Chen, Y., and Buffle, J., 1994. Submicron particles in the Rhine River, I: Physico-chemical characterization. *Water Res.*, 28: 91-106.
- Sigg, L., Sturm, M., and Kistler, D., 1987. Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich *Limnol. Oceanogr.*, 32: 112-130.
- Tiller, C.L. and O'Melia C.R., 1993. Natural organic matter and colloidal stability: Models and measurements *Colloid Surface. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 73: 89-102.
- Tipping, E. and Cooke, D., 1982. The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwaters. *Geochim Cosmochim. Acta*, 46: 75-80.
- Tipping, E and Higgins, D.C., 1982. The effect of adsorbed humic substances on the colloid stability of hematite particles. *Colloid Surface*, 5: 85-92.
- Tipping, E. and Ohnstad, M., 1984. Colloid stability of iron oxide particles from a freshwater lake. *Nature* 308: 266-268.
- Wilkinson, K.J., Stoll, S., and Buffle, J., 1995. Characterization of NOM-colloid aggregates in surface waters: Coupling transmission electron microscopy staining techniques and mathematical modelling. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 351: 54-61.
- Zhang, J. and Buffle, J., 1995. Kinetics of hematite aggregation by polyacrylic acid: Importance of charge neutralization. *J. Colloid Interf. Sci.*, 174: 500-509.
- Zumstein, J, 1989. Circulation des matières organiques pédogènes et aquagènes dans un lac eutrophe. Ph D. dissertation. University of Geneva, thesis n° 2401.
- Zumstein, J. and Buffle, J., 1989. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Water Res.*, 23: 229-239.

**INTERACTION ENTRE LA MATIERE ORGANIQUE
ET LES MICROPOLLUANTS**

DIFFERENTS ASPECTS DES INTERACTIONS ENTRE LES MATIERES ORGANIQUES DES SOLS ET LES MICROPOLLUANTS MINERAUX

Philippe Cambier, Isabelle Lamy, *Science du Sol*, INRA,
route de Saint-Cyr 78 026 VERSAILLES cedex
Tél : 01.30.83.32.42., Fax : 01.30.83.32.59., cambier@versailles.inra.fr

Résumé

Les micropolluants minéraux appartiennent à différentes familles chimiques. Parmi eux, la plupart des métaux interagissent fortement avec les matières organiques des sols (MOS) qui jouent le rôle de ligands. Cependant les effets de ces réactions de complexation dépendent du type de MOS : il faut distinguer celles qui sont associées aux phases solides des sols, et les molécules organiques solubles.

Les MOS en phase solide complexent les métaux, ce qui renforce le pouvoir tampon des sols vis à vis d'éléments polluants, voire entraîne la formation d'un compartiment de stockage de ces éléments. Les MOS solides réduisent généralement la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité de la plupart des métaux. Dans le cas de Cs au contraire, les matières organiques peuvent diminuer sa rétention par les sols. Cependant, les MOS sont des constituants en continuelle évolution, ce compartiment sera donc plus ou moins important et stable selon les conditions environnementales, l'usage des sols, etc.

Par contre, les MOS présentes dans la phase aqueuse peuvent former des complexes solubles et favoriser la mobilité des métaux au sein du profil et en dehors du sol. En fait, l'intervention des molécules organiques solubles met en jeu plusieurs processus : formation de complexes en solution, formation de complexes de surface ou modifications de l'état de surface par sorption sur les minéraux. A pH neutre ou alcalin, les MOS solubles sont davantage dissociées des surfaces minérales et leur effet mobilisateur vis-à-vis des métaux sera relativement plus important qu'à pH acide. Cependant les métaux resteront de toute façon moins solubles à ces pH élevés qu'à pH acide. Par ailleurs, la spéciation des éléments en solution conditionne leur biodisponibilité. Ainsi, les métaux complexés en solution par des acides de type fulvique, seront généralement moins biodisponibles et moins toxiques.

D'autre part, les micropolluants peuvent agir sur la dynamique des MOS au travers d'effets sur la biologie des sols. Dans des sols fortement pollués, la toxicité sur les microorganismes et la faune du sol peut retarder considérablement la biodégradation et entraîner une accumulation de matières organiques.

Des processus plus complexes peuvent intervenir, y compris dans des cas de contamination modérée. Les MOS chargées en éléments toxiques peuvent être dégradées plus lentement que les autres, et cette accumulation différentielle entraîner la formation d'un compartiment chargé en micropolluants. Enfin, une contrainte chimique peut provoquer la sélection de microorganismes tolérants, induisant un fonctionnement biologique particulier des sols contaminés.

1. Introduction

Le rôle des matières organiques dans l'environnement s'exprime très concrètement au travers de leurs interactions avec les polluants. Le sujet est ici limité au cas des micropolluants minéraux dans les sols. Le terme de micropolluants minéraux recouvre assez bien celui d'éléments en traces au sens des Sciences de la Terre, c'est à dire les éléments qui sont en teneur $< 0,1\%$ dans la lithosphère. Pratiquement tous les éléments qui sont habituellement en concentration faible dans l'environnement deviennent toxiques au-delà d'un certain seuil. Nombre d'entre eux sont aussi utiles aux organismes vivants, d'où les notions de micronutriments ou d'oligo-éléments, chères aux biologistes et aux agronomes, et de seuil de carence. Du point de vue de la qualité environnementale d'un milieu, les concentrations des éléments à la fois utiles et toxiques devraient se situer entre seuils de carence et de toxicité.

Cependant, la teneur totale d'un polluant dans un compartiment, par exemple un horizon de sol, ne détermine pas seule son impact. La localisation et la forme chimique du polluant sont importantes. Le compartiment et l'état chimique, la « spéciation » des micropolluants, doivent être précisés autant que possible, et c'est à ce niveau que les matières organiques interviennent. Il apparaît alors indispensable d'établir des distinctions entre les polluants minéraux, car ils n'interagissent pas de la même façon avec les substances organiques.

On peut distinguer les éléments-traces selon la classification suivante, qui est essentiellement basée sur leur réactivité chimique :

- les métaux qui existent essentiellement sous forme de cations « durs », aux orbitales électroniques externes indéformables, s'associent fortement aux ligands durs, principalement l'oxygène, dans des oxydes ou hydroxydes, dans des complexes présentant des sites oxygénés, ou tout simplement avec l'oxygène de l'eau pour les éléments les plus solubles. Ces derniers sont les éléments alcalins et alcalinoterreux (ex. Cs). Des cations également durs, mais trivalents, forment des oxydes peu solubles, ou des carbonates, ou des complexes très stables avec les sites oxygénés tels que les sites carboxyliques majoritaires dans les substances humiques : il s'agit de Al et Fe(III) pour les majeurs, et principalement de Cr(III) pour les éléments en traces.
- les « métaux lourds » peuvent être définis comme donnant des cations « mous », aux orbitales électroniques déformables, polarisables. Ils ont plus d'affinité pour les ligands mous, notamment pour S^{2-} , que pour l'oxygène. Mais les sulfures ne sont stables qu'en milieu fortement réducteur, ce qui se présente rarement dans les horizons superficiels de sols. Si bien que les métaux lourds comme les autres métaux réagissent souvent avec les ligands oxygénés abondants, par exemple encore les sites carboxyliques des molécules organiques. Cependant, il faut retenir la forte affinité des sites -S- ou sulfhydriles vis à vis des métaux lourds, cela a des conséquences pour les interactions entre métaux lourds et certaines macromolécules.
- il faut ensuite distinguer les éléments, métalliques ou semi-métalliques, qui présentent dans l'environnement des valences élevées, donc cèdent plusieurs électrons, mais sont associés fortement à l'oxygène sous forme d'anions (oxo-anions). Il s'agit de As, Se, Mo, Sb, V, Cr(VI)... Ils peuvent en fait présenter différentes valences et leur comportement est donc influencé par des réactions d'oxydo-réduction, dans lesquelles interviennent les matières organiques. Il est aussi connu que certains de ces éléments, ainsi que le mercure, peuvent former de véritables composés organo-métalliques, qui déterminent en partie leurs cycles

biogéochimiques. Nous ne développerons pas cet aspect ici. Nous retiendrons que les oxo-anions, du fait de leur charge, interagissent faiblement avec les matières organiques.

- Enfin, il existe des éléments halogènes (F, Cl, I...) qui, comme les éléments précédents, contractent peu de liaisons avec les matières organiques. Cependant, la présence de ligands anioniques organiques pourrait influencer le devenir d'éléments électronégatifs par des phénomènes de compétition.

Les MOS agissent en tant que ligands sur les métaux, modifiant leur spéciation, et donc leur dynamique et leurs impacts en tant que polluants. Nous nous intéressons d'abord aux interactions dans ce sens, avec une approche essentiellement chimique. Dans une deuxième partie, nous verrons que réciproquement, les micropolluants minéraux peuvent modifier les propriétés des MOS. Ceci passe par le biais du fonctionnement biologique des sols, et cette partie adoptera donc une approche chimique *et* biologique.

2. Actions des MOS sur les métaux : stockage et mobilité

2.1 Les MOS représentent un compartiment de stockage

Les MOS participent aux réactions qui déterminent le devenir des métaux dans les sols

Nous ne développons pas ici la question de la nature des MOS et de leurs propriétés. Un rappel cependant s'impose, directement en rapport avec notre sujet. Les matières humifiées sont schématiquement séparées entre acides fulviques, acides humiques, et humine, sur la base de critères de solubilité. Seuls les acides fulviques, étant les plus solubles, se retrouvent en partie dans la solution du sol. On peut y associer les ligands organiques de faible poids moléculaire, de durée de vie brève mais jouant un rôle important vis à vis de la mobilisation de certains éléments. Par ailleurs, les MOS non humifiées sont considérées insolubles, ainsi que la biomasse, et les substances humiques de masse moléculaire élevée. Nous avons ainsi distingué les MOS associées aux phases solides, qui de par leurs propriétés de complexation vont jouer un rôle immobilisateur ou de stockage des métaux ; et les MOS solubles qui vont au contraire favoriser la mobilité des métaux, augmenter leur concentration totale en solution.

Lorsqu'un élément métallique est introduit dans le sol, il peut être soumis à des transferts, sous forme dissoute ou de particule entraînée, ou paraître s'immobiliser. Même en état stationnaire, des échanges, des réactions interviennent constamment, et une fraction se trouve toujours être sous forme de cation libre, qu'il est pratique de situer au centre des réactions (Figure 1).

Les réactions d'échange ionique ou d'adsorption sur des surfaces minérales ou organiques peuvent atteindre un quasi équilibre avec une échelle de temps de l'ordre de l'heure, de la journée ou davantage. Les réactions de désorption obéissent à des cinétiques généralement plus lentes. La fixation de métaux par des substances organiques insolubles apparaît d'autant plus irréversible que les cations pénètrent la structure des macromolécules et contractent plusieurs liaisons (Davies *et al.*, 1997). Pour une liaison de coordination entre un cation et un seul groupement fonctionnel des MOS, on parlera généralement de complexation et non d'adsorption, même lorsqu'il s'agit de molécules insolubles. Pour des liaisons multiples, les termes de fixation, ou de rétention, recouvriront l'ignorance que nous avons d'un ensemble hétérogène. De par leurs propriétés de complexation, de fixation des métaux, les MOS

insolubles représentent bien un pouvoir tampon, un compartiment de stockage plus ou moins durable d'éléments polluants.

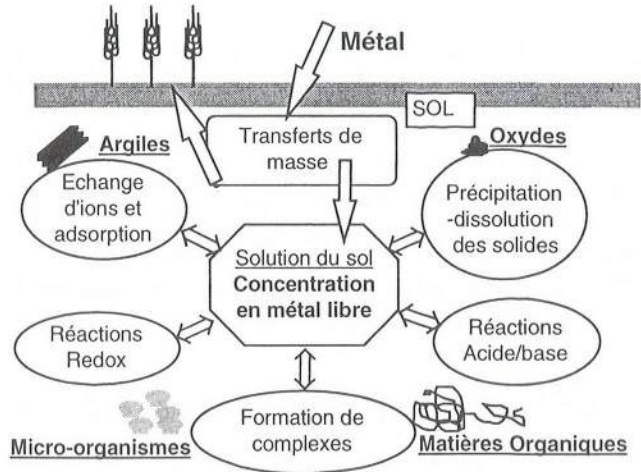


Figure 1 : Devenir d'un élément métallique dans le sol
(\leftrightarrow réactions chimiques; \Rightarrow transports de masse)

Mise en évidence des propriétés de rétention des MOS vis à vis des métaux

Nous présentons un premier exemple du rôle des MOS sur la fixation de métaux lourds, d'après une publication d'Alberti *et al.* (1997). Ces auteurs ont comparé les résultats d'expériences de rétention de métaux apportés en solution, par des sols *avant* et *après* destruction de différents compartiments. Ici la destruction des MOS est obtenue par l'action de H_2O_2 , et les résultats pour au moins l'un des sols, contenant 20% d'argile et 8% de matière organique, sont démonstratifs (Figure 2).

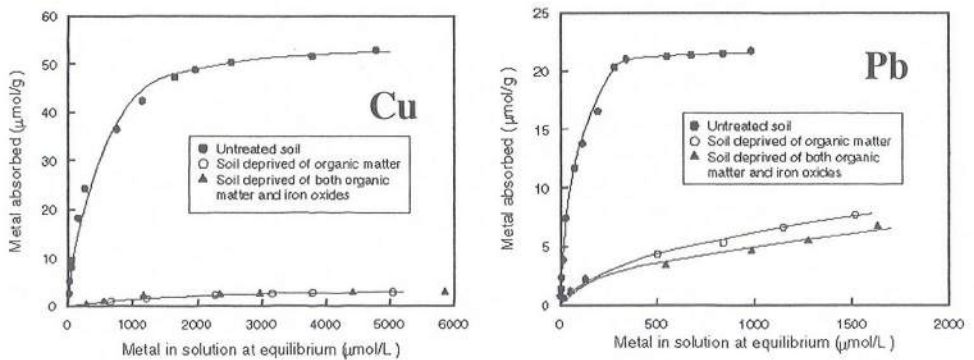


Figure 2 : Exemple de mise en évidence du rôle des MOS sur la rétention de Cu et Pb à pH 4,5 (d'après Alberti *et al.*, 1997; © INRA, Paris)

Cependant ce type d'approche laisse une incertitude quant à l'effet des attaques d'un constituant du sol sur les autres, notamment au niveau de leur état de surface. Une autre approche, également destructive, consiste à extraire par différents réactifs chimiques les éléments *présents* dans un matériau et supposés retenus par différents constituants. Elle est largement employée pour évaluer cette distribution des métaux, présents dans un sol ou un

sédiment, pollué ou non. Les métaux associés aux MOS sont extraits à l'aide de H₂O₂ ou NaClO, généralement après que les échantillons aient été soumis à d'autres attaques (extractions séquentielles). Citons les protocoles de Tessier *et al.* (1979) (Tableau 1), et Shuman (1985), parmi les plus repris, ou celui présenté par Ure *et al.* (1993) issu d'une tentative d'harmonisation par un organisme des Commissions Européennes.

Fraction Extraite	Réactifs	Conditions
« Echangeable »	1 M MgCl ₂ à pH 7	Agitation 2 h à 20°C
« Liée aux carbonates »	1M NaAcétate + HAc. => pH 5	Agitation 5 h à 20°C
« Oxydes de Fe et Mn »	0,04M NH ₂ OH HCl dans HAc. 25%	Agitation 6 h à 96°C
« Matière Organique »	HNO ₃ + 20 puis 30% H ₂ O ₂ puis NH ₄ OAc. + HNO ₃ (pH 2)	2 h puis 3 h à 85°C puis lavage 30 min avec NH ₄ Ac. à 20°C
« Résiduelle »	HF + HClO ₄	Attaque totale à chaud

Tableau 1: Protocole pour un fractionnement chimique des métaux associés aux constituants des sédiments ou des sols (Tessier *et al.*, 1979).

Sans détailler les nombreux résultats obtenus selon cette approche, concluons qu'ils s'accordent pour reconnaître un rôle des MOS dans la fixation des métaux, plus ou moins important selon l'élément considéré : Cu, Pb, Cr(III), apparaissent plus associés aux MOS que Cd, Ni ou Zn. Cependant, Karapanagiotis *et al.* (1991), cherchant à mettre en évidence le rôle des matières organiques sur la rétention des métaux lourds dans des sols amendés avec des boues résiduaires, ont trouvé un pourcentage de Cd associé à la phase organique plus important que celui de Pb. Ce résultat plutôt exceptionnel a été obtenu en employant un réactif au pyrophosphate qui tend à extraire la fraction organique mais est aussi un complexant des métaux.

Les extractions séquentielles soulèvent donc aussi des doutes quant à l'interprétation de leurs résultats. D'une part les réactifs ne sont jamais totalement sélectifs. D'autre part, la destruction d'un compartiment ne permet pas toujours d'en analyser ensuite exactement les éléments libérés : en effet, des phénomènes de ré-adsorption ont été démontrés, par exemple par Bermond & Malenfant (1990) au cours de l'extraction des métaux liés aux MOS par H₂O₂.

Une autre approche a été employée par Flores-Veles *et al.* (1996), et Ducaroir & Lamy (1995) pour mettre en évidence le rôle de certaines MOS sur la rétention de métaux polluants. Un fractionnement granulométrique et densimétrique d'échantillons de sols dans l'eau permet, après analyses chimiques des fractions, de mieux connaître la répartition des éléments très peu solubles. La figure 3 montre le cas d'un sol de vignoble ayant accumulé le cuivre des traitements fongicides. La répartition dans les fractions granulométriques (histogramme en clair) montre que les fractions >20 µm contribuent pour plus de 50% du cuivre total de cet horizon de surface. En noir est représentée la contribution des fractions légères dans chacune des fractions >20µm. On voit que ces fractions légères, qui sont essentiellement organiques, concentrent la majeure partie du Cu des fractions grossières. En effet, même si leur masse est relativement faible, les teneurs en Cu (indiquées en italique) sont très élevées. Cet exemple

sera repris à propos de l'effet des métaux sur les MOS, car les dynamiques de ces matières organiques particulaires, et du métal toxique qu'elles contiennent, sont probablement liées.

