

# **Matière organique : sources, caractérisation et rôle dans la biogéochimie des contaminants**

Caroline Bonnot<sup>1</sup>, Zeinab Matar<sup>2</sup>, Phuong Thanh Nguyen<sup>3</sup>, Caroline Soares-Pereira<sup>2</sup>, Marie-Ange Cordier<sup>3</sup>, Edith Parlanti<sup>3</sup>, Alexandre Gelabert<sup>1</sup>, Benjamin Mercier<sup>4</sup>, Laure Cordier<sup>1</sup>, Mickaël Tharaud<sup>1</sup>, Josette Garnier<sup>4</sup>, Marc Benedetti<sup>1</sup>, Sylvie Derenne<sup>5</sup>, Anniët Laverman<sup>4</sup>, Alexis Groleau<sup>1</sup>, Vincent Rocher<sup>6</sup>, Adèle Bressy<sup>2</sup> et Gilles Varrault<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> LGE, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, IPGP, CNRS, UMR 7154

<sup>2</sup> LEESU, Université Paris Est, AgroParisTech, UMR MA 102

<sup>3</sup> EPOC, Bordeaux 1, Bordeaux 4, EPHE, CNRS, UMR 5805

<sup>4</sup> Sisyphe, UPMC, EPHE, CNRS, UMR 7619

<sup>5</sup> BIOEMCO, UPMC, CNRS, INRA, IRD, ENS, AgroParisTech, Université Paris-Est, UMR 7618

<sup>6</sup> SIAAP - Direction du Développement et de la Prospective. 82 avenue Kléber - 92700 – Colombes

\* personne à contacter : Gilles Varrault : varrault@u-pec.fr

## **1 Introduction**

Dans le cadre du bloc « Matière organique » du thème Biogéochimie de l'axe fluvial, il est prévu d'étudier spécifiquement la matière organique (MO) dans le bassin versant de la Seine. En effet la matière organique dissoute (MOD) joue un rôle important à plusieurs niveaux. Son rôle est notamment très important sur la biogéochimie des micropolluants métalliques et organiques influençant potentiellement leur spéciation et leur biodisponibilité. En outre, d'un point de vue opérationnel, la matière organique est un paramètre clé de la potabilisation des eaux. Elle est notamment impliquée dans la formation de sous-produits de désinfection et dans le colmatage des membranes de traitement des eaux. Elle peut en outre être difficile à éliminer entraînant un dépassement de la norme en sortie d'usine. Il a été déjà démontré que l'influence de la MOD sur la spéciation des polluants, la formation de sous-produits de désinfection et sur le colmatage des membranes de traitement dépend des teneurs en MOD dans le milieu mais dépend aussi pour une large part de ses propriétés physico-chimiques.

Les objectifs principaux de cette action sont donc :

-(i) identifier les sources et suivre l'évolution de la MOD dans le bassin de la Seine.

-(ii) caractériser la MOD dans les zones amont (en lien avec (i)) mais aussi au niveau de l'agglomération parisienne (amont et aval) de manière à estimer son influence sur la biogéochimie des contaminants ainsi que son impact sur le traitement des eaux.

## **2 Thème 1 : Caractérisation physico-chimique de la matière organique dissoute dans les systèmes aquatiques urbanisés et détermination de ses sources**

Ce thème 1 présente deux objectifs principaux qui sont la détermination des sources de matière organique

dissoute et particulaire (MOD, MOP) dans le bassin de la Seine et la caractérisation physico-chimique fine de la MO présente au niveau de l'agglomération parisienne (Seine, Marne aval et Oise aval).

Il s'agit ici de déterminer les sources de cette matière organique. Nous souhaitons donc tracer les sources de la matière organique dans les zones situées en amont peu urbanisées de la Seine, de la Marne et de l'Oise et d'estimer leur variabilité spatio-temporelle. La matière organique issue des rejets urbains de temps sec ou de temps de pluie sera également caractérisée quantitativement et qualitativement. La transformation de la matière organique issue des zones situées amont lors de son transit vers l'agglomération parisienne sera aussi déterminée.