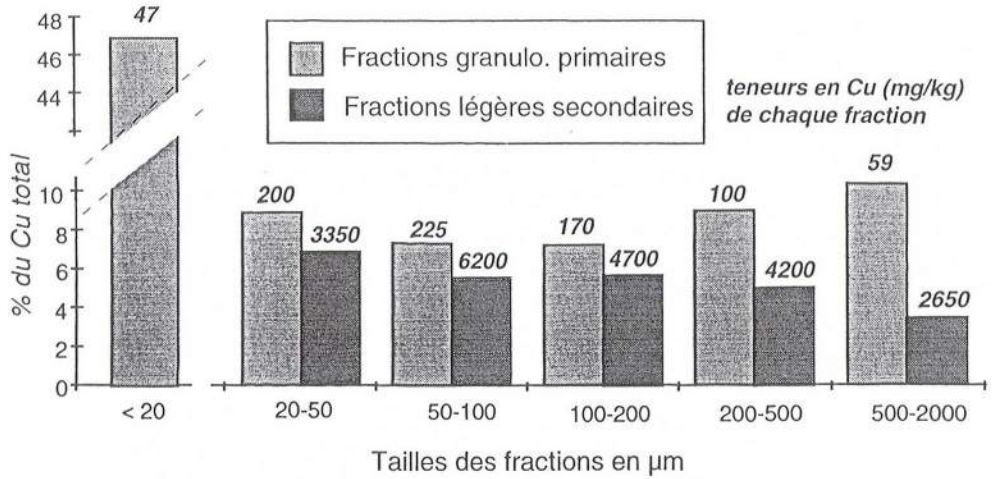


Figure 3 : Répartition de Cu dans les fractions de l'horizon de surface d'un sol de vignoble (d'après Flores-Veles *et al.*, 1996)

Les MOS diminuent la mobilité des métaux

Mc Grath *et al.* (1988) ont étudié l'influence de la matière organique sur la mobilité de Cu, Mn, et Zn, dans des conditions proches du fonctionnement des sols cultivés, à partir d'échantillons de parcelles d'un essai agronomique de longue durée. Les parcelles se différenciaient uniquement par les teneurs et la nature des MOS, du fait d'amendements organiques anciens. Ils ont comparé la composition chimique d'extraits aqueux de ces échantillons incubés, après ajouts ou non de solutions métalliques. La figure 4 montre que la concentration totale de Cu en solution, qui varie selon le pH et les ajouts de métal, est moindre dans les parcelles plus organiques (symboles noirs). Si l'on considère non plus la concentration totale mais la concentration en cation libre (estimée à l'aide d'échangeurs ioniques), l'effet paraît s'accroître (graphique de droite). Cela est dû à l'importance plus grande de complexes organiques solubles au contact des terres plus organiques. On voit là apparaître le rôle antagoniste des MOS sur la solubilité des métaux.

2.2 Les MOS peuvent favoriser la mobilité des métaux

Les matières organiques entrant dans les sols, puis transformées, forment un compartiment hétérogène pouvant retenir les métaux à des teneurs élevées et représenter une fraction importante du stock total. Cette fraction peut évoluer avec les MOS, éventuellement disparaître par minéralisation, aussi est-il important de mieux connaître sa dynamique. Mais il faut d'abord rappeler que les MOS sont aussi susceptibles de jouer un rôle dans la (re)-mobilisation de métaux polluants stockés dans d'autres compartiments. La présence de ligands organiques solubles peut déplacer les équilibres d'adsorption ou de solubilité vers la phase aqueuse, en augmentant la part de complexes solubles, et donc la concentration totale en solution du métal (Figure 1).

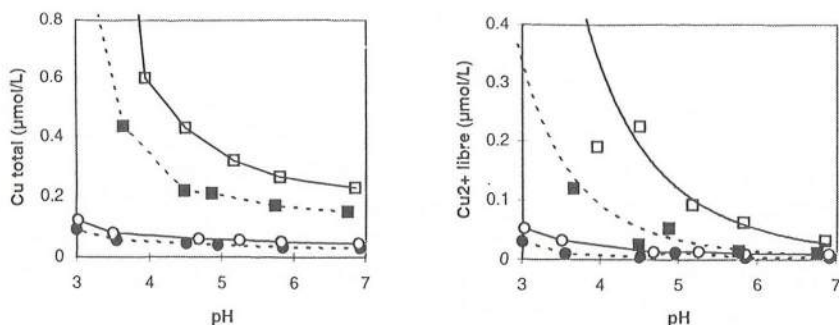


Figure 4 : Effets du pH, d'apport de métal (o●=sans; □■=avec Cu), et de la teneur en C organique sur la solubilité de Cu au contact de sols semblables (parcelles de Rothamsted ayant reçu différents amendements organiques) (●■=2.4% Corga; O□=0.8% Corga), d'après Mc Grath et al. (1988)

On peut montrer que la contamination de l'environnement par des ligands organiques d'origine anthropique entraîne un déplacement de métaux toxiques vers la phase aqueuse (Bourg *et al.*, cet ouvrage). Les ligands organiques naturels jouent un rôle important vis à vis de la spéciation et de la mobilité des métaux en milieu aquatique (Charlatchka, cet ouvrage). La pédogénèse de certains sols montre bien que les complexes organiques formés par des ligands naturels mobilisent et font migrer des éléments peu solubles tels que Fe(III) (cf les profils des podzols ou de sols apparentés).

Dans des sols cultivés, chaulés, limoneux-argileux, les métaux lourds sont peu mobiles et les acides organiques sont peu abondants. Cependant, Lamy *et al.* (1994) trouvent que Pb et Cd présents dans les percolats d'un tel sol, pollué par des retombées industrielles, sont complexés par des MOS solubles dans une proportion qui atteint 50% et 15%, pour Pb et Cd respectivement. En imposant des conditions hydromorphes prolongées au même sol, l'acide acétique formé complexe 35% du cadmium dans l'eau du même sol (Charlatchka et Cambier, 1998).

Lamy *et al.* (1993) ont étudié l'influence d'apports de boues résiduaires sur la mobilité de Cd dans des sols agricoles. Ces boues de stations d'épuration urbaine contiennent des métaux mais sont essentiellement organiques. Les eaux de drainage des parcelles recevant les boues montrent une augmentation significative des concentrations en Cd et en C organique immédiatement après épandage. Des expériences en batch associant sol, fraction soluble des boues, et cadmium apporté en solution, confirment que la présence des matières organiques diminue la rétention du Cd par le sol, au moins à pH > 5-6, c'est à dire en particulier au pH du terrain. Mais les ligands organiques favorisent la rétention de Cd par les phases solides pour des pH plus acides. Cela sans aller contre l'influence majeure du pH, qui veut que la fixation demeure plus faible à pH acide qu'à pH neutre.

Ces interactions complexes peuvent être tentativement décrites à l'aide de la figure 5 : la formation de complexes solubles ML entre un métal M et un ligand L déplace les équilibres vers la phase aqueuse, donc augmente les concentrations totales de M dissous. Mais des complexes ternaires Surface-L-M peuvent se former dans certaines conditions, et favoriser la rétention de M. En particulier à pH acide où les ligands organiques sont davantage fixés sur

les surfaces minérales, ce phénomène expliquerait l'influence des boues liquides dans le sens trouvé par Lamy *et al.* (1993).

Le cas du césium, élément peu ou pas complexé par les matières organiques, illustre un aspect complètement différent de l'influence des MOS sur la dynamique des métaux en traces. Dumat *et al.* (1997) ont précisé l'idée que Cs était plus mobile dans les horizons organiques par rapport aux horizons minéraux. En effet Cs, comme K, se fixe préférentiellement sur les argiles micacées (illites). Les sites de fixation seraient perturbés, voire inaccessibles, en présence de substances organiques. Dans ce cas, ce sont uniquement les interactions des MOS avec les minéraux des sols qui favorisent la mobilité de certains métaux, et non leurs propriétés de complexation des métaux eux-mêmes.

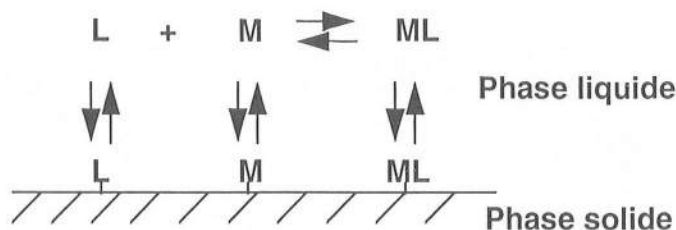


Figure 5 : Schéma montrant l'influence de ligands sur la formation de complexes en solution et de complexes ternaires de surface avec un métal M

Le système apparaît ainsi dans sa complexité. De nombreuses études ont cherché à modéliser les réactions des matières organiques naturelles, solubles ou insolubles, avec les métaux. Celles qui ont porté sur les acides fulviques et le cuivre par exemple ont montré l'importance du degré d'occupation des sites, c'est à dire de leur hétérogénéité (Buffle, 1988, p 220 ss; Sposito, 1986). Les modèles les plus sophistiqués, prenant en compte cette hétérogénéité et les propriétés électrolytiques de ces polymères, tentent avec certains succès de prédire le résultat des interactions entre sols, substances humiques et métaux (Benedetti *et al.*, 1996 ; Spark *et al.*, 1997). Pour se représenter la difficulté de parvenir à une description rigoureuse de ces interactions, il faut insister sur le fait que certains sites très minoritaires comme les groupements sulfhydriles (les MOS contiennent entre 0.1 et 3% de S) peuvent réagir fortement et spécifiquement avec des éléments en traces comme des métaux lourds, alors que les sites carboxyliques et phénoliques majoritaires, qui sont les mieux connus d'après les expériences et les modélisations de laboratoire, seront occupés par des éléments majeurs tels que Ca ou Al dans les sols.

La figure 5 illustre enfin que l'augmentation de la concentration totale de M en solution par la formation de complexes avec les MOS ou d'autres ligands, ne signifie pas une augmentation de la concentration en cation libre M^{n+} . Or il est connu que la biodisponibilité d'un métal est souvent plus liée à sa forme libre qu'à sa concentration totale en solution. Aussi, mobilité accrue ne signifie pas nécessairement toxicité accrue pour un polluant métallique. Par exemple Gerzabek & Ullah (1990) ont montré que le Ni d'une solution nutritive était moins assimilé par des plantes en présence d'acides fulviques extraits de sols. Cette remarque sur les conséquences biologiques de la complexation des métaux toxiques est bien sûr insuffisante, puisqu'il est aussi connu que certains complexes très stables sont parfaitement assimilables - les plantes utilisent les phytosidérophores pour mieux assimiler Fe.

3. Action des métaux sur les MOS

Le chapitre précédent a permis de montrer que les MOS avaient de grandes possibilités d'interactions avec les métaux, en raison de leur réactivité. Il en résulte des processus complexes de mobilisation et d'immobilisation des métaux typiquement décrits comme d'ordre abiotique. Cependant la production de composés organiques est directement liée à l'activité biologique dans les sols. Ainsi, outre l'action des MOS sur la dynamique des métaux, les métaux peuvent également avoir une action sur la dynamique de la matière organique prise ici au sens large du terme, c'est à dire englobant le monde vivant. Trois processus principaux peuvent être évoqués : (i) les métaux en trop grande quantité ont rendu le milieu toxique, et on observe alors une diminution voire une absence de vie d'une certaine partie de la flore ou de la faune du sol, (ii) des concentrations élevées en métaux ont favorisé l'apparition de mécanismes de résistance développés par la micro-faune, ou encore l'apparition d'espèces adaptées à de tels milieux, au détriment d'une biodiversité généralement observée dans les sols, (iii) dans les milieux riches en métaux, la matière organique est devenue récalcitrante à la biodégradation et on observe alors une accumulation de matière organique et de métaux, due soit aux liaisons existant entre les MOS et les métaux, soit à des dégradations préférentielles des MOS peu chargées en métaux toxiques.

Dans les trois cas cités, qui peuvent être concomitants *in situ*, l'interaction réciproque MOS-métaux s'exprime pleinement.

3.1 Toxicité du milieu

On peut trouver dans la littérature de très nombreux exemples montrant l'effet des contaminations métalliques des sols sur les populations microbiennes. D'une façon générale, la biomasse microbienne et certaines activités enzymatiques diminuent quand la contamination métallique augmente. Les activités enzymatiques liées aux cycles de N, P ou S seraient plus affectées que celles liées au cycle du carbone (Kandeler *et al.*, 1996). Les composés organiques de faible poids moléculaire aussi bien que les macromolécules pouvant facilement se lier aux métaux peuvent voir leur fonctionnalité biologique ou leur disponibilité altérée. Ainsi dans le cas de milieux riches en cuivre (sols de vignoble, sols miniers), les protéines, les acides nucléiques, les polysaccharides ou les lipides peuvent voir leur fonction ou leur structure altérée par inactivation ou modifications des liaisons, expliquant ainsi la toxicité du cuivre (Brown *et al.*, 1992). Cependant l'interprétation des effets biologiques des métaux *in situ* est rendue difficile car les contaminations des sols sont rarement monométalliques, et impliquent même souvent plusieurs types de polluants, organiques et minéraux (Brenac, 1995 ; Loys, 1996). Dans le cas d'une contamination monométallique en cuivre sur un sol limoneux des landes, Courde *et al.* (1998) ont montré que la biomasse microbienne était nettement réduite dans les parcelles les plus contaminées. Mais il apparaît qu'une contamination modérée (<100 mg Cu/kg) a des effets plus nets au plan quantitatif que qualitatif : les auteurs observeraient alors non pas un effondrement de la biodiversité, mais plutôt l'acquisition de mécanismes de résistance. Cependant la toxicité des métaux est souvent mise en évidence au laboratoire, à partir de cultures de micro-organismes dans des milieux de concentrations croissantes en métaux. La composition même des milieux de culture aura alors un effet significatif sur la biodisponibilité et la réactivité du métal, dont va dépendre la notion de seuil de toxicité (Beveridge *et al.*, 1997). Enfin, on ne sait cultiver et déterminer au laboratoire qu'un petit nombre de souches pures, qui ne peut rendre compte des très nombreuses populations de micro-organismes existant dans le sol.

3.2 Résistance et adaptation des micro-organismes

De nombreux travaux ont montré que les micro-organismes exposés à de fortes concentrations en métaux développent des mécanismes de résistance. Dans les cas de sites très pollués, les métaux peuvent exercer une pression de sélection telle que seuls les micro-organismes capables de développer des stratégies de résistance aux métaux auront des avantages écologiques de survie. Schreiber *et al.* (1990) ont montré qu'une bactérie marine hétérotrophe répondait à des niveaux toxiques de cuivre en excréant des composés de haut poids moléculaire servant à détoxifier le milieu par formation de complexes organiques avec le cuivre. La production de tels composés extracellulaires en réponse à des milieux chargés en métaux représente un mécanisme par lequel les micro-organismes peuvent influencer directement la spéciation des métaux dans la solution du sol. Cependant dans bien des cas, la spécificité de la production de ces exsudats organiques est difficile à établir (Duxbury and Bicknell, 1983). D'autres stratégies développées par les micro-organismes influencent également directement la spéciation des métaux, comme les processus de précipitation de métaux par des sécrétions de divers métabolites (Cervantes and Gutierrez-Corona, 1994), ou l'adsorption de métaux sur les parois membranaires (Plette *et al.*, 1996). Enfin, plusieurs processus de protection peuvent être mis en jeu simultanément, incluant des modifications de flux de métaux dans ou au travers des cellules. Ainsi, en utilisant une technique d'ultrafiltration pour fractionner les compartiments intra- et extracellulaires de cultures de bactéries isolées d'un sol agricole enrichi en cuivre, Lamy *et al.* (1998) ont montré qu'en présence de cuivre, la souche bactérienne étudiée était capable à la fois de synthétiser des molécules de haut poids moléculaire dans le compartiment intracellulaire, ainsi que des ligands du cuivre de plus faible poids moléculaire dans le compartiment extracellulaire. Cependant les mécanismes de résistance et les stratégies de tolérance développés par les micro-organismes vis-à-vis des métaux restent mal connus.

3.3 Récalcitrance de la matière organique

La minéralisation de la MOS est effectuée par une grande communauté d'organismes, mettant en jeu une très grande variété de processus métaboliques. Des changements dans la composition ou dans l'activité microbienne dus à une pollution métallique peuvent avoir à long terme des effets sur le fonctionnement des écosystèmes. Ainsi Hattori (1996) a montré au laboratoire que la décomposition de matériaux organiques était inhibée par l'addition de cadmium, mais que le degré d'inhibition variait suivant le type de matière organique considérée (acides organiques simples, sucres, pailles ou compost par exemple). Les cas de pelouses métallicoles s'avèrent de bons exemples *in situ* pour observer et montrer les phénomènes d'accumulation de matière organique en milieux très contaminés par les métaux (Faivre, 1997). Ainsi, une étude récente (Balabane *et al.*, 1999) effectuée sur les horizons de sol sous pelouse métallicole a montré que la qualité de la matière organique ainsi que sa dynamique étaient altérées, en raison notamment (i) d'un faible taux d'incorporation des débris végétaux dans le profil organo-minéral et (ii) d'un dysfonctionnement au niveau des dernières étapes des processus de décomposition des MOS par la microflore. En conséquence, les auteurs observent un déséquilibre de la répartition du stock de carbone du sol entre les différentes fractions granulo-densimétriques, en faveur des matières organiques particulières (particules >50 μm , correspondant à des débris végétaux en cours de décomposition). Par ailleurs, une relation étroite entre métaux et matière organique particulière a été mise en évidence dans plusieurs cas de contamination des sols, qu'il s'agisse de l'introduction de boues de station d'épuration chargées en métaux, d'une contamination minérale (bouillie bordelaise riche en cuivre, engrais phosphatés contenant du cadmium), ou d'une pollution due

à des retombées atmosphériques industrielles (Ducaroir et Lamy, 1997). Les auteurs montrent ainsi que quel que soit le type de contamination, la matière organique particulaire concentre entre 20 et 50 % de la concentration totale en métal du sol. Ceci n'est pas sans conséquence sur le statut des métaux dans les sols pollués, et il est nécessaire de mieux comprendre la nature des liaisons entre cette matière organique particulaire et les métaux afin de mieux gérer à long terme les sols pollués.

4. Conclusion

Les propriétés des MOS en tant que ligands des métaux, majeurs ou en traces, ont été largement étudiées. L'importance des phénomènes de complexation en solution a parfois été soulignée, ce qui signifie que les MOS solubles peuvent augmenter la mobilité de micropolluants métalliques. Mais l'abondance de matières organiques dans un sol s'accompagne généralement de propriétés de rétention accrues vis à vis de métaux tels que Cu, Pb, Zn, Cr, et la plupart des métaux autres que les alcalins. Les matières organiques naturelles, en majeure partie insolubles, augmentent le pouvoir tampon des sols.

Moins nombreuses sont les études qui associent des approches biologiques et chimiques des interactions réciproques entre MOS et métaux. La toxicité de certains métaux peut entraîner la diminution de l'activité biologique, ce qui se traduit au niveau de plusieurs fonctions des sols, notamment la dégradation des matières organiques. La présence de métaux toxiques génère aussi des mécanismes de sélection et de défense des microorganismes, comme la sécrétion de polymères organiques capables de rendre inertes ces éléments. Les devenir des micropolluants métalliques et des matières organiques sont couplés et davantage d'études des mécanismes biogéochimiques sont nécessaires.