Les sources de matière organique dissoute sont multiples:

- Autochtone naturelle (1): provenant du biote présent dans le milieu (algues, bactéries, macrophytes),
- Allochtone naturelle (2a) : issue des sols
- Allochtone anthropique (2b), rejets urbains domestiques et industriels.

La proportion du carbone organique dissous (COD) selon ces différentes sources variera avec la saison et la nature du bassin versant (plutôt forestier pour l'Oise, un peu plus agricole pour la Seine). Outre son intérêt scientifique évident en termes de biogéochimie de la matière organique, cette action devrait nous permettre de mieux expliquer les concentrations importantes de MOD observées dans l'Oise comparées aux concentrations observées en Seine et en Marne.

Afin d'identifier ces sources de matière organique, des campagnes snapshot vont être menées dans le bassin de la Seine. Ces campagnes vont être menées dans des situations hydrologiques (crues, basses eaux,...) différentes sur un grand nombre de sites localisés principalement à l'amont de l'agglomération parisienne. Une première de ces campagnes a été menée en novembre 2011. Deux autres campagnes snapshot devraient être menées en 2012. En complément de ces campagnes, des campagnes d'échantillonnage avec une fréquence de prélèvement mensuel sur une année seront mis en place afin de suivre des sous-bassins caractéristiques très marqués en termes d'occupation des sols afin de se focaliser sur un type de source précis de la matière organique. Des sous-bassins forestiers et agricoles seront suivis dans ce cadre. Il a été décidé de réaliser ces campagnes en 2013 lorsque les campagnes snapshot auront été faites (pour la plupart) et interprétées.

En collaboration avec le SIAAP et dans le cadre du programme OPUR (<http://leesu.univ-paris-est.fr/opur>), les rejets traités de STEP (cinq stations d'épuration du SIAAP, n=13) ainsi que des RUTP (n=9) du déversoir d'orage de Clichy ont également été échantillonnés afin de caractériser la MO d'origine urbaine.

En outre, neuf campagnes ont été menées à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne entre octobre 2010 et septembre 2011 afin de mettre en évidence l'impact des rejets urbains sur la MO dans l'axe fluvial tant au niveau qualitatif que quantitatif.

Les premiers résultats relatifs à ces campagnes menées en 2011, bien que très récemment acquis pour la plupart d'entre eux, sont présentés dans la suite de ce rapport.

## **2.1 Caractérisation de la matière organique dans le bassin de la Seine : les campagnes snapshot**

Une campagne «snapshot» a été menée en novembre 2011 sur le bassin de la Seine. 23 sites ont été échantillonnés : 9 sites dans le bassin de l'Oise, 9 sites dans le bassin de la Marne dont 4 dans le bassin du Grand Morin et 5 sites sur la Seine à l'aval de l'agglomération Parisienne. La localisation de ces sites ainsi que la concentration en carbone organique dissous (COD) pour chacun de ces sites est représentée dans la figure 1. Nous pouvons constater que le COD est légèrement plus important dans les zones amont de l'Oise et de l'Aisne que dans le bassin de la Marne. La Seine à l'amont de Paris n'a pas été échantillonnée durant cette première campagne snapshot et ne peut par conséquent pas être comparée à la Marne ou à l'Oise. A l'aval de Paris, la Seine présente des COD relativement élevés. La Marne présente des COD faibles, inférieures à 2 mgC.L<sup>-1</sup> en légère augmentation à Saint Maurice avec 2,13 mgC.L<sup>-1</sup>. Pour l'Oise, les valeurs sont plus élevées puisque les COD sont de l'ordre de 2,7 mgC.L<sup>-1</sup> à Ribecourt (Oise amont) et Vic/Aisne

(Aisne) et de  $2,5 \text{ mgC.L}^{-1}$  à Beaumont/Oise près de la confluence avec la Seine. Un ruisseau caractéristique d'un sous bassin forestier a été également échantillonné dans la partie amont du bassin de l'Oise et présente un COD de  $4 \text{ mgC.L}^{-1}$ .