Bibliographie

- Alberti G., Cristini A., Loi A., Melis P., Pilo G. (1997). Copper and lead sorption by different fractions of two Sardinian soils. *Contaminated Soils: Third International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Paris, Mai 15-19, 1995 (ed. Prost R.), D:\data\communic\037.PDF, colloque 85, © INRA, Paris.
- Balabane M., Faivre D., van Oort F., Dahmani-Muller H. (1999). Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metals fate in a metallophyte grassland. *Environmental Pollution (accepté)*.
- Benedetti M.F., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Kinniburgh D.G., Goody D.C., Milne C.J. (1996). Metal ion binding by natural organic matter: from the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 60, p 2503-2513.
- Bermond A., Malenfant C. (1990). Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques: approche cinétique. *Science du Sol* Vol. 28, p 43-51.
- Beveridge T.J., Hughes M.N., Lee H., Leung K.T., Poole R.K., Savvaidis I., Silver S., Trevors J.T. (1997). Metal-microbe interactions : contemporary approaches. *Adv. Microb. Physiol.* Vol. 38, p 178-243.
- Bourg A.C.M. *cet ouvrage*
- Brenac V. (1995). *Effets de la contamination d'un sol par le cuivre sur la microflore tellurique*. Mémoire de DEA Ecologie Microbienne. Université Lyon I. 41 p.
- Brown N.L., Rouch D.A., Lee B.T.O. (1992). Copper resistance determinants in bacteria. *Plasmid* Vol. 27, p 41-51.
- Buffle J. (1988). *Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach*. John Wiley & Sons, New-York, 692 pp.
- Cervantes C., Gutierrez-Corona F. (1994). Copper resistance mechanisms in bacteria and fungi. *FEMS Microbiology Reviews* Vol 14, p 121-138.
- Charlatchka R. *cet ouvrage*
- Charlatchka R., Cambier P. (1999). Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water Air Soil Pollut. (accepté)*
- Courde L., Vallaëys T., Nouaim R., Lamy I., Ducaroir J., Linères M. (1998). Aspects microbiologiques de la contamination d'un sol par le cuivre. *Proceedings 16^{ème} Congrès Mondial de Science du Sol*, 20-26 Août, Montpellier, France, p205.
- Davies G., Fataftah A., Cherkasskiy A., Ghabbour E.A., Radwan A., Jansen S.A., Kolla S., Paciolla M.D., Lawrence T.S.Jr, Buermann W., et al (1994). Tight metal binding by humic acids and its role in biomineralization. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p 4047-4060.
- Ducaroir J., Lamy I. (1995). Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment. *The Analyst*, Vol. 120, p 741-745.
- Ducaroir J., Lamy I. (1997). Particle-size separates as a means of trace element speciation in soil : evidence of the role of particulate organic matter. *Proceedings 4th Intern. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements*, 23-26 Juin, Berkeley, USA, p 379-380.
- Dumat C., Cheshire M.V., Fraser A.R., Shand C.A., Staunton S. (1997). The effect of removal of soil organic matter and iron on the adsorption of radiocaesium. *European J. Soil Science* Vol. 48, p 675-683.

- Duxbury T., Bicknell B. (1983). Metal-tolerant bacterial populations from natural and metal-polluted soils. *Soil Biol. Biochem.* Vol 15 N°3, p 243-250.
- Faivre D. (1997). *Accumulation de matières organiques dans les sols et contamination en métaux lourds*. Mémoire de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris XII. 40 p
- Flores-Veles L.M., Ducaroir J., Jaunet A.M., Robert M. (1996). Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European J. Soil Sci.*, Vol. 47, p. 523-532.
- Gerzabek M.H., Ullah S.M. (1990). Influence of fulvic and humic acids on Cd- and Ni-toxicity to *Zea mays* (L.). *Bodenkultur* Vol. 41, p 115-123.
- Hattori H. (1996). Differences in the influence of cadmium on the decomposition of various types of organic materials in soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* Vol 42, p 737-743.
- Kandeler E., Kampichler C., Horak O. (1996). Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities. *Biol. Fertil. Soils*, Vol. 23, p. 299-306.
- Karapanagiotis N.K., Sterritt R.M., Lester J.N. (1991). Heavy metal complexation in sludge-amended soil. The role of organic matter in metal retention. *Environmental Technology* Vol. 12, p 1107-1116.
- Lamy I., Cambier P., Bourgeois S. (1994). Pb and Cd complexation with soluble organic carbon and speciation in alkaline soil leachates, *Environ. Geochem. Health* 16, 1-16.
- Lamy I., Bermond A., Bourgeois S. (1993). Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal. *J. Environ. Qual.* Vol. 22, p 731-737.
- Lamy I., Loys S., Courde L., Vallaëys T., Chaussod R. (1998). Ultrafiltration as a means to investigate copper resistance mechanisms in soil bacteria. *Proceeding 2^{ème} symposium international « Mineral-organic-microorganism interactions »*, 3-6 sept, 1996, Nancy.
- Loys S. (1996). *Etude physico-chimique du mécanisme de résistance au cuivre de bactéries de sol*. Mémoire de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris XII 60 p
- Mc Grath S.P., Sanders J.R., Shalaby M.H. (1988). The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper. *Geoderma*, Vol. 42, p 177-188.
- Plette A.C.C., Benedetti M.F., van Riemsdijk W.H. (1996). Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of a gram-positive soil bacterium. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, 1902-1910.
- Schreiber D.R., Millero F.J., Gordon A.S (1990). Production of an extracellular copper-binding compound by the heterotrophic marine bacterium *Vibrio alginolyticus*. *Marine Chemistry* Vol 28, p 275-284.
- Shuman L.M. (1985). Fractionation methods for soil microelements. *Soil Science*, Vol. 140, p 11-22
- Spark K.M., Wells J.D., Johnson B.B. (1997). Sorption of heavy metals by mineral-humic acid substrates *Austr. J. Soil Res.* Vol. 35, p103-112
- Sposito G. (1986). Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters. *Critical Reviews in Environmental Control.* Vol. 16, p 193-229
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* Vol. 51, p 844-851

Ure A., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environm. Anal. Chem.*, Vol. 51, p 64-69

MATIERE ORGANIQUE DES SOLS ET MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

E. Barriuso, P. Benoit, S. Houot et M.P. Charnay I.N.R.A. -
Unité de Science du Sol - 78850 Thiverval-Grignon

Résumé

Le devenir des micropolluants organiques dans les sols est conditionné par leurs interactions avec la matière organique des sols (MOS). L'influence des MOS sur le comportement des micropolluants organiques a été classiquement considérée comme étant une conséquence directe de la quantité de matière organique. Mais les MOS ne sont pas homogènes et toutes les MOS ne sont pas accessibles aux micropolluants organiques. La prise en compte de l'hétérogénéité des MOS peut se faire en isolant des fractions contenant des constituants organiques ayant des propriétés différentes à l'aide de techniques de fractionnement physique et chimique de sols. Différents exemples permettent d'illustrer le rôle des MOS dans le devenir des micropolluants organiques ; ces exemples sont focalisés sur l'étude des phénomènes de rétention et de stabilisation et sur leur variation au cours du temps.

1. Introduction

Le devenir de la plupart de micropolluants organiques dans les sols est conditionné par le type et l'intensité des interactions qu'ils établissent avec les constituants organiques des sols. Les micropolluants organiques dans les sols sont soumis à un ensemble de processus physico-chimiques, chimiques et biologiques. Les phénomènes de rétention sont probablement les premiers à intervenir, en particulier l'adsorption. Si la rétention des polluants organiques par les sols est un phénomène clef dans le déterminisme de leur disponibilité, les MOS en sont les agents les plus actifs. Les MOS forment un ensemble hétérogène dans la nature et la structure de leurs constituants. Les propriétés de surface des MOS, en particulier leur caractère ionique et leur nature hydrophobe/hydrophile, conditionnent le type et l'énergie des interactions mises en jeu lors de l'adsorption des polluants (Senesi, 1992 ; Capriel *et al.*, 1995). Les MOS peuvent aussi agir comme « pièges stériques » des polluants retenus dans la microporosité des colloïdes organiques (Steinberg *et al.*, 1987 ; Brusseau *et al.*, 1991 ; Pignatello et Xing, 1996 ; Nam et Alexander, 1998). Par ailleurs, des constituants néoformés ou libérés au cours des processus d'humification des MOS vont pouvoir réagir chimiquement avec les polluants organiques, ce qui confère aux MOS des propriétés de « piège chimique » à polluants (Bollag *et al.*, 1992 ; Hatcher *et al.*, 1993 ; Dec et Bollag, 1997). Une partie quantitativement minoritaire de ces MOS est constituée par la microflore, mais c'est elle qui va être responsable des phénomènes de biodégradation des polluants organiques dans les sols (Anderson, 1984).

La rétention des polluants par les sols est souvent décrite par des constantes caractérisant les équilibres d'adsorption et de désorption. Mais, la plupart des processus élémentaires impliqués dans la rétention sont évolutifs, avec des modifications sensibles en fonction du temps de résidence du polluant dans le sol. Un premier constat est la diminution de l'extractibilité des polluants organiques avec le temps, accompagnée d'une diminution de leur disponibilité (Barriuso *et al.*, 1992 ; Scheunert, 1992 ; Hatzinger et Alexander, 1995 ; Chung et Alexander, 1998). Cette évolution correspond à la stabilisation des résidus, ce qui provoque une diminution de leur mobilité et un ralentissement de leur dégradation avec, en particulier, la formation de résidus non extractibles, aussi appelés « résidus liés ».

L'influence des MOS sur le comportement des polluants a été classiquement considérée comme étant une conséquence directe de la quantité de matière organique. Ceci est très limitatif, car les MOS ne sont pas structurellement homogènes et les différents constituants organiques n'ont pas la même réactivité vis-à-vis des polluants organiques. En outre, tous les constituants susceptibles d'intervenir dans la rétention ne sont pas accessibles aux polluants en raison, par exemple, de leur localisation dans des structures micro-agrégées. La « réactivité chimique et/ou physico-chimique » des MOS est en relation avec leur nature et leur structure, avec l'engagement de leurs groupements réactifs dans la formation de complexes organo-minéraux, et leur localisation spatiale au sein de micro-agrégats.

Les points précédents font ressortir la nécessité de mettre en parallèle l'évolution des polluants et celle des MOS. Le devenir des pesticides dans les sols est en relation avec l'évolution des MOS qui va intervenir directement dans la régulation des processus clefs de la dissipation ou du transfert des polluants organiques dans les sols : rétention, dégradation, stabilisation.

L'application de ces principes généraux pour l'étude expérimentale du devenir des polluants organiques dans les sols conduit à poser les hypothèses de travail suivantes :

- la rétention (initialement due à l'adsorption) est une étape clef et préalable à tout phénomène de stabilisation (responsable d'une diminution de la disponibilité) ;
- la disponibilité d'un polluant est assimilable à sa présence dans la solution du sol ;
- la microflore du sol intervient directement dans la dégradation des produits disponibles dans la solution du sol, et elle est un agent actif dans la stabilisation des pesticides ;
- le degré de stabilisation des polluants organiques ou de leurs résidus peut être évalué par des techniques d'extraction, les résidus non extractibles ou « résidus liés » étant le point culminant de cette stabilisation.

Dans ce travail, nous proposons d'illustrer cette démarche générale, qui utilise un ensemble de méthodes permettant de tester les hypothèses précédentes pour, en particulier, étudier le rôle des MOS dans le devenir des polluants organiques dans les sols. La plupart des résultats présentés concernent des pesticides, utilisés comme exemples de polluants organiques. La démarche expérimentale adoptée est basée sur les points suivants :

- la prise en compte de l'hétérogénéité des constituants organiques dans le sol en isolant des fractions contenant des constituants organiques ayant des propriétés différentes à l'aide de techniques de fractionnement physique et chimique de sols ;

- la modélisation expérimentale des interactions entre certains types de matière organique et les polluants organiques en utilisant des matières organiques plus ou moins complexes capables de modéliser certains constituants des MOS particulièrement actifs vis-à-vis des polluants organiques ;
- l'étude des modifications des phénomènes de rétention et de dégradation des polluants organiques liées à celles de la quantité et de la nature de la MOS par addition de Matières Organiques Exogènes (MOE).

2. Rétention des polluants organiques par les sols.

2.1 Mise en évidence du rôle des MOS dans la rétention des polluants organiques par les sols

Dans un but d'interprétation ou de prévision de la rétention des polluants organiques, de nombreux travaux font état de corrélations entre certaines propriétés des sols et les coefficients d'adsorption de polluants. Les plus nombreuses utilisent les teneurs en carbone ou en matière organique des sols. La figure 1 présente le résultat d'une analyse en composantes principales où l'adsorption paramétrée à l'aide des coefficients de distribution K_d , de trois pesticides, atrazine (peu polaire, modèle de molécule non ionisée), terbutryne (base faible) et 2,4-D (acide faible) est utilisée comme variables ainsi que certaines propriétés pédologiques, en particulier la teneur en C organique des sols (Barriuso et Calvet, 1992). Cette analyse montre qu'il est possible de discriminer des ensembles de sols en relation avec leur type pédologique. Le degré de discrimination est particulièrement important pour des sols riches en matière organique, et en oxy-hydroxydes de fer ou d'aluminium. La variable « teneur en C » peut être un facteur explicatif de l'adsorption des molécules non ionisées (atrazine). Néanmoins dans le cas de bases faibles (terbutryne), d'autres facteurs interviennent dans leur adsorption. En général, aucune corrélation n'existe entre les teneurs en C des sols et l'adsorption des molécules acides (cas du 2,4-D). L'adsorption des acides organiques est très dépendante du pH des sols.

2.2 Rôle de la nature des MOS dans la rétention des polluants

Le fractionnement physique et chimique des sols permet d'isoler des fractions plus homogènes. Le fractionnement granulométrique des sols est particulièrement efficace pour isoler la matière organique peu ou pas transformée (localisée dans les fractions de granulométrie supérieure à 50 μm) de la matière organique humifiée (associée aux fractions fines). L'application de ces techniques à l'étude du devenir des polluants, en particulier des pesticides est très récente (Barriuso *et al.*, 1991 et 1994 ; Barriuso et Koskinen, 1996).

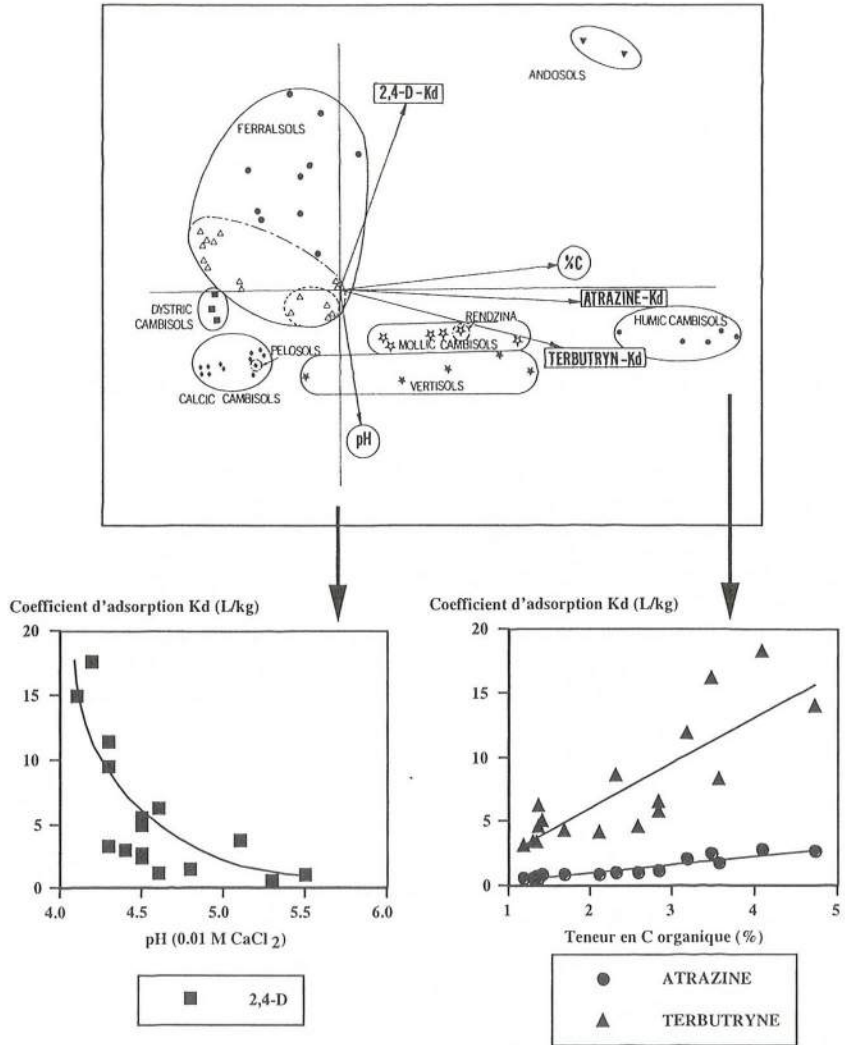


Figure 1.-Résultat d'une analyse en composantes principales où les variables sont les coefficients d'adsorption K_d de trois herbicides (atrazine, terbutryne et 2,4-D) et la teneur en carbone organique et le pH des sols. Les sols sont regroupés en fonction de leur type pédologique (classification F.A.O.). Les deux axes représentés correspondent aux deux premières composantes expliquant 84% de la variance totale. Les deux figures de la partie inférieure illustrent le type de relation reliant les coefficients d'adsorption et les pH pour une molécule acide (2,4-D) et les taux de C pour des molécules non ionisées et bases faibles (atrazine, terbutryne) ; une dispersion plus importante des observations est rencontrée avec la molécule présentant un caractère base faible plus marqué (terbutryne) (Barriuso et Calvet, 1992).

Les matières organiques associées aux différentes fractions granulométriques se comportent différemment par rapport à la rétention des polluants (Barriuso *et al.*, 1994 ; Beck et Jones, 1996). Les valeurs des coefficients d'adsorption normalisés par rapport aux teneurs en carbone organique, Koc, correspondant à différentes fractions granulométriques mettent en évidence que la matière organique peu ou pas humifiée des fractions grossières présente une plus grande capacité d'adsorption de l'atrazine que la matière organique humifiée contenue dans les fractions fines (Barriuso *et al.*, 1994). La diminution de la capacité d'adsorption avec la taille des fractions semble en apparence contradiction avec l'hypothèse d'adsorption non spécifique de l'atrazine sur les matières organiques. Selon cette hypothèse, l'adsorption devrait être proportionnelle à l'aire spécifique de surface de l'adsorbant qui augmente avec la diminution de la taille granulométrique des fractions. Trois hypothèses permettraient d'expliquer ces résultats :

- l'aire spécifique de surface des matières organiques humifiées est surestimée par rapport à celle des matières organiques fraîches ;
- l'adsorption de l'atrazine est le résultat d'une réactivité physico-chimique ou biologique spécifique associée aux matières organiques peu transformées mais en cours d'humification ;
- les sites des constituants organiques humifiés susceptibles d'intervenir dans l'adsorption de l'atrazine ne sont pas accessibles ou sont déjà impliqués dans d'autres interactions avec des constituants organiques et minéraux du sol, ce qui peut être en relation avec la stabilisation de ces constituants organiques.

La modélisation expérimentale à l'aide d'adsorbants organiques permet de préciser le rôle de l'humification des MOS dans la rétention des polluants (Benoit, 1994). Selon l'origine des matières organiques, la présence de certains composés contribue à augmenter la rétention (composés aliphatiques associés aux structures pariétales des mycéliums, lignines des tissus végétaux) alors que d'autres entraînent au contraire une diminution de la rétention (par exemple, tanins solubles du bois). La dégradation sélective de certains constituants végétaux au cours de leur humification provoque l'augmentation des teneurs en lignine et, par conséquent, celle des capacités de rétention (Benoit, 1994 ; Benoit *et al.*, 1996).

3. Variation temporelles des processus.

3.1 Rôle des MOS dans la transformation des micropolluants organiques

La dégradation est, avec la rétention, le processus fondamental conditionnant le comportement des polluants organiques dans les sols. Les transformations des polluants dans les sols sont des processus dynamiques dont la cinétique est fonction de la nature chimique du polluant, de sa concentration et de sa disponibilité, et des conditions pédoclimatiques. La rétention et la dégradation des polluants dans les sols ne sont pas des phénomènes indépendants. La sorption peut jouer un rôle de protection contre la dégradation biologique (Ogram *et al.*, 1985 ; Knaebel *et al.*, 1996 ; Bolan et Baskaran, 1996) ce qui est particulièrement important pour les pesticides présentant les plus grandes capacités de rétention. Néanmoins, dans certaines conditions, la sorption peut être à l'origine d'une accélération de la dégradation. Ainsi par exemple,

l'adsorption préalable du 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) sur une série d'adsorbants organiques modèles des constituants des MOS provoque la fragilisation biologique du noyau benzénique et une augmentation de sa vitesse de minéralisation par rapport à la cinétique de minéralisation du 2,4-DCP directement appliqué sur le sol (Benoit, 1994).