Dans la Seine, les concentrations en COD sont élevées, particulièrement à l'aval de la STEP Seine-Aval, en effet la concentration en COD passe de  $2,6$  à  $3,6 \text{ mgC.L}^{-1}$  soit une augmentation de 40%. Ceci est tout à fait cohérent avec le débit mesuré le jour du prélèvement ( $103 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  à Austerlitz) le débit moyen quotidien de la STEP Seine Aval ( $\cong 18 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ) et la concentration en COD dans les rejets traités de la STEP ( $10$  à  $15 \text{ mgC.L}^{-1}$ ). Le rû de l'Orgeval présente également des teneurs importantes de l'ordre de  $9 \text{ mgC.L}^{-1}$ .



*Figure 1 : Localisation des sites échantillonnés durant la campagne snapshot de novembre 2011 et concentrations en carbone organique dissous*

## **Caractérisation de la MO : utilisation de la spectrofluorescence et de la spectroscopie UV-visible**

### *Matériel et méthodes*

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour la détermination rapide des propriétés générales de la MOD chromophorique et l'acquisition de spectres de fluorescence a permis une étude plus précise de la MOD.

- **La spectroscopie d'absorption UV-visible**

L'une des principales caractéristiques que le spectre d'absorption peut permettre de déterminer est l'aromaticité de la matière organique contenue dans l'échantillon. Deux paramètres sont généralement utilisés pour caractériser l'aromaticité d'un échantillon :

- *le SUVA*

$$\text{SUVA} = \frac{\text{Abs}_{254}}{[\text{COD}]} \times 100$$

où  $\text{Abs}_{254}$  est l'absorbance à 254 nm et  $[\text{COD}]$  est la concentration en COD en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

- le pourcentage d'aromaticité

Il a été calculé de deux façons :

1. à partir de l'absorbance à 280 nm

$$\text{aromaticité}(\%) = 0,05 \times \frac{\text{Abs}_{280}}{[\text{COD}]} + 6,74$$

où  $\text{Abs}_{280}$  est l'absorbance à 280 nm et  $[\text{COD}]$  est la concentration en COD en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

2. à partir du SUVA

$$\text{aromaticité}(\%) = 6,5 \times \text{SUVA} + 3,6$$

Des rapports d'absorbances peuvent également être utilisés. Par exemple, le rapport appelé  $E_4/E_6$  équivalent à l'absorbance à 465 nm divisée par l'absorbance à 665 nm est souvent utilisé pour caractériser la taille moyenne des macromolécules (diminution du rapport  $E_4/E_6$  lorsque la taille moyenne des macromolécules augmente). Un autre rapport est souvent utilisé,  $E_2/E_3$  (l'absorbance à 250 nm divisée par l'absorbance à 365 nm), qui augmente quand l'aromaticité diminue.

Le rapport de pentes spectrales SR (pente 275–295 nm / pente 350–400 nm) calculé à partir des spectres d'absorbance UV-Visible permet également d'estimer la variation du poids moléculaire de la MOD. Quand SR augmente le poids moléculaire diminue.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé (Jasco V-560) est équipé d'un tube à décharge au deutérium (190 à 350 nm) et d'une lampe à incandescence à filament de tungstène (330 à 900 nm), d'un double monochromateur (réseau plan) pour la sélection des longueurs d'onde et d'un photomultiplicateur (qui permet de transformer l'intensité lumineuse reçue en un signal électrique) comme détecteur. Bien que l'appareil fonctionne en mode double faisceau, il est utilisé en mode simple faisceau : le signal de référence (cuve + solvant) n'est pas acquis simultanément avec l'échantillon mais avant l'échantillon et soustrait manuellement afin d'utiliser exactement la même cuve dans les deux acquisitions.

### • La spectrofluorimétrie

Les propriétés de fluorescence de la MOD permettent d'obtenir des informations sur la structure et les propriétés générales des macromolécules. La fluorescence est une technique très sensible qui permet de caractériser la MOD à partir d'un échantillon aqueux de faible volume sans nécessité de concentration ou d'extraction. Pour caractériser la MOD, la fluorescence tridimensionnelle (3D) est généralement utilisée. Cette technique consiste à accumuler les spectres d'émission acquis pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation. Les données quantitatives et qualitatives à prendre en compte sont l'intensité et la position des maxima de fluorescence qui varient en fonction de la nature et de l'origine des échantillons et dépendent des espèces moléculaires fluorescentes qu'ils contiennent.

**Figure 2 : Exemple de spectre de fluorescence 3D et sa projection dans le plan**

Le spectre 3D obtenu est interprété par la présence de pics et de rapports d'intensité caractéristiques. Les principales bandes généralement observées pour les eaux naturelles sont mentionnées sur un spectre 3D et sa projection dans le plan sur la Figure 2 et dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : fluorophores majeurs dans les eaux naturelles.**

Pics	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
$\alpha$	330 - 350	420 - 480	Substances type humiques
$\alpha'$	250 - 260	380 - 480	Substances humiques + matériel plus récent
$\beta$	310 - 320	380 - 420	Matériel récent - composante biologique
$\gamma$	270 - 280	300 - 320	Tyrosine, tryptophane ou protéines + activité bactérienne

Les indices de fluorescence HIX et BIX sont également déterminés afin d'estimer les sources et le degré de maturation de la MOD fluorescente.

La détermination de l'indice d'humification HIX est basée sur le fait que l'avancement des processus d'humification conduit à une augmentation du rapport C/H, i.e. à une augmentation de l'aromaticité de la MOD. Cette augmentation entraîne un déplacement du spectre de fluorescence vers les plus grandes longueurs d'ondes d'émission. L'indice HIX est calculé en réalisant le rapport des deux aires définies respectivement par l'intervalle **L**: 300-345 nm et **H**: 435-480 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 250 nm. L'indice d'humification HIX est alors donné par le rapport **H/L**.

Lorsque le degré d'aromaticité de la matière organique augmente, l'indice HIX augmente. En d'autres termes, de fortes valeurs de HIX indiquent la présence d'un matériel organique humifié. Les valeurs de HIX diminuent lorsque la fluorescence de la MOD est déplacée vers les courtes longueurs d'onde, i.e. pour des composés présentant un degré d'aromaticité moins important et des masses moléculaires plus faibles.

L'indice BIX est calculé à partir du spectre d'émission à 310 nm en divisant l'intensité de fluorescence émise à 380 nm, qui correspond au maximum d'intensité de fluorescence de la bande  $\beta$  quand elle est isolée, par celle émise à 430 nm, qui correspond au maximum de la bande  $\alpha$ . Une augmentation de l'indice BIX est liée à une présence plus marquée du fluorophore  $\beta$  dans les échantillons d'eaux naturelles. Puisque le fluorophore  $\beta$  est lié à l'activité biologique autochtone, l'indice BIX permet de juger de la production de matière organique dissoute due à cette activité. Les fortes valeurs de cet indice traduisent une origine autochtone prépondérante de la MOD et la présence de matière organique fraîchement produite dans le milieu.

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluorolog SPEX Jobin-Yvon FL3-22, équipé de doubles monochromateurs à l'excitation et à l'émission. Les échantillons sont placés dans des cuves en quartz de 1cm de trajet optique, thermostatées à 20°C. Les spectres de fluorescence 3D sont

généralisés par l'enregistrement successif de 17 spectres d'émission (260-700nm) à des longueurs d'ondes d'excitation prises tous les 10nm entre 250 et 410 nm. Les spectres 3D des échantillons sont obtenus par soustraction du spectre 3D d'un blanc d'eau ultrapure (Millipore, Milli-Q).

### ***Résultats fluorescence***

L'analyse des spectres de l'ensemble des échantillons a montré des différences à la fois qualitatives et quantitatives du matériel organique colloïdal fluorescent pour la campagne SNAPSHOTS de novembre 2011 (figures 3 et 4).