L'addition de matières organiques au sol permet de modifier les MOS tant en quantité qu'en nature. L'addition au sol de ces MOE provoque une diminution de la minéralisation des polluants présentant les coefficients d'adsorption les plus élevés (Barriuso *et al.*, 1997). L'effet de l'addition des MOE dépend de la nature du polluant considéré (Fig. 2). Par exemple, dans le cas, de l'atrazine, la diminution du taux de minéralisation est proportionnelle aux quantités de compost apportées. En présence de compost uniquement, la minéralisation de l'atrazine est inhibée complètement et d'importantes quantités extractibles, donc disponibles, sont conservées. L'apparition de métabolites particuliers lors d'incubations en présence des mêmes pailles a été aussi montrée pour des chlorophénols et le 2,4-D (Benoit et Barriuso, 1996). L'addition de MOE est donc susceptible de modifier le devenir des polluants, soit par réaction directe de ces MOE ou d'une partie de leurs constituants avec les polluants, soit indirectement par modification des propriétés des sols, en particulier, des propriétés biologiques de la microflore associée aux phénomènes de transformation des polluants.

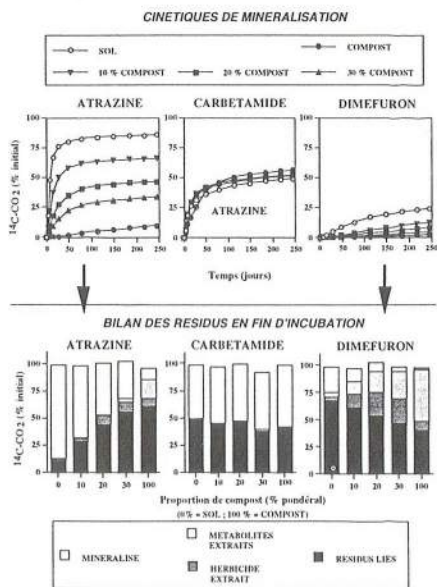


Figure 2.-Exemples de différents types de modification du devenir de pesticides (atrazine, carbétamide, diméfuron) après addition à un sol de différentes proportions d'un même compost. Le devenir des pesticides marqués au ^{14}C sur les noyaux aromatiques des molécules est étudié au cours d'incubations en conditions contrôlées de laboratoire et caractérisé par les cinétiques de minéralisation et le bilan et l'analyse de la répartition de la radioactivité dans des compartiments définis en fonction de leur extractibilité (Barriuso *et al.*, 1997).

Le fractionnement granulométrique des sols permet de montrer la spécificité de chaque fraction vis-à-vis de l'accumulation de résidus de polluant (Barriuso et Koskinen, 1996). Par exemple, dans le cas de l'atrazine, les deux fractions granulométriques contenant de la matière organique non humifiée (> 200 μm et 200-50 μm) ont des profils métaboliques différents. Cela indique probablement une activité biologique différente associée à chaque fraction : transformation élevée de l'atrazine dans la fraction >200 μm avec des quantités importantes d'hydroxyatrazine et surtout de dééthylatrazine, contrastant avec la préservation de l'atrazine non dégradée dans la fraction 200-50 μm .

3.2 Variation temporelle des phénomènes de rétention

La désorbabilité des polluants diminue avec leur temps de résidence dans le sol. L'augmentation de la rétention des polluants avec le temps peut être une conséquence des phénomènes de diffusion (les polluants ayant diffusé à l'intérieur des structures micro-poreuses ne pourraient pas repasser en solution ou le feraient avec des cinétiques de désorption très lentes). Une autre explication est l'évolution des interactions responsables de la rétention vers des interactions plus fortes et moins réversibles. Celles-ci aboutiraient à la formation de résidus de polluants non extractibles par des solvants organiques ou « résidus liés ».

La localisation dans des fractions granulométriques de résidus de polluants non extractibles permet de montrer une plus grande accumulation dans des fractions contenant de la matière organique peu humifiée, ainsi que une diminution des teneurs en « résidus liés » avec la taille des fractions granulométriques (Fig. 3) (Barriuso *et al.*, 1991 ; Barriuso et Koskinen, 1996). L'humification provoque une perte de capacité de la matière organique à établir des interactions avec des polluants, ce qui avait été en partie montré lors des études d'adsorption. Ceci pourrait être dû à une accessibilité aux sites réactifs des composés humifiés limitée ou à la perte de réactivité de ces groupements déjà impliqués dans d'autres réactions avec des composés endogènes. Les polluants montrent donc une grande affinité pour des composés organiques récemment formés dans le sol et en cours d'évolution.

La formation des « résidus liés » associés aux matières organiques de différentes origines a permis de préciser l'importance relative des différents mécanismes impliqués (Benoit, 1994). En particulier, l'inhibition de l'activité microbiologique empêche la transformation des composés et bloque le processus de stabilisation. La formation rapide de « résidus liés » est donc en relation avec l'activité de la microflore et certains champignons jouent un rôle déterminant comme cela a été montré grâce à l'emploi d'inhibiteurs sélectifs (Benoit, 1994 ; Bhandari *et al.*, 1996).

Les techniques de fumigation utilisées pour quantifier la biomasse microbienne permettent de quantifier l'incorporation des pesticides dans ce compartiment vivant de la MOS (Soulas *et al.*, 1984 ; Vance *et al.*, 1987). Elle varie de 1 à 10 % du pesticide apporté, représentant entre 3 et 20 % des résidus liés formés après 8 mois d'incubation dans un sol, le pourcentage d'incorporation étant fonction de la biodégradabilité du pesticide et de la présence d'une microflore spécifique adaptée à leur dégradation (Houot *et al.*, 1997). Concernant le 4-chlorophénol dans un sol, Bhandari *et al.* (1996) ont confirmé que la formation rapide de résidus liés est due à des réactions de couplages oxydatifs entre composés phénoliques et ce composé chloré. Ces réactions sont favorisées par une activité biologique importante (voie enzymatique) mais aussi catalysées par voie abiotique (ajout de peroxyde d'hydrogène sur sol

stérile). Le rôle des champignons est principalement indirect via la production massive de phenoloxidasés.

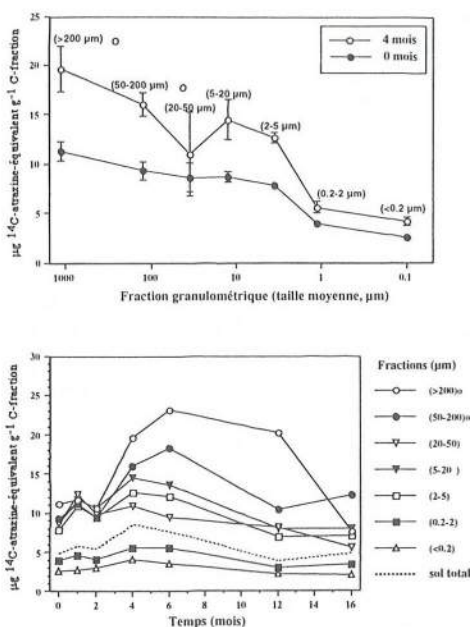


Figure 3.-Localisation de résidus liés d'atrazine dans des fractions granulométriques et leur évolution dans le temps lors d'incubations en plein champ. Les résultats montrent une capacité plus grande de la matière organique non humifiée des fractions grossières à stabiliser des résidus. Ces résidus associés à la matière organique non humifiée sont ceux qui sont le plus sujets à des variations importantes dans le temps (Barriuso et Koskinen, 1996).

La localisation des "résidus liés" dans des fractions spécifiques peut être utilisée pour l'évaluation des risques de dispersion des polluants qui leur sont associés. En effet, il existe un risque de transport particulaire des résidus associés aux fractions minérales les plus fines. Il en est de même pour les résidus associés aux matières organiques solubles (acides fulviques, par exemple). Par ailleurs, on ne connaît pas le devenir des polluants associés à la matière organique non humifiée lors de son humification.

Des informations sur les risques de libération de "résidus liés" ont été obtenues par incubation de fractions isolées après leur introduction dans un sol. Ces incubations permettent d'effectuer une évaluation biologique de la stabilité des "résidus liés" et de mettre en évidence les concordances éventuelles entre les voies de minéralisation des matières organiques de chaque fraction et celles des « résidus liés » des polluants. Le taux de minéralisation des "résidus liés" dépend de la fraction à laquelle ils sont associés. Il augmente progressivement quand la taille de la fraction diminue. Dans cette expérience, les "résidus liés" associés aux fractions contenant de la matière organique non humifiée sont ceux qui présentent le plus faible taux de minéralisation (Barriuso *et al.*, 1994).

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Une approche exclusivement physico-chimique des interactions polluants-MOS n'est pas possible si on veut étudier l'évolution de ces interactions et leurs conséquences sur le comportement des polluants dans les sols. L'intégration des aspects biologiques impliqués tant dans les transformations des polluants que dans celles des MOS oblige à prendre en compte le facteur temps dans ce type d'études. La compréhension des processus élémentaires impliqués dans les interactions polluants organiques-MOS est fondamentale pour expliquer le comportement des polluants et pour donner des pistes d'intervention dans l'orientation raisonnée de leur devenir. Les résultats obtenus ont montré qu'au sein des MOS, on peut distinguer des fractions ou des compartiments en fonction de leur réactivité vis-à-vis des polluants. C'est le cas de la matière organique peu ou non humifiée.

La prise en compte des phénomènes d'origine biologique dans l'étude des interactions entre les polluants organiques et les matières organiques paraît un passage incontournable dans la compréhension du devenir de ces polluants dans le sol. Outre les phénomènes de dégradation biologique, la microflore du sol joue un rôle notable bien que très souvent sous-estimé, dans la rétention et surtout dans la stabilisation des polluants organiques. Sur ce point, l'utilisation et l'identification des marqueurs biomoléculaires des voies microbiennes de stabilisation des pesticides semble une voie de recherche à développer.

La prise en compte des compartiments de matières organiques les plus réactifs passe par l'étude des matières organiques labiles. Un effort de caractérisation doit être fait tant du point de vue conceptuel (modélisation) qu'opérateur (isolement et caractérisation chimique). Ces compartiments sont en étroite relation avec la dynamique de la biomasse microbienne des sols et certaines techniques d'extraction permettent d'isoler des fractions de matière organique quantitativement et qualitativement assimilable à ces compartiments labiles. Labilité et extractibilité semblent être liées ; c'est pourquoi, la caractérisation des interactions entre des matières organiques dissoutes et les micropolluants organiques est un point important à développer.

La caractérisation de la réactivité des constituants organiques vis-à-vis des polluants semble une lacune urgente à combler. Tout d'abord, il est nécessaire de définir la nature des phénomènes (physico-chimiques, chimiques, biologiques) impliqués. Ceci est un préalable pour la localisation des agents (ou des fonctions) responsables de cette réactivité. Cette réactivité est sans doute fonction de la nature des constituants impliqués, mais aussi de leur localisation et de leur dynamique propre.

Références

- Anderson J.P.E., 1984. Herbicide degradation in soil: influence of microbial biomass. *Soil Biol. Biochem.*, 16, 483-489.
- Barriuso E., Schiavon M., Andreux F. et Portal J. M., 1991. Localization of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions. *Chemosphere*, 22, 1131-1140.
- Barriuso E. et Calvet R., 1992. Soil type and herbicides adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 46, 117-128.
- Barriuso E., Koskinen W. et Sorenson B., 1992. Modification of atrazine desorption during field incubation experiments. *Sci. Total Environ.*, 123/124, 333-344.
- Barriuso E., Benoit P. et Bergheaud V., 1994. Role of soil fractions in retention and stabilisation of pesticides in soils. In A. Copin, G. Houins, L. Pussemier et J.F. Salembier (Eds), *Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects*, COST, European Study Service, Rixensart, Belgique, 138-143.
- Barriuso E. et Koskinen W.C., 1996. Incorporation of non-extractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 150-157.
- Barriuso E., Houot S. et Serra-Wittling C., 1997. Influence of compost addition to soil on herbicides behaviour. *Pesticide Sci.*, 49, 65-75.
- Beck A.J., et K.C. Jones. 1996. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, 32, 2345-2358.
- Benoit P., 1994. Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse de Doctorat de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, 209 p.
- Benoit P. et Barriuso E., 1995. Effect of straw composting on the degradation and stabilization of chlorophenols in soil. *Compost Science and Utilisation*, 3, 31-37.
- Benoit P. et Barriuso E., 1996. Fate of ¹⁴C-ring-labeled 2,4-D, 2,4-dichlorophenol and 4-chlorophenol during straw composting. *Biol. Fertil. Soils*, 25, 53-59.
- Benoit P., Barriuso E., Houot S. et Calvet R., 1996. Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Eur. J. Soil Sci.*, 47, 567-578.
- Bhandari A., Novak J. T. et Berry, D. F., 1996. Binding of 4-monochlorophenol to soil. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2305-2311.
- Bolan N.S. et Baskaran S., 1996. Biodegradation of 2,4-D herbicide as affected by its adsorption-desorption behaviour and microbial activity of soils. *Aust. J. Soil. Res.*, 34, 1041-1053.
- Bollag J.M., Myers C.J.M. et Minard R.D., 1992. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *Sci. Total Environ.*, 123/124, 205-217.
- Brusseau M.L., Jessup R.E. et Rao P.S.C., 1991. Non equilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 134-142.
- Capriel P., Beck T., Borchert H., Gronholz J. et Zachmann G., 1995. Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.*, 27, 1453-1458.

- Chung N. et Alexander M., 1998. Differences in sequestration and bioavailability of Organic compounds aged in dissimilar soils. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 855-860.
- Dec J. et Bollag J.M., 1997. Determination of covalent and non covalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil. *Soil Sci.*, 162, 858-874.
- Hatcher P.G., Bortiatynski J.M., Minard R.D., Dec J., et Bollag J.M., 1993. Use of high-resolution ^{13}C NMR to examine the enzymatic covalent binding of ^{13}C -labeled 2,4-dichlorophenol to humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2098-2103.
- Hatzinger P.B. et Alexander M., 1995. Effects of aging of chemicals in soils on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 537-545.
- Houot S., Benoit P., Charnay M.P. et Barriuso E., 1997. Experimental techniques to study the fate of organic pollutants in soils in relation to their interactions with soil organic constituents. *Analisis*, 25, 41-45.
- Knaebel D.B., Federle T.W., McAvoy D.C. et Vestal J.R., 1996. Microbial mineralization of organic compounds in an acidic agricultural soil: effects of preadsorption to various soil constituents. *Env. Toxicol. Chem.*, 15, 1865-1875.
- Nam K. et Alexander M., 1998. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 71-74.
- Ogram A.V., Jessup R.E., Ou L.T. et Rao P.S.C., 1985. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-Dichlorophenoxy) acetic acid in soils. *Appl. Environ. Microbiol.*, 49, 582-587.
- Pignatello J.J. et Xing B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1-11.
- Scheunert I., 1992. Transformation and degradation of pesticides in soil. p. 23-75. *In* W. Ebing (ed) *Chemistry of Plant Protection Vol. 8, Terrestrial Behaviour of Pesticides*. Springer-Verlag, Berlin.
- Senesi N., 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environ.*, 123/124, 63-76.
- Steinberg S.M., Pignatello J.J. et Shawhney B.L., 1987. Persistence of 1,2-dibromoethane in soils-entrapment in intraparticle micropores. *Environ. Sci. Technol.* 21, 1201-1208.
- Soulas G., Chausod R. et Verguet A., 1984. Chloroform fumigation technique as a mean of determining the size of specialized soil microbial populations; application to pesticide-degrading microorganisms. *Soil Biol. Biochem.*, 16, 497-501.
- Vance E.D., Brookes P.C. et Jenkinson D.S., 1987. An extraction method for measuring microbial biomass C. *Soil Biol. Biochem.*, 19, 703-707.

APPROCHE EXPERIMENTALE ET PAR MODELISATION DE LA COMPLEXATION DU CUIVRE PAR LES MATIERES ORGANIQUES NATURELLES

Rayna Charlatchka et Philippe Cifroy, EDF DER, Département Environnement,
6 quai Watier, 78401 Chatou cedex,
rayna.charlatchka@edf.fr

Résumé

La mobilité et la biodisponibilité d'un micro polluant métallique dans le milieu aquatique dépendent fortement de sa spéciation. Cette spéciation peut être approchée par des méthodes expérimentales ou mathématiques. Les modèles thermodynamiques permettant de calculer la répartition d'un micro polluant métallique entre ces diverses formes reposent sur la connaissance des constantes conditionnelles de stabilité des complexes formés avec les divers ligands présents dans le milieu et susceptibles de le complexer. Les ligands organiques naturels jouent un rôle important vis-à-vis du comportement du cuivre. Cette étude a été engagée pour alimenter la base des données du modèle MINTEQA2 avec les constantes de complexation du cuivre par les matières organiques naturelles, afin d'établir sa spéciation chimique par le calcul. Un effort particulier est porté sur les interactions Cu - ligands organiques naturels isolés de la Loire. Deux techniques expérimentales, ultrafiltration et résines XAD, ont été utilisées pour l'isolement des matières organiques naturelles. Une méthode expérimentale, la dialyse, a été testée puis utilisée pour la détermination des constantes de complexation conditionnelles. Quelques exemples de spéciation calculée avec MINTEQA2 sont présentés.

1. Introduction

A priori, un micropolluant métallique ou radioactif, présent dans un milieu aquatique, peut se répartir entre diverses formes physico-chimiques qui conditionnent son comportement dans le milieu aquatique. Cette distribution des métaux, usuellement appelée spéciation, détermine en particulier :

- le transport du métal dans la rivière ou vers les eaux souterraines,
- la toxicité des métaux vis à vis du biotope.

La spéciation biogéochimique d'un micropolluant influençant sa mobilité, sa biodisponibilité et son écotoxicité potentielle dans le milieu aquatique, des travaux ont été engagés afin de fournir des bases expérimentales ou mathématiques permettant sa détermination. L'objet de cette étude est de tester diverses procédures mathématiques (MINTEQA2) et expérimentales (dialyse, résines XAD) permettant d'établir cette répartition. Un effort particulier est porté aux interactions métal - ligands organiques naturels.

2. Diversité des matières organiques dans les milieux aquatiques

Les notions de carbone organique total (COT) et de carbone organique dissous (COD) constituent, en règle générale, les principaux paramètres analytiques retenus pour caractériser la matrice organique des eaux naturelles. Le COD, comme l'indique sa définition, englobe sous une même étiquette l'ensemble de la matière organique dissoute présente dans les eaux. Ce paramètre ne décrit que globalement la matière organique des eaux naturelles, qui, en fait, est constituée d'une grande diversité de composés. Ainsi, seule une faible fraction du COD des eaux naturelles (environ 20%) est représentée par des composés simples (sucres, acides aminés, acides carboxyliques, hydrocarbures) identifiables et analysables par des techniques spécifiques de type chromatographiques (Thurman, 1985). L'autre partie du COD est constituée par les substances humiques, qui incluent dans leur structure des sites aliphatiques et aromatiques. La partie aliphatique est majoritaire, mais reste toujours très mal caractérisée. Elle engloberait des composés comme des protéines, des acides aminés, des sucres (Thurman, 1985). Les sites aromatiques peuvent représenter jusqu'à 30% du COT. Ils sont représentés par des noyaux aromatiques simples et des structures polycycliques. C'est le caractère aromatique des matières humiques qui est reconnu comme étant responsable de la forte réactivité de ces composés vis-à-vis des métaux.