Les intensités de fluorescence sont proportionnelles aux concentrations en espèces colloïdales fluorescentes. Les plus fortes intensités sont observées pour la Seine (figure 3). Le carbone organique le plus fluorescent est observé en Seine et en Oise (figure 4).

Oise                                  Grand Morin                                  Marne                                  Seine

***Figure 3 : Intensités de fluorescence exprimées en unités Raman et teneurs en COD***

Oise

Grand Morin

Marne

Seine

***Figure 4 : Intensités de fluorescence normalisées par rapport à la teneur en COD***

La figure 5 montre l'évolution des intensités des différentes bandes de fluorescence des échantillons en fonction de la teneur en carbone organique dissous. On voit déjà se différencier les quatre zones d'étude.

D'un point de vue qualitatif, l'examen des rapports d'intensités des principales bandes de fluorescence caractéristiques d'un matériel récent et d'origine plutôt autochtone ( $\alpha'$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) sur la bande  $\alpha$  spécifique du matériel le plus humifié, donc plus ancien, est intéressant car il permet d'estimer les contributions relatives des différentes composantes de la MOD et le type de matériel en présence.

***Figure 5 : Distribution des intensités de fluorescence en fonction des teneurs en COD***

Les figures 6 et 7 présentent les distributions de ces rapports d'intensités de bandes. On note des variations très nettes de la qualité de la MOD en fonction des quatre zones d'étude.



***Figure 6 : Rapports des intensités de fluorescence***

***Figure 7 : Distribution des rapports d'intensités de fluorescence en fonction des teneurs en COD***

Les indices de fluorescence HIX et BIX montrent également des variations spatiales de la qualité de la MOD (figures 8 et 9). La plus forte valeur de l'indice HIX est observée de façon logique dans une zone forestière (Forêt). Le matériel organique le plus mature, aromatique est observé pour deux sites : Forêt et Saulchery. Annet et St Maurice ont des valeurs d'indices intermédiaires. Le reste des échantillons est caractérisé par une activité biologique en moyenne relativement élevée, les plus fortes valeurs étant observées en Seine.

Oise

Grand  
Morin

Marne

Seine

*Figure 8 : Variation des indices de fluorescence HIX et BIX*

**A**

**B**

*Figure 9 : Variation de l'indice de fluorescence HIX en fonction  
A : de l'indice BIX - B : des teneurs en COD*

***Résultats spectrophotométrie UV - Visible***

La figure 10 montre les variations des pourcentages de carbone aromatique calculés à partir des absorbances à 254 nm et 280 nm, ainsi que de l'indice SUVA. Ces variations sont comparées à celle de l'indice HIX. Les distributions observées sont cohérentes pour les quatre paramètres.

Oise                      Grand Morin                      Marne                      Seine

***Figure 10 : Variation des pourcentages d'aromaticité et des indices SUVA et HIX***

***Figure 11 : Variation du pourcentage d'aromaticité en fonction des teneurs en COD***

La Marne est caractérisée par le matériel organique le moins aromatique, les échantillons à plus fort caractère aromatique étant observés pour l'Oise et deux échantillons de Grand Morin (Melarchez et Avenelles).

La variation des rapports des pentes spectrales  $S_R$  est présentée sur la figure 12.

Oise                                  Grand Morin                                  Marne                                  Seine

***Figure 12 : Variation des rapports de pentes spectrales  $S_R$***

Les échantillons de la Marne sont caractérisés par du matériel organique de plus faible poids moléculaire alors que le matériel de plus haut poids moléculaire est observé pour les échantillons de Grand Morin, à l'exception de l'échantillon provenant du Theil (figures 12 et 13).

***Figure 13 : Variation du rapport  $S_R$  en fonction des teneurs en COD***

L'analyse des propriétés optiques de la MOD a permis de discriminer différentes sources de matières organiques et de mettre en évidence des variations spatiales de la qualité de cette MOD. D'autres résultats

d'analyse encore en attente ainsi que la comparaison avec les autres campagnes à mener en 2012 permettront d'approfondir encore nos interprétations dans le prochain rapport Piren-Seine.