Les substances humiques sont divisées arbitrairement en deux entités : les acides humiques (AH) qui précipitent en milieu acide et qui représentent environ 15% de COT et les acides fulviques, solubles à pH acide et qui représentent environ 85 % de COT (Vaughan *et al*, 1993 ; Pouravuori et Pihlaji, 1991 ; Thurman, 1985 ; Malcolm, 1985). Du fait de leur grande solubilité dans l'eau, les acides fulviques s'avèrent les ligands complexants les plus importants pour les métaux. Ils jouent un rôle très important pour la spéciation, la mobilité et la biodisponibilité des cations métalliques dans les systèmes aquatiques (Buffle, 1988 ; Thurman et Malcolm, 1981).

3. Variabilité des constantes de complexation : exemple du cuivre

La grande diversité des composés organiques dissous génère une forte disparité des constantes d'équilibre entre les milieux et les saisons étudiés. Dans le tableau 1 sont recensées les valeurs déterminées sous diverses conditions. On note que les valeurs répertoriées s'étalent sur une très large gamme, de 10^4 à 10^{15} l.mol^{-1} environ, la majorité des données se situant entre 10^5 et 10^9 l.mol^{-1} . La valeur applicable à un site particulier doit être connue de manière plus précise pour aboutir à un calcul de spéciation satisfaisant.

4. Développement de méthodes expérimentales

La détermination des constantes de complexation de métaux traces avec une matière organique naturelle implique la mise en œuvre de 2 étapes expérimentales complémentaires.

- l'extraction de matière organique naturelle

Cette étape a pour but l'obtention d'un concentrat de matière organique naturelle, utilisable pour des expériences de laboratoire ultérieures. Elle pose de nombreux problèmes méthodologiques : volumes d'eau à traiter importants, risques de contamination par des composés orga-

niques externes (matériaux du système d'extraction ou de stockage, ...), modification des caractéristiques structurales de la matière organique au cours de l'extraction.

Référence bibliographique	Milieu étudié	Méthode	Conditions expérimentales		log K
			pH	Force ionique	
Ernst <i>et al.</i> , 1975	AH	Polarographie	6,8		$\log K_1 K_2 = 7,8$
Bresnahan <i>et al.</i> , 1978	AF (sol)	Electrodes spécifiques	6	0,1	$\log K_1 = 6$
Mantoura <i>et al.</i> , 1978	AF (aquatique)				$\log K_2 = 4,08$
	AH (rivière)	Chromatographie sur gel	8	0,02	9,48
Van den Berg et Kramer, 1979	Eau de lac	Voltamétrie à redissolution anodique	6,5		4,5 - 5,7
	AF	Echange ionique	7,6	0,01	7,8
	AH	Echange ionique	6	0,1	7
	Eau de mer	Polarographie	8,2	0,01	7,46
	AH	Dialyse	6,8	0,01	5,1 - 6,2
	AF	Chromatographie sur gel	8	0,01	$\log K_1 = 8,80$
	AF	Chromatographie sur gel	8	0,01	8,51
	Lac Huron	Titrages / échange ionique MnO_2	8,3		9,2
	Lac Whitewater		8		8,6
	Rivière Onaping		7,8		8,6
	Lac Windy		6,6		7,2
	Lac Ontario		8,4		9,5
	Lac Dickie		7,6		7,7
	Eau de mer	Polarographie	8,7	0,7	7,46
Shuman et Cromer, 1979	AF (lac)	Titrages voltamétriques	7		5,67
	AH (North coastal lake)		7		5,98
Srna <i>et al.</i> , 1980	Californie Sud	Titrages voltamétriques			7,8 - 8,6
Hart, 1981	AF	Ampérométrie	7		5,7
	AF	Electrodes sélectives	6	0,1	3,8
Coale et Bruland, 1988	Pacifique Nord Est	Titrages voltamétriques			8,5
Kramer et Duinker, 1984	Mer de Nord	- // -			7,3 - 8,4
Castebon <i>et al.</i> , 1986	AF (boues anaérobies)	Dialyse			5,9
		Polarographie			6,7 - 7,9
		Electrodes spécifiques			5,9
Seritt et Lester, 1984	AF (boues anaérobies)	Electrodes spécifiques	6,5	0,01	$\log K_1 = 6,5$,
			6,5	0,01	$\log K_2 = 5,1$
		Dialyse			$\log K_1 = 6,3$,
					${}^2\log K_2 = 4,9$
Plavsic <i>et al.</i> , 1982	Mer Adriatique	Voltamétrie			7,5
Kramer et Duinker, 1984	Estuaire Scheldt	Titrages voltamétriques			7,2 - 7,7
Buckley et Van den Berg, 1986	Atlantique Nord	Titrages			8,3
		Echange ionique			10
Kramer, 1986	Atlantique Nord	Titrages voltamétriques			7,8 - 8,6
Florence, 1986	Lac Ontario	- // -			8,6
Robinson et Brown, 1991	Ile de Vancouver	Voltamétrie			6,6 - 7,8

Tableau 1 - Constantes de complexation du cuivre par les matières organiques naturelles

Référence bibliographique	Milieu étudié	Méthode	Conditions expérimentales		log K
			pH	Force ionique	
Skrabal, 1992	Baie de Delaware	Titrages voltamétriques			7,6 - 8,2
Skrabal et Allen, 1993	Baie de Narragansett	- // -			7,3
Skrabal et Allen, 1993	Port de New York	- // -			6,8 - 8,4
Weerasoonya <i>et al</i> , 1993	AH (sédiments rivière)	- // -			log K ₁ = 8,98, log K ₂ = 6,38 log K ₃ = 3,75
Allen et Hansen, 1996	Effluent	- // -	6,5		5,73
			7,0		6,21
			7,5		6,26
			8,0		7,06
			8,5		6,78
Xue <i>et al</i> , 1996	Lac	Polarographie			13,9 < log K ₁ < 15,1
	Rivière				11,6 < log K ₂ < 12,8
					13,3 < log K ₁ < 14,8 11,6 < log K ₂ < 13,1

Tableau 1 (suite)- Constantes de complexation du cuivre par les matières organiques naturelles

- la mise en œuvre de méthodes analytiques permettant de distinguer les formes métalliques libres d'une part, et complexées par la matière organique d'autre part

Cette étape, réalisée en conditions contrôlées (pH, force ionique, ...) et utilisant les concentrats préalablement extraits du milieu naturel, a pour but de déterminer le rapport entre métaux libres et complexés, et d'en déduire ainsi les valeurs des constantes d'équilibre. Elle implique de ce fait le développement de techniques séparatives ou spécifiques.

Les paragraphes suivants ont pour objet la description des méthodes expérimentales disponibles. Une synthèse bibliographique a par ailleurs abouti à la sélection de plusieurs techniques, ayant fait l'objet de tests préliminaires.

4.1 Concentration de la matière organique naturelle

Les faibles teneurs en carbone organique des eaux de surface (de l'ordre de quelques mg/l à quelques dizaines de mg/l) ne permettent généralement pas d'effectuer des analyses chimiques sur des composés organiques dissous à partir d'un simple prélèvement d'eau. Il est préalablement nécessaire d'isoler et de concentrer la matière organique présente dans le milieu. L'extraction peut être réalisée selon différentes techniques (Aiken *et al*, 1979 ; 1992) : lyophilisation, évaporation sous vide, congélation, ultrafiltration, osmose inverse, extraction par solvant, adsorption sur alumine, nylon et carbone, adsorption sur résine non-ionique XAD, adsorption sur résine échangeuse d'ion DEAE, Duolite A-7.

Les techniques d'isolation *stricto sensu* peuvent donc être regroupées en 2 catégories majeures :

- l'ultrafiltration

Cette technique provoque la séparation des composés organiques selon un critère de taille : les composés dont la taille est supérieure à une certaine limite (généralement, 1 kDa) sont retenus

et concentrés par une membrane filtrante ; au contraire, les composés de faible taille, dont les sels inorganiques, sont éliminés par passage au travers de la membrane.

- la fixation sur résines

Les composés sont séparés selon leur affinité avec les solides constituant la résine. Plusieurs matériaux, éventuellement exploités en série, peuvent être employés. Plusieurs publications tendent à montrer que l'emploi des résines dites XAD permet d'aboutir à de bons rendements d'extraction.

La revue bibliographique synthétisée ci-dessus nous a amené à sélectionner deux techniques d'extraction, l'ultrafiltration tangentielle et l'extraction par résines XAD, qui ont fait l'objet d'une mise au point préliminaire.

Système d'extraction par résines XAD

La méthode d'extraction de la matière organique des eaux de surface développée en 1981 par Thurman et Malcolm, aujourd'hui reconnue par de nombreux chercheurs de pays différents, conduit à distinguer deux grandes classes de composés organiques, les substances humiques ou hydrophobes (acides humiques et acides fulviques), fraction retenue sur résine de type XAD-8 à pH acide et les substances hydrophiles qui constituent la fraction non retenue dans les mêmes conditions expérimentales.

Ultrafiltration tangentielle

Le fractionnement par ultrafiltration tangentielle, permettant de séparer les composés selon leur taille, est une technique désormais largement diffusée (Allen, 1993 ; Buffle *et al*, 1978 ; Faure *et al*, 1975 ; Gjessing, 1973 ; 1971 ; Hoffman *et al*, 1981 ; Steinberg, 1977 ; Stabel 1977 ; Wilander, 1972). Le principe d'ultrafiltration tangentielle présente a priori les avantages et les limites suivants :

- traitement de l'eau sans modification de ses caractéristiques physico-chimiques majeures (par comparaison aux systèmes de résines XAD fonctionnant à pH 2) ;
- contact limité entre la membrane et l'échantillon, limitant les risques d'adsorption (par comparaison à la filtration frontale) ;
- possibilité de traiter d'importants volumes d'eau (de l'ordre de quelques centaines de litres) ;

mais aussi quelques limites importantes :

- modifications possibles de la nature et de la structure des composés au cours de leur concentration (Stumm et Morgan, 1981) ;
- influence de la nature de la membrane et des conditions opératoires sur les rendements d'extraction et problèmes possibles de contamination ;
- perte des composés organiques dissous de faible taille (inférieure à 1kDa).

Les seuils de coupure s'échelonnent généralement, selon le type de membrane, de 1 à 100 kDa (le Dalton étant une unité de masse moléculaire correspondant à des g/moles).

4.2 Détermination des constantes d'équilibre en conditions contrôlées

Les principales méthodes disponibles pour étudier les complexes dissous sont rassemblées dans le tableau 2. Nous pouvons constater que la plupart des ces techniques (en particulier les

4 premières) ont été mises au point pour effectuer des études de chimie physique ou de chimie minérale sur la formation des complexes en solution pure, avec des complexants connus. Or, l'étude des complexes avec les acides fulviques soulève toute une série des problèmes qui sont souvent mal résolus par les différentes techniques.

Méthode	Paramètres déterminés	Concentrations utilisées		Risques d'erreurs		Hypothèses interprétations	Nombre de métaux
		Métal (mol l ⁻¹)	AF/AH (g l ⁻¹)	Réactions secondaires	Interférences		
Spectro-photométrie	v, K	10 ⁻⁴	100	-	+/-	C	+
pH-métrie	K	10 ⁻³	1000	+	+	C, E	+
Conductimétrie	v	10 ⁻³	1000	+	+	-	+
Echange d'ions	v, K, A	10 ⁻⁴ - 10 ⁻³	200-400	+	+/-	C	+
Extraction	v, K	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁵	1-10	+	+/-	E	+
Dialyse	v, K	10 ⁻⁵ - 10 ⁻³	10-1000	+	-	E	+
Electrodes sélectives	v, K, M	10 ⁻⁶	1-10	+/-	-	-	+/-
Voltamétrie	v, K, M, A	10 ⁻⁸	1-10	-	-	-	+/-

+ = important ; +/- = moyennement important ; - = faible ou nul ; C = hypothèse sur la composition du complexe ; E = nécessité de connaître une ou plusieurs valeurs de constantes d'équilibre secondaires ; v = nombre d'ions métalliques fixés par la molécule complexante ; M = masse moléculaire moyenne des molécules complexantes ; K = constantes d'équilibre de complexation ; A = paramètres liés aux propriétés d'adsorption des acides fulviques

Tableau 2. Tableau comparatif des avantages et inconvénients des différentes méthodes de mesure de complexation par les acides fulviques et humiques (d'après Buffle, 1977)

4.3 Mise au point d'une méthode expérimentale - la dialyse

Principe

Le principe de la dialyse est de séparer une solution en deux compartiments par une membrane semi-perméable de porosité préalablement choisie. Les complexes organiques, de poids moléculaire élevé restent dans le compartiment où ils ont été introduits tandis que les concentrations en cations métalliques libres s'équilibrent entre les deux compartiments. On a ainsi accès, de chaque côté de la membrane, aux concentrations en métal total et en métal libre.

Technique et analyses

La procédure de la dialyse consiste en une immersion d'un tube à dialyse (Spectra/Por 6 avec un seuil de coupure de 1000 Da, Spectrum Industries, Los Angeles, CA) contenant 20 ml de KNO₃ 0,01 M (diffusé, C₂) dans 400 ml d'une solution contenant la substance humique - matière organique naturelle (rétentat, C₁) (schéma 1). Après l'ajout du métal étudié (Cu en occurrence) à partir d'une solution standard Merck à 1000 mg/l, les deux compartiments C₁ et C₂ sont ajustés au même pH par des ajouts de HNO₃ 0.1 M ou KOH 0.1 M. La dialyse est effectuée à 20°C avec une agitation constante pour une période d'équilibre fixée à 48 heures. Après cette période 2 séries d'aliqotes sont prélevées dans le rétentat et dans le diffusé. Les premières sont acidifiées à pH voisin de 2 par ajout de 5 µl HNO₃ 16 M pour le dosage des concentrations métalliques en SAA (Spectra 800 Perkin Elmer). Les deuxièmes aliqotes sont stabilisées avec Na₃N 2% pour le dosage de COT (analyseur de carbone Dormanh DC 180).

Durant cette expérimentation le métal mesuré dans la solution interne (diffusat) est considéré libre et celui mesuré dans la solution externe (rétentat) comme la somme du métal complexé et du libre (total). Du fait que le rapport rétentat / diffusat étant 400 / 20, le volume de rétentat est considéré comme le volume total. Cette technique analytique est utilisée pour mesurer la capacité complexante de deux types de substances humiques isolées (XAD-8 et XAD-4) des eaux de rivière (Loire) vis-à-vis de cuivre.

Théorie et définitions

On considère 2 fractions de l'acide fulvique (schéma 1) : AF1: fraction ne pouvant pas traverser la membrane de dialyse (par exemple, composés > 1000 Da) et AF2: fraction pouvant traverser la membrane de dialyse.

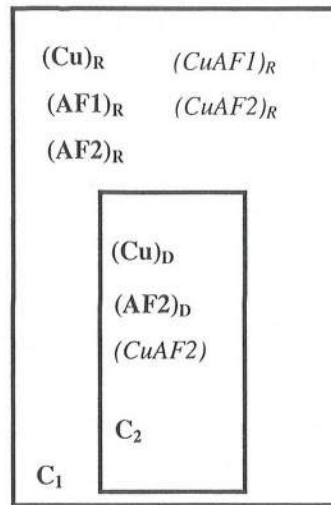


Schéma 1. Représentation schématique de l'expérience

(Cu): cuivre libre

(CuAF1): cuivre complexé par AF1

(CuAF2): cuivre complexé par AF2

R: compartiment rétentat

D: compartiment diffusat

Par définition :

$$(CuAF2)_R = (CuAF2)_D = (CuAF2)$$

$$(Cu)_R = (Cu)_D = (Cu) \text{ (vérifié par un blanc)}$$

$$(AF2)_R = (AF2)_D = (AF2)$$

Bilans sur les 2 compartiments:

$$(Cu_{tot})_R = (Cu) + (CuAF1)_R + (CuAF2) \text{ et } (Cu_{tot})_D = (Cu) + (CuAF2)$$

$$\text{donc } (CuAF1)_R = (Cu_{tot})_R - (Cu_{tot})_D$$

$$COT_R = (AF1)_R + (AF2) + (CuAF1)_R + (CuAF2) \text{ et } COT_D = (AF2) + (CuAF2)$$

Hypothèses

Les hypothèses prises lors de cette étude expérimentale sont :

$$(AF2) \gg (CuAF2) \text{ et } (AF1)_R \gg (CuAF1)_R$$

soit

$$COT_R = (AF1)_R + (AF2) \text{ et } COT_D = (AF2)$$

d'où

$$\boxed{(AF2) = COT_D} \text{ et } \boxed{(AF1)_R = COT_R - COT_D}$$

Constantes de complexation

Les constantes de complexation concernant les deux compartiments seront alors déduites :

$$K_{AF1} = \frac{(CuAF1)_R}{(Cu)(AF1)_R} \text{ et } K_{AF2} = \frac{(CuAF2)}{(Cu)(AF2)}$$

soit,

$$\boxed{K_{AF1} = \frac{(Cu_{tot})_R - (Cu_{tot})_D}{(Cu)(COT_R - COT_D)}} \text{ et } \boxed{K_{AF2} = \frac{(Cu_{tot})_D - (Cu)}{(Cu)COT_D}}$$

Méthode expérimentale

On procède à 2 expériences avec 2 concentrations initiales en COT différentes. A l'équilibre, on mesure:

- pour la 1^{ère} expérience: $(Cu_{tot})_{R,1}$, $(Cu_{tot})_{D,1}$, $COT_{R,1}$, $COT_{D,1}$
- pour la 2^{ème} expérience: $(Cu_{tot})_{R,2}$, $(Cu_{tot})_{D,2}$, $COT_{R,2}$, $COT_{D,2}$

On peut donc écrire:

$$(1) \quad K_{AF1} = \frac{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}}{(Cu)_1(COT_{R,1} - COT_{D,1})}$$

$$(2) \quad K_{AF2} = \frac{(Cu_{tot})_{D,1} - (Cu)_1}{(Cu)_1 COT_{D,1}}$$

$$(3) \quad K_{AF1} = \frac{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}}{(Cu)_2(COT_{R,2} - COT_{D,2})}$$

$$(4) \quad K_{AF2} = \frac{(Cu_{tot})_{D,2} - (Cu)_2}{(Cu)_2 COT_{D,2}}$$

On en déduit, par égalité de (1) et (3) :

$$\frac{(Cu)_2}{(Cu)_1} = \frac{(COT_{R,1} - COT_{D,1})}{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}} \cdot \frac{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}}{(COT_{R,2} - COT_{D,2})}$$

d'où, par égalité de (2) et (4) :

$$\frac{(Cu_{tot})_{D,1} - (Cu)_1}{(Cu)_1 COT_{D,1}} = \frac{(Cu_{tot})_{D,2}}{COT_{D,2}} \left[\frac{(COT_{R,1} - COT_{D,1})}{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}} \cdot \frac{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}}{(COT_{R,2} - COT_{D,2})} \right]^{-1} \cdot \frac{1}{(Cu)_1} - \frac{1}{COT_{D,2}}$$

soit,

$$\frac{(Cu_{tot})_{D,1}}{TOC_{D,1}} - \frac{(Cu)_1}{COT_{D,1}} = \frac{(Cu_{tot})_{D,2}}{COT_{D,2}} \left[\frac{(COT_{R,1} - COT_{D,1})}{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}} \cdot \frac{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}}{(COT_{R,2} - COT_{D,2})} \right]^{-1} - \frac{(Cu)_1}{COT_{D,2}}$$

d'où

$$(Cu)_1 \left[\frac{1}{COT_{D,2}} - \frac{1}{COT_{D,1}} \right] = \frac{(Cu_{tot})_{D,2}}{COT_{D,2}} \left[\frac{(COT_{R,1} - COT_{D,1})}{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}} \cdot \frac{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}}{(COT_{R,2} - COT_{D,2})} \right]^{-1} - \frac{(Cu_{tot})_{D,1}}{COT_{D,1}}$$

$$(Cu)_1 = \frac{(Cu_{tot})_{D,2}}{TOC_{D,2}} \left[\frac{(COT_{R,1} - COT_{D,1})}{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}} \cdot \frac{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}}{(COT_{R,2} - COT_{D,2})} \right]^{-1} - \frac{(Cu_{tot})_{D,1}}{COT_{D,1}} \left[\frac{1}{COT_{D,2}} - \frac{1}{COT_{D,1}} \right]^{-1}$$

$$\text{soit, } (Cu)_1 = \frac{(Cu_{tot})_{D,2}}{COT_{D,2}} \left[\frac{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}}{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}} \cdot \frac{(COT_{R,2} - COT_{D,2})}{(COT_{R,1} - COT_{D,1})} \right] - \frac{(Cu_{tot})_{D,1}}{COT_{D,1}} \left[\frac{1}{\frac{1}{COT_{D,2}} - \frac{1}{COT_{D,1}}} \right]$$

Soit en posant :

$$COT_{D,2} = \alpha COT_{D,1}$$

$$COT_{R,2} = \alpha COT_{R,1}$$

$$(Cu)_1 = \frac{(Cu_{tot})_{D,2}}{\alpha TOC_{D,1}} \left[\frac{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}}{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}} \cdot \frac{\alpha(COT_{R,1} - COT_{D,1})}{(COT_{R,1} - COT_{D,1})} \right] - \frac{(Cu_{tot})_{D,1}}{COT_{D,1}} \left[\frac{1}{\frac{1}{\alpha COT_{D,1}} - \frac{1}{COT_{D,1}}} \right]$$

$$(Cu)_1 = \frac{1}{COT_{D,1}} \left[(Cu_{tot})_{D,2} \cdot \frac{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}}{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}} \right] - \frac{(Cu_{tot})_{D,1}}{COT_{D,1}} \left[\frac{1}{\frac{1}{COT_{D,1}} \left[\frac{1}{\alpha} - 1 \right]} \right]$$

$$(Cu)_1 = \left[(Cu_{tot})_{D,1} - (Cu_{tot})_{D,2} \cdot \frac{(Cu_{tot})_{R,1} - (Cu_{tot})_{D,1}}{(Cu_{tot})_{R,2} - (Cu_{tot})_{D,2}} \right] \cdot \frac{\alpha}{\alpha - 1}$$

d'où ,

$$K_{AF1} = \frac{(CuAF_1)_R + (CuAF_2)_R}{(Cu_{tot})_R (AF_1 + AF_2)_R} = \frac{(CuAF)_R}{(Cu)(AF)_R} \cdot \frac{(AF_{R,1})}{(AF_{R,1} + AF_{R,2})} + \frac{(CuAF_2)_R}{(Cu)(AF_2)_R} \cdot \frac{(AF_2)}{(AF_1 + AF_2)}$$

soit pour la **constante globale**

$$K_{glob} = K_{AF1} \frac{COT_{R,1} - COT_{D,1}}{COT_{R,1}} + K_{AF2} \frac{COT_{D,1}}{COT_{R,1}}$$

5. Résultats et discussions : exemples de spéciation du cuivre calculée pour la Loire

Cette étude est consacrée aux matières organiques naturelles isolées par absorption sur résines XAD (échantillons XAD-8 et XAD-4) et par l'ultrafiltration tangentielle (échantillon UFT). L'étude expérimentale a été menée en présence de 200 µg/l de Cu⁺⁺ à pH 7 et à pH 8 en ce qui concerne les échantillons XAD-8 et XAD-4 et seulement à pH 7 concernant l'échantillon UFT. La force ionique a été fixée à 0,01 M à l'aide de KNO₃. Les constantes conditionnelles de complexation ont été déterminées selon la technique analytique de dialyse et ont été calculées selon le traitement mathématique décrit plus haut.

Les tableaux 3 et 4 rassemblent les constantes concernant les deux compartiments C₁ et C₂ ainsi que les constantes globales calculées selon les formules 1, 2 et 5 (voir théorie) pour les matières organiques isolées par absorption sur résines XAD, déterminées à pH 7 et 8 et par ultrafiltration tangentielle (à pH 7) respectivement.

Echant.	pH	(Cu _{tot}) _{R,1}	(Cu _{tot}) _{D,2}	COT _{R,1}	COT _{D,1}	(Cu) ₁	K _{AF1}	K _{AF2}	K _{glob}
XAD-8	7	2.91 10 ⁻⁰⁶	2.85 10 ⁻⁰⁷	4.32 10 ⁻⁰⁴	1.37 10 ⁻⁰⁴	1.39 10 ⁻⁰⁷	4.81	3.88	4.67
		2.98 10 ⁻⁰⁶	1.92 10 ⁻⁰⁷	1.73 10 ⁻⁰³	6.05 10 ⁻⁰⁴				
XAD-8	8	3.99 10 ⁻⁰⁶	3.66 10 ⁻⁰⁷	5.10 10 ⁻⁰⁴	2.29 10 ⁻⁰⁴	1.17 10 ⁻⁰⁷	5.05	3.97	4.82
		3.53 10 ⁻⁰⁶	2.42 10 ⁻⁰⁷	1.81 10 ⁻⁰³	6.96 10 ⁻⁰⁴				
XAD-4	7	3.97 10 ⁻⁰⁶	8.44 10 ⁻⁰⁷	5.14 10 ⁻⁰⁴	2.48 10 ⁻⁰⁴	2.26 10 ⁻⁰⁸	5.68	5.13	5.50
		3.58 10 ⁻⁰⁶	7.47 10 ⁻⁰⁷	1.72 10 ⁻⁰³	7.26 10 ⁻⁰⁴				
XAD-4	8	4.05 10 ⁻⁰⁶	7.54 10 ⁻⁰⁷	5.43 10 ⁻⁰⁴	2.72 10 ⁻⁰⁴	5.82 10 ⁻⁰⁸	5.33	4.64	5.11
		3.87 10 ⁻⁰⁶	6.87 10 ⁻⁰⁷	2.19 10 ⁻⁰³	8.37 10 ⁻⁰⁴				

Tableau 3 Matières organiques isolées par absorption sur résines XAD. Tableau récapitulatif des constantes globales de complexation à l'issue de l'expérience de dialyse (selon les formules 1, 2 et 5).

Les concentrations sont exprimées en mole/l et les constantes en log.

Echant.	pH	(Cu _{tot}) _{R,1}	(Cu _{tot}) _{D,2}	COT _{R,1}	COT _{D,1}	(Cu) ₁	K _{AF1}	K _{AF2}	K _{glob}
F>100 kDa	7	4.66 10 ⁻⁰⁶	2.28 10 ⁻⁰⁶	8.83 10 ⁻⁰⁴	4.73 10 ⁻⁰⁴	7.46 10 ⁻⁰⁸	4.90	4.80	4.85
		3.85 10 ⁻⁰⁶	1.84 10 ⁻⁰⁶	1.94 10 ⁻⁰³	6.05 10 ⁻⁰⁴				
1<F<100 kDa	7	4.60 10 ⁻⁰⁶	3.3 10 ⁻⁰⁶	7.47 10 ⁻⁰⁴	6.42 10 ⁻⁰⁴	1.33 10 ⁻⁰⁶	3.99	3.36	3.53
		3.41 10 ⁻⁰⁶	2.08 10 ⁻⁰⁶	2.34 10 ⁻⁰³	1.86 10 ⁻⁰³				

Tableau 4. Matières organiques retenues dans les différentes fractions isolées par ultrafiltration tangentielle. Tableau récapitulatif des constantes globales de complexation à l'issue de l'expérience de dialyse (selon les formules 1, 2 et 5).

Les concentrations sont exprimées en mole/l et les constantes en log.

Le tableau 5 rassemble la composition chimique de l'eau de la Loire utilisée pour calculer la spéciation du cuivre en appliquant les constantes conditionnelles de complexation déterminées préalablement et en utilisant le logiciel MINTEQA2 de résolution d'équilibres multiples.

pH		8,3	
Anions (mg l ⁻¹)		Cations (mg l ⁻¹)	
Cl ⁻	18,5	Ca	24,1
SO ₄ ⁼	18,6	Mg	4,32
NO ₃ ⁻	10,5	K	3,75
HCO ₃ ⁻	102	Fe	0,251
		Mn	0,037
Métaux traces (mg l ⁻¹) : Cu 0,055			

Tableau 5 . Composition chimique de l'eau de la Loire utilisée lors des calculs de spéciation

5.1 Fractions isolées par absorption sur résines XAD

Les figures 1 et 2 concernent les matières organiques isolées de la Loire par les résines XAD-8. Ce sont des composés hydrophobes qui peuvent représenter jusqu'à 60 % du COT des eaux. Ces figures présentent la spéciation du cuivre calculée avec les constantes conditionnelles de complexation déterminées à pH 7 et 8 (tableau 9).

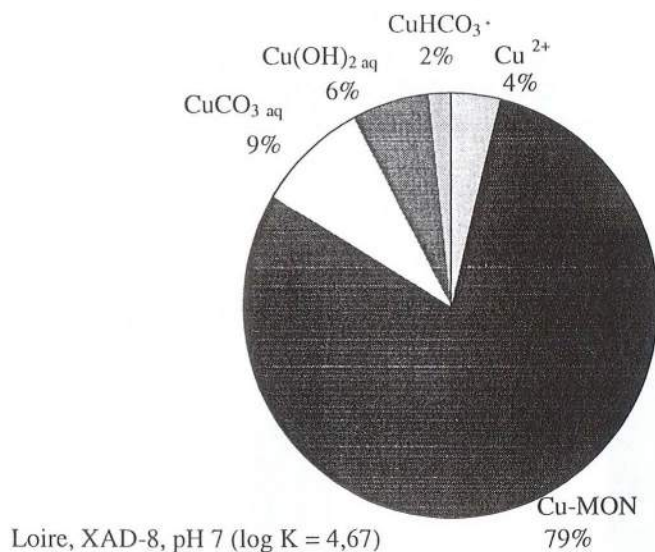


Figure 1 - Spéciation du cuivre dans les eaux de la Loire à pH 7 avec la constante déterminée au même pH (log K = 4,67) (MON = matière organique hydrophobe naturelle isolée par les résines XAD-8)

La figure 3 compare la répartition du cuivre entre les différentes espèces à pH 7 et 8. On constate qu'à pH 8 le cuivre existe majoritairement sous forme de Cu(OH)₂aq alors qu'à pH 7 le ligand complexant prépondérant s'avère être la matière organique naturelle (MON) (environ 80% de la concentration totale en cuivre). Le pourcentage du cuivre complexé par la MON n'est que de l'ordre de 20% à pH 8. Le pH de la Loire étant en général supérieur à 8, le facteur pH est considéré comme le facteur majeur qui conditionne la spéciation du cuivre aux pH na-

turels. Par contre, pour des milieux neutres (pH de l'ordre de 7) la MON conditionne la complexation du cuivre dissous.

Loire, XAD-8, pH 8 (log K = 4,82)

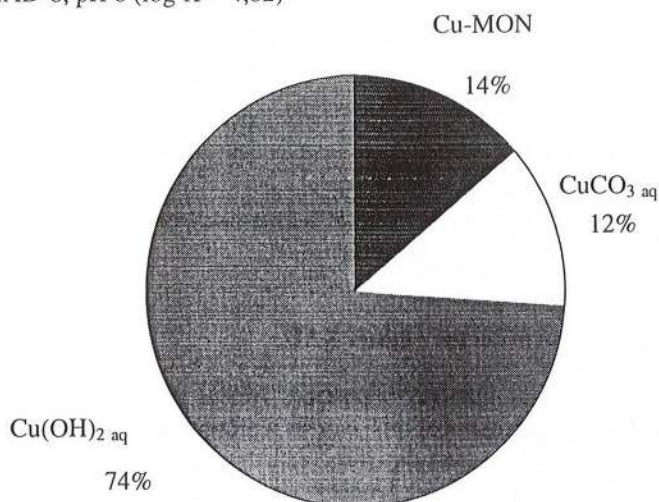


Figure 2 - Spéciation du cuivre dans les eaux de la Loire à pH 8 avec la constante déterminée au même pH (log K = 4,82) (MON = matière organique hydrophobe naturelle isolée par les résines XAD-8)

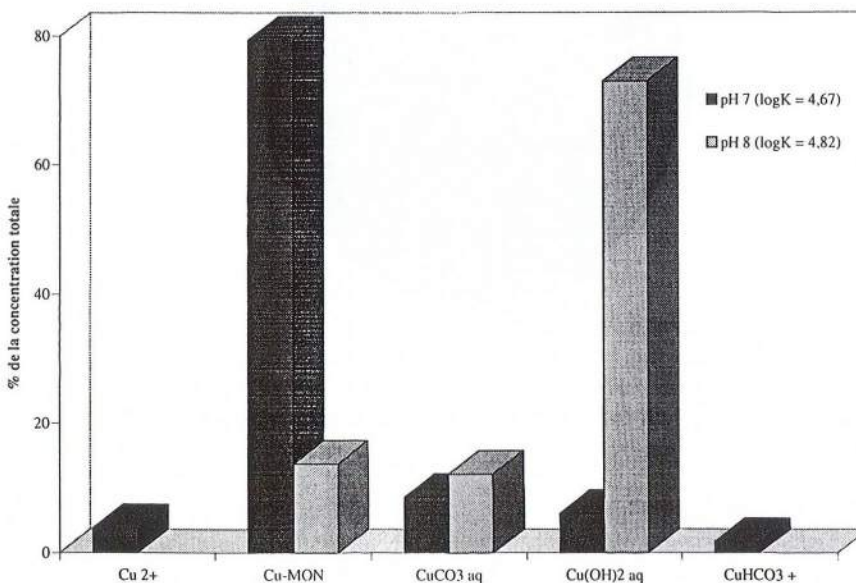


Figure 3 - Comparaison de la spéciation du cuivre dans les eaux de la Loire à pH 7 et 8 avec les constantes déterminées à ces deux pH avec la MON hydrophobe prélevée par la résine XAD-8

La figure 4 présente l'évolution de la spéciation calculée du cuivre en fonction du pH. On constate la variation de la répartition entre les différentes espèces carbonatées, hydrolysées, complexées par la MON ou libres.

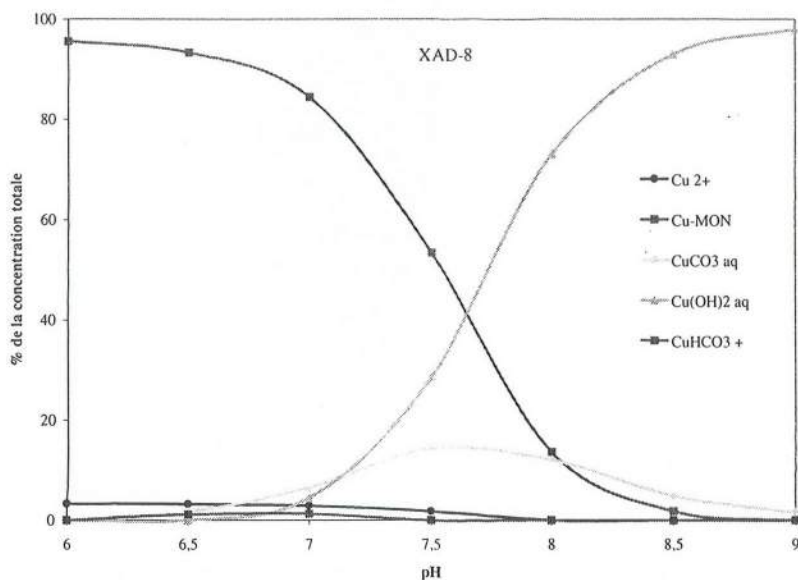


Figure 4 - Evolution de la spéciation calculée du cuivre en fonction du pH dans les eaux de la Loire avec les constantes déterminées avec la MON hydrophobe prélevée par la résine XAD-8

Les figures 5 et 6 concernent les matières organiques isolées de la Loire par les résines XAD-4. Ce sont des composés hydrophiles ou transfiliques qui peuvent représenter jusqu'à 25 % du COT des eaux. Ces figures présentent la spéciation du cuivre calculée avec les constantes conditionnelles de complexation mesurées à pH 7 et 8 (tableau 4).

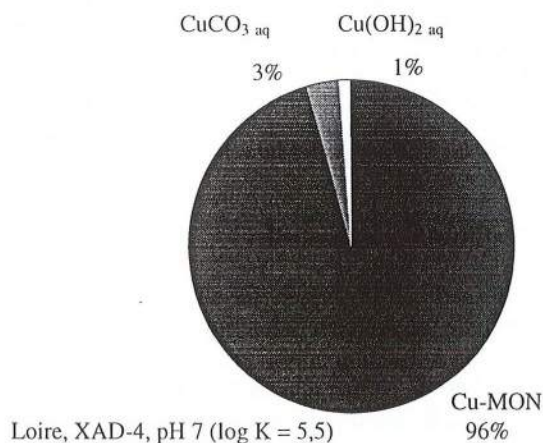


Figure 5 - Spéciation du cuivre dans les eaux de la Loire à pH 7 avec la constante déterminée au même pH (log K = 5,5) (MON = matière organique hydrophile naturelle isolée par les résines XAD-4)

Loire, XAD-4, pH 8 (log K = 5,11)

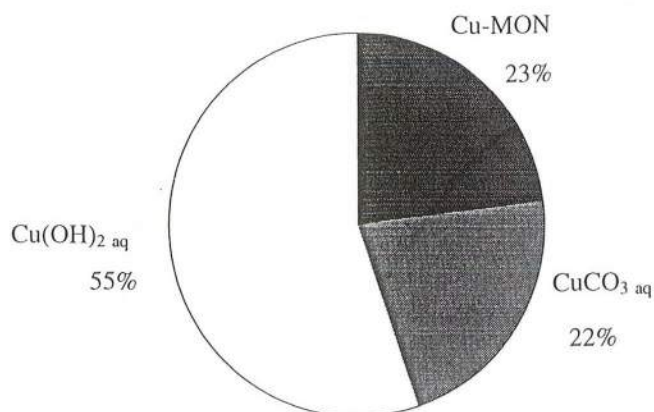


Figure 6 - Spéciation du cuivre dans les eaux de la Loire à pH 8 avec la constante déterminée au même pH (log K = 5,11) (MON = matière organique hydrophile naturelle isolée par les résines XAD-4)

La figure 7 compare la répartition du cuivre entre les différentes espèces à pH 7 et 8. A pH 7 le cuivre est présent en majeure partie sous forme des complexes organiques. Les complexes inorganiques avec les carbonates et avec les OH⁻ sont de l'ordre de quelques pour-cent. A pH 8 plus de 50 % du cuivre est sous forme de Cu(OH)_{2,aq}, les complexes organiques naturels et ceux avec les carbonates sont de l'ordre de 20%. Il faut souligner le fait que cette composante organique XAD-4 (hydrophile) a un pouvoir complexant supérieur à ceux de la composante hydrophobe XAD-8, car une petite partie du carbone organique total complexe une proportion plus importante de cuivre (tableau 6).