## 2.2 Caractérisation de la matière organique dissoute du milieu récepteur dans l'agglomération parisienne (LEESU, LGE) : le suivi mensuel

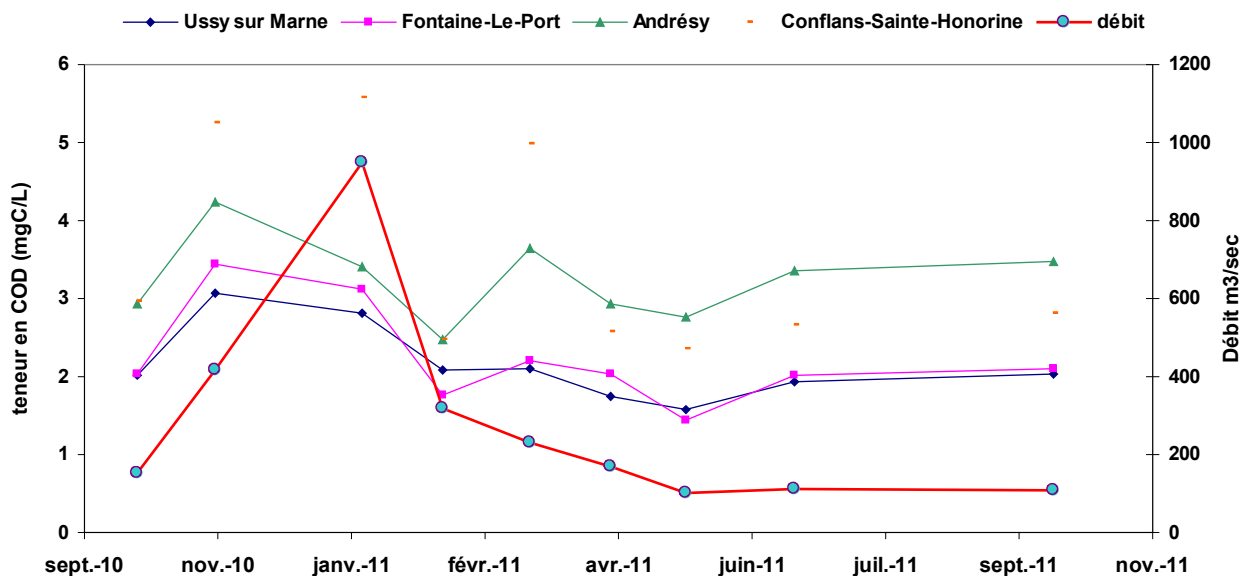
En complément de la campagne snapshot de novembre 2011, un suivi mensuel a été réalisé sur une période d'un an au niveau de l'agglomération parisienne dans le but de mettre en évidence l'impact des rejets de l'agglomération sur la MOD tant en termes de qualité que de quantité. Il s'agit donc ici de caractériser finement la MOD présente dans le bassin de la Seine au niveau de l'agglomération parisienne.

Dans le cadre de la thèse de Zeinab Matar, quatre sites du milieu récepteur ont été échantillonnés en 2010 et 2011. Il y'a eu 9 campagnes d'octobre 2010 à septembre 2011. Les paramètres globaux obtenus sont présentés dans le tableau 2. Ces sites sont localisés à Ussy-Marne (marne amont agglomération parisienne), Fontaine le Port (Seine amont agglomération parisienne), Andrésy (Seine, aval des rejets de la STEP Seine-Aval) et Conflans-Sainte-Honorine (Oise à la confluence avec la Seine).