	Fraction XAD-8	Fraction XAD-4
COD (mg l ⁻¹)		5,7
60 % du COD	3,42	
25 % du COD		1,425

Tableau 6. Valeurs du COD utilisées lors du calcul de spéciation

5.2 Fractions isolées par ultrafiltration tangentielle

Le tableau 7 résume le bilan du carbone organique dissous mesuré dans les trois fractions isolées par ultrafiltration tangentielle, notamment la fraction supérieure à 100 kDa, la fraction comprise entre 1 et 100 kDa et enfin la fraction inférieure à 1 kDa. Une majeure partie (80 %) du COD est composée des molécules de petite taille, inférieure à 1 kDa. De ce fait, la technique analytique sélectionnée pour cette étude (dialyse avec des membranes avec un seuil de coupure à 1 kDa) n'a pas été appliquée sur la fraction inférieure à 1 kDa. Seulement les constantes concernant les fractions supérieures à 100 kDa et comprises entre 1 et 100 kDa ont été déterminées (tableau 7).

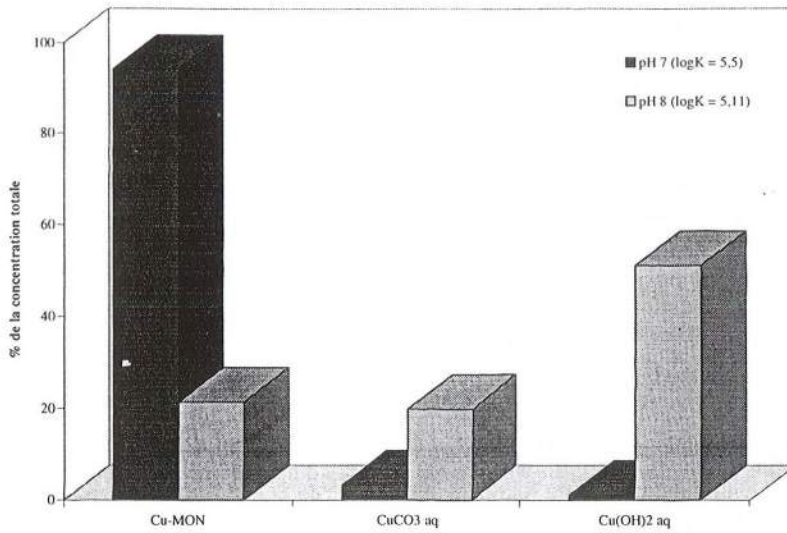


Figure 7 - Comparaison de la spéciation du cuivre dans les eaux de la Loire à pH 7 et 8 avec les constantes déterminées à ces mêmes pH pour la MON hydrophile prélevée par résine XAD-4

Fraction isolée	Volume (l)	COT (mg l ⁻¹)	COD (mg)	COD* (%)
> 100 kDa	20	10,37	207	12,5
1 < F < 100 kDa	20	6,89	138	8,3
F < 1 kDa	260	5,14	1336	80,8

* COD = 5,7 mg l⁻¹ ; volume = 290 litres ; 5,7 x 290 = 1653 mg C organique dissous

Tableau 7. Bilan du carbone organique mesuré dans les fractions isolées par ultrafiltration tangentielle (UFT)

Les figures 8 et 9 concernent la matière organique isolée de la Loire par ultrafiltration tangentielle, premièrement la fraction supérieure à 100 kDa (figure 8), puis la fraction comprise entre 1 et 100 kDa (figure 9). Ces deux figures présentent l'évolution de la spéciation en fonction du pH, cette évolution ayant été calculée avec les constantes déterminées expérimentalement au préalable (tableau 4). Il apparaît ainsi une forte influence de la taille de la matière organique isolée par UFT, à la fois sur les pH de transition des formes prépondérantes et sur les proportions des différentes formes du cuivre dissous.

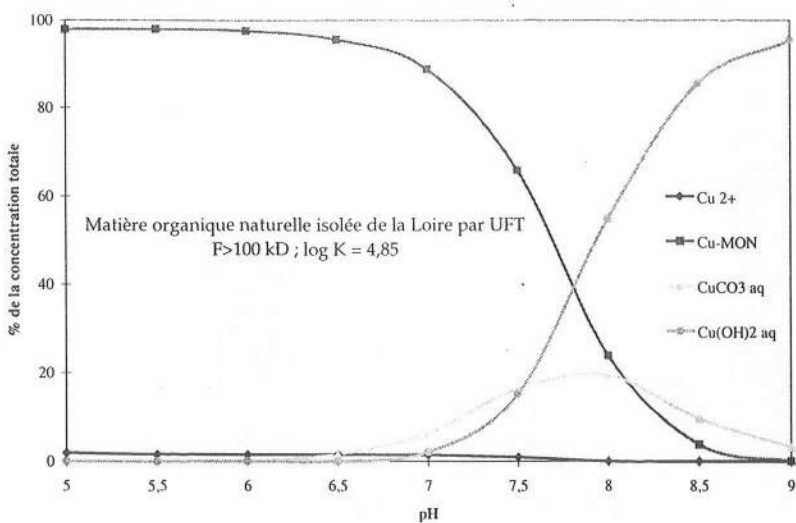


Figure 8 - Evolution de la spéciation calculée du cuivre en fonction du pH dans l'eau de la Loire, en prenant en compte les tailles les plus importantes du COD séparé par UFT (> 100 kDa)

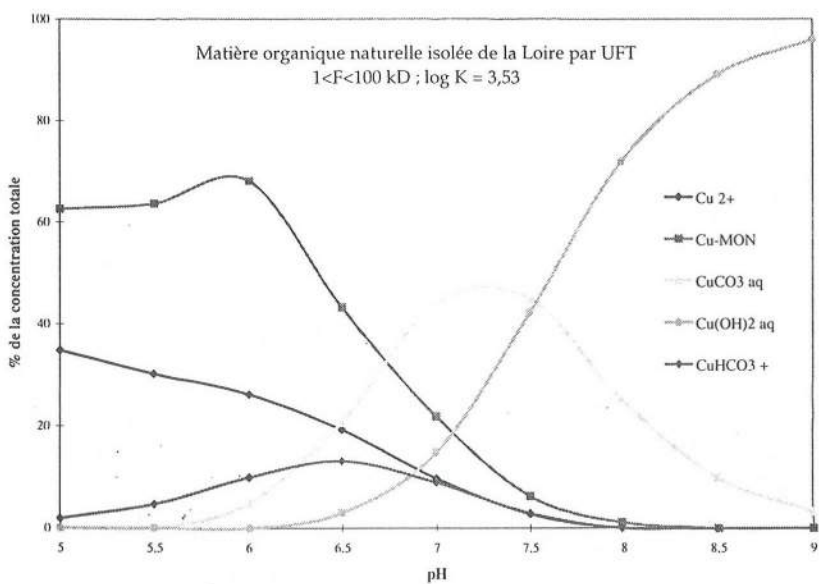


Figure 9 - Evolution de la spéciation calculée du cuivre en fonction du pH dans l'eau de la Loire, en prenant en compte les tailles les intermédiaires du COD séparé par UFT (1 à 100 kDa)

6. Conclusion

La modélisation thermodynamique s'avère être une méthode utile et indispensable pour approcher la spéciation des micropolluants en phase dissoute. Associée aux méthodes expérimentales, elle fournit rapidement un grand nombre d'informations détaillées en partant de données expérimentales initiales globales. Grâce aux divers simulations une évolution du système considéré (dans le temps ou en fonction de la variation de plusieurs paramètres) peut être mise en évidence.

Les multiples capacités du modèle MINTEQA2 ont été appliqués à la Loire afin de calculer la répartition chimique du cuivre entre les différents formes chimiques dissoutes. Il sera intéressant de relier et d'interpréter les résultats obtenus en terme d'écotoxicité potentielle afin d'évaluer le risque qu'un micropolluant peut présenter pour l'environnement aquatique.

Références bibliographiques

- Aiken G.R., Mc Knight, D.M., Thorn K.A. et Thurman E.M. 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using macroporous resins. *Org. Geochem.*, **18**, 567-573.
- Aiken G.R., Thurman E.M. et Malcolm R.L. 1979. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. *Analytical Chemistry*, **51**, 11, 1799-1803.
- Allen H.E. et Hansen D.J. 1996. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environment Research*, **68**, 1, 42-54.
- Bresnahan W.T., Grant C.L. et Weber J.H. 1978. Stability constants for the complexation of copper (II) ions with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode. *Analytical Chemistry*, **50**, 12, 1675-1679.
- Buckley P.J.M. et Van den Berg C.M.G. 1986. Cooper complexation profiles in the Atlantic Ocean. A comparative study using electrochemical and ion exchange techniques. *Mar. Chem.*, **19**, 281.
- Buffle J., Deladoey P. et Haerdi W. 1978. The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. *Analytica Chimica Acta*, **101**, 339-357.
- Buffle J. 1977. Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux. *Tech. Sc. Munic. - Eau*, **72**, 1, 3-10.
- Buffle J. 1988. In *Complexation reactions in aquatic systems. An analytical approach*. R.A. Chalmers, J.N. Millers eds., J. Wiley and Sons, New York.
- Castetbon A., Corrales M., Astruc M., Dotin M., Sterritt R.M. et Lester J.N. 1986. Comparative study of heavy metal complexation by fulvic acid. *Environ. Technol. Letters*, **7**, 495-500.
- Coale K.H. et Bruland K.W. 1988. Cooper complexation in the Northeast Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 1084.
- Cooney O. 1980. Interference of contaminants from membrane filters in ultraviolet spectrophotometry. *Analytical chemistry*, **52**, 1068-1071.
- Ernst R., Allen H.E. et Mancy K.H. 1975. Characterization of trace metal species and measurement of trace metal stability constants by electrochemical techniques. *Water Research*, **9**, 969-979.
- Faure J., Viallet P. et Picat P. 1975. *CEBEDEAU*, **28**, 439.
- Florence T.M. 1986. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review, *Analyst*, **111**, 489-505.
- Gjessing E.T. 1971. Effect of pH on the filtration of aquatic humus using gels membranes. *Schweiz. Z. Hydrol.*, **33**, 592-600.
- Gjessing E.T. 1973. Gel and ultramembrane filtration of aquatic humus : A comparison of the two methods. *Hydrology*, **35**, 2, 286-294.
- Hart B.T. 1981. Trace metal complexing capacity of natural waters : a review. *Environmental Technology Letters*, **2**, 95-110.
- Hoffman M., Yost E., Eisenreich S. et Maier W. 1981. Characterisation of soluble and colloidal-phase metal complexes in river water by ultrafiltration. A mass- balance approach. *Environmental Science Technology*, **15**, 6, 655-661.
- Kramer C.J.M. et Duinker J.C. 1984. Measurement of cooper complexation by naturally occurring ligands. In *Complexation of trace metals in natural waters*. C. J. M. Kramer and J.C. Duinker eds. Nijhoff/Junk, The Hague, The Netherlands, 217.

- Kramer C.J.M. 1986. Apparent copper complexation capacity and conditional stability constants in North Atlantic Waters. *Mar. Chem.*, **18**, 335.
- Malcolm R.L. 1985. Humic substances in rivers and streams. In *Humic Substances I. Geochemistry, characterisation, and isolation*, Aiken, G. R., McCarthy I., McKnight D. et Wershaw R. L. éds., John Wiley Inc. New York.
- Manroua R.F.C., Dickson A. et Riley J.P. 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **6**, 387-408.
- Plavsic M., Krznaric D. et Branica M. 1982. Determination of the apparent copper complexing capacity of sea water by Anodic Stripping Voltammetry. *Mar. Chem.*, **11**, 17.
- Pouravuori J et Pihlaji K 1991. Humus and its structure. 1- are (lake) fulvic and humic acids definite entities ? *Finnish Humus News*, **3**, 115-126.
- Robinson M.G. et Brown L.N. 1991. Copper complexation during a bloom of *Gymnodinium sanguineum* Hirasaka (Dinophyceae) measured by ASV. *Mar. Chem.*, **33**, 105.
- Shuman M S. et Cromer J.L. 1979. Copper association with aquatic fulvic and humic acids. Estimation of conditional formation constants with a titrimetric anodic stripping voltammetry procedure. *Environmental Science Technology*, **13**, 5, 543-545.
- Skrabal S.A. et Allen H.E. 1993. Résultats non publiés.
- Skrabal S.A., Luther G.W. et Allen, H.E. 1992. Chemistry and bioavailability of copper in Indian River Bay, Delaware. Final Report to Electric Power Partners.
- Srna R.F., Garrett K.S., Miller S.M. et Thum A.B. 1980. Copper complexation capacity of marine water samples from Southern California. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1482.
- Stabel H. 1977. *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, **53**, 153.
- Steinberg 1977. *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, **53**, 48.
- Sterritt R.M. et Lester J.N. 1984. Comparison of methods for the determination of conditional stability constants of heavy metal-fulvic acids complexes. *Water Research*, **18**, 9, 1149-1153.
- Stumm W. et Morgan J. 1981. In *Aquatic Chemistry 2nd Ed.*, p. 647-669.
- Thurman E.M. et Malcolm R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science Technology*, **15**, 463-466.
- Thurman E.M. 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus-Nijhoff / Dr W. Junk, Dordrecht, Netherland.
- Van Den Berg C.M.G. et Kramer J.R. 1979. Conditional stability constants for copper ions with ligands in natural waters. in *Chemical Modelling in Aqueous Systems*, Washington, Am. Chem. Soc., éd. Jenne, **93**, 115-132.
- Vaughan D., Lumsdon D.G. et Linehan D. J. 1993. Influence of dissolved organic matter on the bio-availability and toxicity of metals in soils and aquatic systems. *Chemistry and Ecology*, **8**, 185-201.
- Weerasooriya S.V.R., Dissanayake C. B. et Wijeratne M. C. P. 1993. Metal-organic interactions in natural aquatic systems. *International Journal of Environmental Studies*, **45**, 51-56.
- Wilander A. 1972. A study on the fractionation of organic matter in natural water by ultrafiltration techniques. *Hydrologie*, **34**, 2, 19-199.
- Xue H., Oestreich A., Kistler D. et Sigg L. 1996. Free cupric ion concentration and Cu complexation in selected Swiss Lakes and rivers. *Aquatic Sciences*, **58**, 1, 69-87.

REMOBILISATION PAR L'EDTA DU CADMIUM ET DU PLOMB ACCUMULES DANS UN SOL ET UN SEDIMENT DE RIVIERE CONTAMINES

Monika Kedziorek^{1,2} François Bordas^{1,3} et Alain Bourg^{1,2,*}

¹Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université de Limoges, Faculté des Sciences, 123 av. Albert Thomas, 87000 Limoges,

²Adresse actuelle : Groupe Physico-Chimie et Rémédiation des Sols Pollués, LCBIE, EP CNRS 132, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. P. Angot, 64000 Pau,

³Adresse actuelle : INRS-Eau, Université du Québec, 2800 rue Einstein, 7500 Sainte Foy, Québec G1P 3W8, Canada

* Tél : 05 59 80 68 99. Fax : 05 59 80 12 92. email : alain.bourg@univ-pau.fr

Résumé

La présence de complexants dissous dans un système aquatique peut induire la solubilisation de métaux lourds préalablement piégés par des solides naturels ou pollués. Cette propriété peut être soit nuisible (si des sédiments, pièges naturels de métaux lourds toxiques, sont exposés à des flux de complexants), soit bénéfique (pour une éventuelle décontamination par extraction chimique).

Deux études complémentaires concernant le cadmium et le plomb avec des objectifs différents sont présentées : (a) une évaluation de la faisabilité de la décontamination d'un sol pollué par extraction des métaux lourds avec l'EDTA, et (b) une évaluation du risque de solubilisation de ces métaux lourds piégés par un sédiment de rivière en présence d'EDTA, pour son utilisation éventuelle comme substitut des phosphates dans les formules lessiviellles.

1. Introduction

1.1 Le problème

Parmi la grande diversité de polluants associés à la société industrielle, les métaux lourds font partie des plus préoccupants. En effet ce sont des éléments chimiques dont le caractère toxique est rendu insidieux par leur persistance dans les milieux terrestres et aquatiques (absence de dégradation), leur bioaccumulation le long des chaînes trophiques et leur accumulation par les organismes, ce qui les rend dangereux même présents à l'état de traces.

Dans les cycles hydrologiques, que ce soit pour les eaux de rivière et autres systèmes de surface ou pour les systèmes souterrains (sols, aquifères), les sédiments et autres solides jouent le rôle d'un réservoir pour les métaux lourds. Toutefois les métaux piégés et accumulés par ces solides présentent un risque pour l'environnement car ils sont susceptibles d'être

remobilisés si les conditions du milieu environnant changent pour des raisons naturelles ou anthropiques. D'autre part, il peut être intéressant de savoir comment remobiliser les métaux piégés pour décontaminer des sols ou des sédiments pollués.

En ce qui concerne le risque présenté par la présence de métaux lourds dans un cycle hydrologique, les aspects primordiaux concernent leur forme physique (c'est à dire solide ou dissoute) et les mécanismes qui permettent à ces métaux de changer de phase (c'est à dire leur réactivité à l'interface solide-liquide).

1.2 Les processus

La solubilité des métaux lourds dans les systèmes aquatiques est contrôlée par une compétition entre les réactions d'insolubilisation (précipitation et adsorption) et de solubilisation (formation de complexes dissous). On peut donc anticiper que l'introduction d'un complexant dans l'eau d'un système aquatique est susceptible de remobiliser, c'est à dire de solubiliser, des métaux lourds présents dans des sols ou des sédiments sous forme de précipités ou d'espèces de surface (adsorbées).

1.3 L'objectif de ces études

Comprendre et modéliser la compétition entre réactions de piégeage et de solubilisation par l'EDTA afin d'évaluer les risques et le potentiel de remobilisation de métaux lourds piégés par des sols et des sédiments.

2. Matériaux et Méthodes

2.1 Les solides

Une terre agricole provenant de la région de Lille, a été prélevé au voisinage d'une usine sidérurgique. Ce sol a été exposé à une contamination en métaux lourds par voie atmosphérique. L'échantillon de terre a été tamisé à 2 mm avant utilisation. Un sédiment a été prélevé dans un petit cours d'eau en Limousin (Le Palais) qui reçoit un rejet industriel provenant d'une usine d'électro-raffinage. Pour ce second solide seule la fraction inférieure à 315 μm a été utilisée dans les expériences. La différence de granulométrie explique, en partie, les plus fortes capacités d'échange cationique (CEC) et concentrations en Cd et Pb du sédiment (Tableau 1).

solide	origine	Cd ppm	Pb ppm	Corg. %	CEC méquiv/100g
sol agricole	Nord	9	644	1,85	12,4
sédiment du Palais	Haute Vienne	390	4 600	14	22,0

Tableau 1 : quelques caractéristiques des solides étudiés.

Pour plus de détails sur les propriétés des solides, le lecteur se reportera aux travaux de Kedziorek (1997) pour le sol agricole et de Bordas (1998) pour le sédiment.

2.2 Expériences en laboratoire

Deux types de méthodes d'investigation ont été utilisées.

Pour le sol agricole, la percolation d'EDTA et d'un traceur à travers une colonne de sol a permis de suivre en milieu ouvert l'effet extractif de l'EDTA. Pour plus de détails le lecteur est renvoyé au travail de Kedziorek (1997) et Kedziorek et al. (1998). L'intérêt de la présence du traceur est de pouvoir comparer le transfert des molécules d'eau, et donc la migration d'espèces dissoutes, avec celui d'éléments interactifs, les métaux solubilisés. Les éluats en sortie de colonne ont été analysés, après filtration à 0.45 μm , par chromatographie ionique pour le traceur (bromure), par absorption atomique (four) pour les métaux lourds et par COTmétrie pour l'EDTA.

Pour le sédiment, les expériences ont été réalisées en réacteur fermé (en "batch"), des suspensions solide - solution aqueuse d'EDTA ont été équilibrées pendant 30 h (Bordas, 1998 ; Bordas et Bourg, 1998) pour diverses conditions expérimentales (concentrations en EDTA, en solide). En fin d'expérience la suspension a été filtrée à 0,3 μm , et la phase dissoute analysée par voltamétrie ou absorption atomique.

2.3 Modélisation préliminaire

Afin de déterminer si les phénomènes de solubilisation observés sont contrôlés par la désorption et non pas par la dissolution d'une phase solide, les domaines de précipitation / dissolution des hydroxydes et des carbonates de Pb et Cd ont été déterminés. Pour les deux solides étudiés, la solubilisation de ces deux métaux lourds n'apparaît pas contrôlée par la dissolution d'une de ces deux phases solides (Kedziorek, 1997; Bordas, 1998).

3. Faisabilité de la décontamination d'un sol pollué par extraction des métaux lourds avec l'EDTA (terre agricole de la région de Lille)

3.1 Résultats

La solubilisation par adjonction de l'EDTA et le déplacement par percolation des métaux initialement piégés dans la terre agricole a été investiguée par diverses percolations en colonne et modélisée.

Observations expérimentales : courbes d'élution

L'injection d'EDTA et de traceur résulte en une élution simultanée en sortie de colonne de l'EDTA, du traceur et des métaux lourds solubilisés lors de la percolation du complexant (figure 1). L'absence de retard, par rapport au traceur, dans l'apparition de l'EDTA et des métaux lourds associés indique l'absence d'adsorption significative de l'EDTA. Ainsi le complexant approche de la surface du solide, se lie au plomb ou au cadmium présent à cette surface et les fait passer en solution sous forme de complexes.

Pour de fortes concentrations en EDTA, l'extraction des métaux lourds est très efficace mais son rendement diminue rapidement (figure 1). Les concentrations de plomb initialement élué

pour des concentrations d'EDTA de 10 mM sont de deux ordres de grandeur plus élevées que lors de la percolation de 0.1 mM d'EDTA (figure 1). Si pour les plus faibles concentrations d'EDTA l'extraction se poursuit avec la même efficacité pour plusieurs volumes de pore percolés, il n'en est pas de même pour les plus fortes concentrations en complexant. Dans ce dernier cas le rendement d'extraction diminue très rapidement avec le passage du complexant, cette diminution d'efficacité étant liée à la décroissance rapide de la quantité de métal restant à solubiliser.

Modélisation : couplage transport et géochimie (d'après Kedziorek *et al.*, 1998)

Le transport du traceur, l'ion bromure, est décrit par l'équation d'advection-dispersion suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

où C est la concentration en bromure dans la phase aqueuse, D le coefficient de dispersivité hydrodynamique longitudinale et u la vitesse de pore. La modélisation du comportement du traceur conservatif (c'est à dire non réactif) à l'aide de l'équation (1) permet de déterminer les paramètres hydrodynamiques du système (porosité cinématique, dispersivité, vitesse de pore).

Si l'EDTA est une espèce réactive à l'interface solide-liquide, l'équation d'advection-dispersion (1) ne peut pas être utilisée pour simuler son transport. Aucune adsorption significative de l'EDTA n'a été observée (Kedziorek *et al.*, 1998). Par contre quand l'EDTA percole à travers le milieu poreux, il extrait des métaux qui étaient présent dans le solide, en formant des complexes dissous. Ce transport de l'EDTA en tant qu'espèce libre ou complexée avec des métaux peut être décrit par l'équation advection-dispersion mono dimensionnelle classique modifiée par un terme puits cinétique.

En conséquence pour le transport dans la colonne de l'EDTA non complexé, un terme puits doit être ajouté à l'équation (1) pour prendre en compte la formation des complexes métal-EDTA (équation (2)).

$$\frac{\partial C_E}{\partial t} = \alpha u \frac{\partial^2 C_E}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_E}{\partial x} + \frac{\partial C_M}{\partial t} \quad (2)$$

où C_E est la concentration d'EDTA dissous, C_M le nombre de moles par unité de volume de métal potentiellement extractible dans le solide étudié, α la dispersivité de la colonne, u la vitesse de pore, $D = \alpha \cdot u$, et $\frac{\partial C_M}{\partial t}$ le terme puits.

Pour le transport des métaux lourds dans la colonne sous la forme de complexes de l'EDTA, un terme source doit être ajouté à l'équation (1) pour prendre en compte la formation des complexes métal-EDTA.

$$\frac{\partial C_{EM}}{\partial t} = \alpha u \frac{\partial^2 C_{EM}}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_{EM}}{\partial x} - \frac{\partial C_M}{\partial t} \quad (3)$$

où C_{EM} est la concentration molaire en complexes métal-EDTA dans la phase aqueuse et $\frac{\partial C_M}{\partial t}$ le terme source. Le transport de l'EDTA libre et des complexes métal-EDTA s'écrit à l'aide des équations (2) et (3).

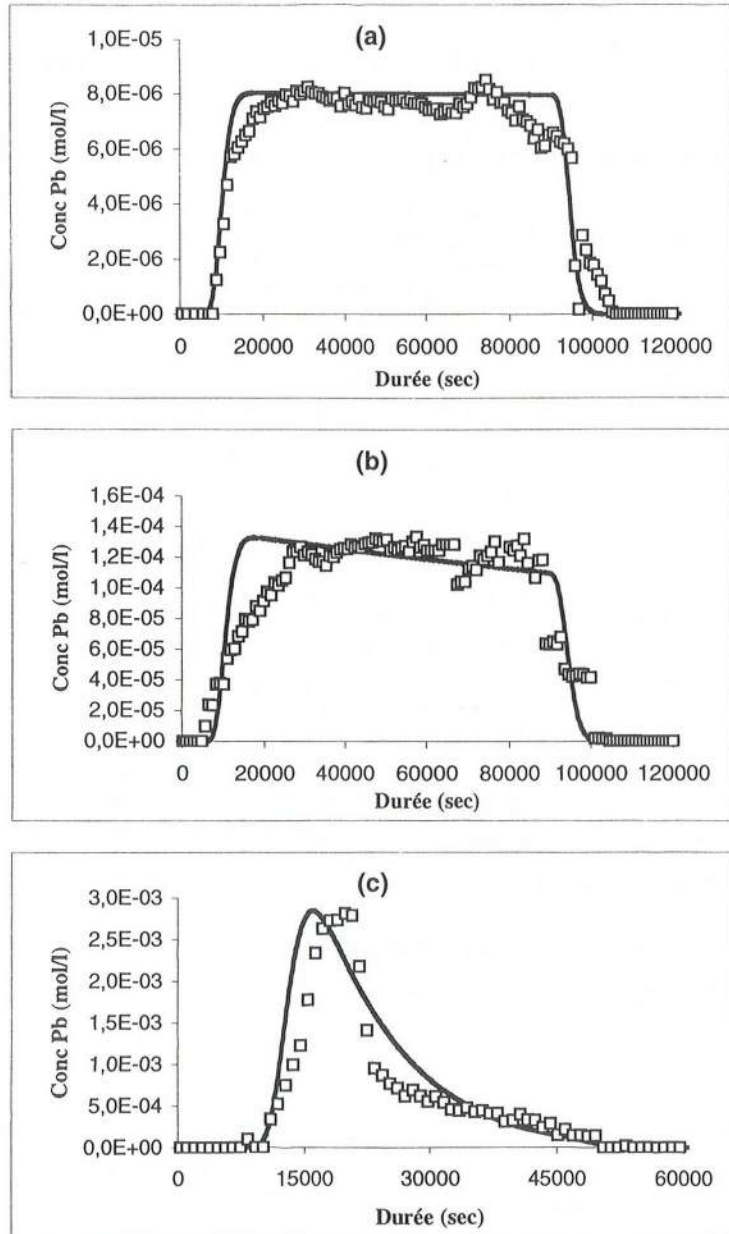


Figure 1 : Courbes d'éluion : données expérimentales et résultats de la modélisation pour le traceur et le plomb (pour 0,1 (a), 1 (b) et 10 mM EDTA percolé (c)) (d'après Kedziorek et al., 1998).

Dans les équations (2) et (3), la solubilisation des métaux lourds sous forme de complexes est représentée par une loi cinétique du deuxième ordre, qui dépend à la fois de la concentration C_E en EDTA libre (c'est à dire, non complexé) et de la concentration C_M en métal dans le solide sous une forme potentiellement extractible par l'EDTA :

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = -K C_E \frac{C_M}{C_{Mi}} \quad (4)$$

où $K [s^{-1}]$ est un coefficient cinétique de solubilisation et C_{Mi} est le nombre de moles, par unité de volume, de métal initialement présent dans la colonne.

Le système de deux équations (2) et (3) est résolu par un schéma de différence finie implicite.

Les caractéristiques hydrodynamiques et hydrodispersives de la colonne (porosité cinématique, dispersivité) ont été déterminées à partir de l'élution du traceur (valeur de K nulle, puisque le traceur n'est pas censé réagir avec la surface du solide) (figure 1). Les courbes d'élution calculées ont été ajustées par rapport aux données expérimentales et les valeurs obtenues ont été utilisées pour modéliser le transport des complexes métal-EDTA (figure 1). La constante cinétique K a été déterminée par essais successifs en ajustant les données expérimentales aux courbes d'élution calculées avec le modèle.

3.2 Discussion

Pour les différentes conditions hydrauliques (injection de l'EDTA en modes pulse et plateau) et chimiques (gamme de concentration d'EDTA percolant à travers la colonne de $2 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-2} M), notre modèle de transport avec une réaction non instantanée à l'interface solide-liquide donne des valeurs ajustées de la constante cinétique relativement homogènes ($K = 1.7$ à $4 \times 10^{-6} s^{-1}$ pour le cadmium et 1.0 à $4.3 \times 10^{-5} s^{-1}$ pour le plomb) (Kedziorek *et al.*, 1998) ce qui en quelque sorte le valide.

Le modèle fournit donc, à l'aide d'expériences de percolation relativement simples, les données physiques et chimiques nécessaires à la bonne gestion d'une décontamination d'un sol pollué par extraction chimique du plomb et du cadmium à l'aide de l'EDTA (Kedziorek, 1997).

4. Evaluation du risque de solubilisation de métaux lourds piégés par un sédiment de rivière en présence d'EDTA

4.1 Résultats

Observations expérimentales : solubilisation en fonction de la concentration en complexant et de la concentration en solide

Le pourcentage de métal solubilisé en présence d'EDTA dépend fortement de la concentration en complexant (figure 2). Ainsi pour de faibles concentrations en EDTA ($< 10^{-5}$ M), la quantité de Cd et de Pb solubilisés est très faible. Pour des concentrations en EDTA supérieures à 10^{-3} M, 80 % du Cd et du Pb préalablement piégés par le sédiment passent en solution. Entre ces 2

concentrations on observe une forte dépendance de la solubilisation avec la concentration en complexant.

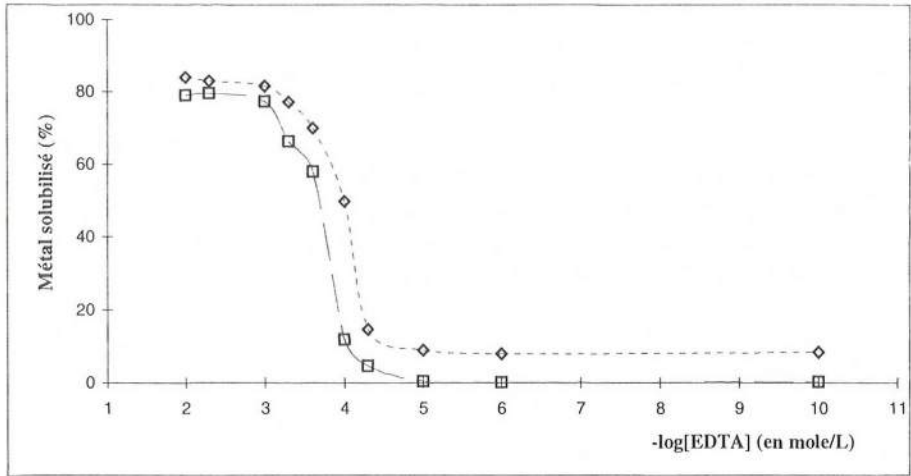


Figure 2 : Métal solubilisé en fonction de la concentration (mole/L, en échelle logarithmique) en EDTA (à pH 7,2 et pour une concentration en sédiment de 1 g/L) (d'après Bordas et Bourg, 1988).

La fraction de métal solubilisé diminue lorsque la concentration en sédiment dans la suspension augmente (figure 3)

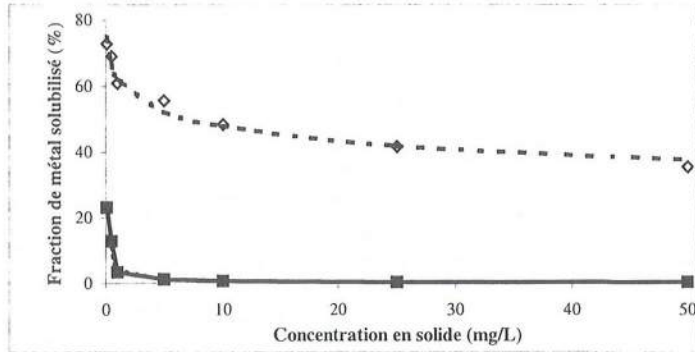


Figure 3 : Fraction de métal solubilisé en fonction de la concentration en solide à pH = 5 [Pb (■), Cd (◇)] (les symboles représentent les valeurs observées et les courbes sont calculées d'après le modèle) (d'après Bordas, 1998).

Modélisation : Evaluation des constantes de solubilisation

A partir des observations de la figure 3, on peut modéliser la désorption des métaux selon l'équation suivante, où S est un site de surface (Stumm et Morgan, 1996) :



avec la constante correspondante :

$$\beta^s = \frac{[S-OH] [M^{2+}]}{([S-OM^+] [H^+])} \quad (6)$$

La loi d'action des masses (équation (5)) peut être linéarisée :

$$\log ([M^{2+}] / [S-OM^+]) = \log \beta^s - pH - \log [S-OH] \quad (7)$$

A pH constant (pH = 5), et faisant l'hypothèse simpliste mais réaliste que [S-OH] est assimilable à la CEC, bien qu'il n'ait pas été démontré de manière tout à fait convaincante (paragraphe 2.3.) que le cadmium et le plomb soient présents dans les solides exclusivement sous forme adsorbée à la surface, notre simple modèle de désorption donne des droites (coefficient de corrélation de 0,97 pour chaque métal) dont l'ordonnée à l'origine correspond aux valeurs logarithmiques des constantes β^s ($\log \beta^s = 0.8$ pour le plomb et 4.3 pour le cadmium). La différence des valeurs obtenues pour ces deux métaux indique que la désorption du cadmium est plus forte (plus facile) que celle du plomb.

Notre modèle peut être prolongé en y ajoutant la solubilisation du métal en présence d'EDTA (Y) selon l'équation



avec la constante correspondante $K^{dés}$:

$$K^{dés} = [S-OH] [MY^{2-}] / ([S-OM^+] [Y^{4-}] [H^+]) \quad (9)$$

Une extrapolation simple de cette loi d'action des masses, à pH constant et pour un excès de complexant, indique que chaque fois que la concentration en site de surface [S-OH] augmente d'un facteur 10 le rapport (métal dissous)/(métal solide) (soit encore $[MY^{2-}] / ([S-OM^+])$) devrait diminuer d'un facteur 10.

4.2 Discussion

En conséquence il est raisonnable d'affirmer que pour les concentrations en EDTA habituellement observées dans les cours d'eau (quelques dizaines, voire quelques centaines de nanomoles par litre) et pour les teneurs en matières en suspension typiques (inférieures à 1 g/L) le risque de remobilisation de métaux (cadmium et plomb) est négligeable. En aval de stations d'épuration, où les concentrations en EDTA peuvent atteindre l'ordre de grandeur de la micromole, le risque de solubilisation est encore minimal.

Par contre lorsque des sédiments s'accumulent au fond des cours d'eau ([S-OH] augmente facilement d'un facteur 1000 par rapport aux eaux libres pour atteindre dans les eaux interstitielles des concentrations en solide de 1 kg/L), il est possible (probable) que dans des situations de rejets importants en EDTA dans le milieu naturel (c'est à dire par exemple en aval de stations d'épuration) une remobilisation significative de métaux lourds toxiques soit à craindre.

5. Conclusion

L'introduction d'un complexant tel que l'EDTA dans un milieu aquatique est susceptible de solubiliser des métaux lourds préalablement piégés par les solides de ce milieu (sol ou sédiment). L'efficacité de cette extraction dépend fortement des conditions environnementales, hydrauliques (pour le temps de contact du chélatant avec le solide) et chimiques (pour la réactivité du chélatant à l'interface solide-liquide).

Remerciements

Ce travail a été financé par l'ADEME, le BRGM, le Ministère de l'Enseignement Supérieur, le Programme "Environnement - Détergent", le Conseil Régional du Limousin et le Contrat de Plan Etat - Région Limousin.

Bibliographie

- Bordas F. (1998). *Remobilisation de micropolluants métalliques à partir de sédiments de rivière naturellement pollués en présence de complexants organiques synthétiques*. Thèse de doctorat, Univ. de Poitiers, France, 170 p.
- Bordas F, Bourg A.C.M. (1998). Effect of complexing agents (EDTA and ATMP) on the remobilization of heavy metals from a polluted river sediment. *Aquatic Geochem.*, sous presse
- Kedziorek M. (1997). *Mobilité naturelle et provoquée de polluants métalliques dans les sols et les sédiments*. Thèse de doctorat, Univ. de Limoges, France, 156 p.
- Kedziorek M.A.M., Dupuy A., Bourg A.C.M., Compère F. (1998). Leaching of Cd and Pb from a Polluted Soil during the Percolation of EDTA : Laboratory Column Experiments Modeled with a Non-Equilibrium Solubilization Step. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 32, N°11, p. 1609-1614.
- Stumm W., Morgan J.J. (1996). *Aquatic Chemistry*, 3ème éd., Wiley & Sons, New York, 1022 p.