**Tableau 2 : Paramètres globaux pour les différentes stations échantillonnées durant la campagne de suivi mensuel 2010-2011**

Date	Débit à Austerlitz (m³/sec)	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Oxygène (mg/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Oxygène (mg/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)
oct.-10	154	9.1	8.10	465	11.9	2.01	0.49	10.0	8.03	422	12.5	2.04	0.38
nov.-10	418	11.0	8.05	520	10.8	3.06	1.58	11.0	8.2	465	10.05	3.44	0.92
janv.-11	948	8.3	8.09	497	10.8	2.82	2.02	8.3	8.1	488	10.5	3.12	1.09
févr.-11	318	10.3	8.08	585	11.4	2.09	0.63	10.1	8.1	545	10.1	1.77	0.95
mars-11	230	10.6	8.09	563	11.2	2.1	0.32	10.7	8.3	530	10.5	2.2	0.87
avr.-11	171	14.1	8.30	553	10.2	1.74	0.49	15.0	8.2	504	9.4	2.03	0.94
mai-11	102	18.8	8.10	539	10.3	1.58	0.96	19.1	8.09	481	9.3	1.44	1.73
juin-11	113	19.2	8.10	508	10.1	1.94	0.74	19.0	8.2	487	9.3	2.01	0.51
sept.-11	110	22.5	8.05	416	10.2	2.04	0.49	22.2	8.2	412	9.5	2.11	0.42
Ussy-sur-Marne								Fontaine-le-port					

Date	Débit à Austerlitz (m³/sec)	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Oxygène (mg/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Oxygène (mg/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)
oct.-10	154	10.1	8.26	586	11	2.94	0.62	10.2	8.31	682	10.6	2.96	0.3
nov.-10	418	9.5	8.2	635	10.03	4.23	2.06	9.6	8.2	601	10.02	5.26	1.95
janv.-11	948	10.7	8.3	507	10.01	3.41	1.31	10.3	8.2	397	10.3	5.58	5.38
févr.-11	318	10.6	8.28	636	9.3	2.48	0.98	10.8	8.4	657	9.1	2.48	1.89
mars-11	230	9.4	8.4	640	9.8	3.64	1.82	9.4	8.2	673	9.5	4.99	2.01
avr.-11	171	12.8	8.4	632	8.9	2.93	1.41	12.1	8.3	663	9.1	2.57	1.63
mai-11	102	19	8.35	712	9.1	2.77	2.33	18.7	8.41	675	8.9	2.36	1.56
juin-11	113	18	8.4	607	8.9	3.35	1.21	18.2	8.2	668	9.1	2.66	0.91
sept.-11	110	20.3	8.3	592	8.7	3.47	1.3	20.5	8.2	682	9.2	2.81	0.89
Andrésy								Conflans fin d'Oise					



**Figure 14: Variations des concentrations en COD au cours de l'année 2010-2011 à Ussy sur Marne (Marne amont Paris), Fontaines-le-port (Seine amont Paris), Andrésy (Seine aval Paris) et Conflans-Sainte-Honorine (Oise confluence Seine) et débit à Paris-Austerlitz.**

D'après la figure 14, nous pouvons constater que sur toute la durée de la campagne, les concentrations en COD à Ussy-sur-Marne et Fontaine-le-port sont très proches et suivent la même tendance. Elles oscillent entre 1,5 et 3,3 mgC.L<sup>-1</sup>. Concernant l'Oise, les concentrations en COD sont toujours plus élevées que pour la Seine et la Marne, elles varient de 2,5 mgC.L<sup>-1</sup> en période de basses eaux (contre 2 mgC.L<sup>-1</sup> pour la Seine et la Marne) à plus de 5 mgC.L<sup>-1</sup> lors de l'augmentation des débits entre octobre 2010 et janvier 2011. Cette augmentation de la concentration en COD corrélée à l'augmentation des débits tend à prouver qu'il est probable que cette matière organique provienne en partie du ruissellement sur les sols et/ou de l'érosion de la litière (en voie de dégradation) abondante à cette époque sur les berges. La matière organique d'origine terrigène devrait être à prédominance humique et donc présenter un fort caractère aromatique alors que la matière organique provenant de la dégradation de la litière devrait présenter un caractère aromatique moins prononcé. Les analyses en spectrofluorescence ainsi que le fractionnement du COD réalisés pour ces échantillons (et en cours d'interprétation) devraient nous donner des informations intéressantes à ce sujet. Les niveaux supérieurs observés en période de basses eaux semblent indiquer une production autochtone plus importante et/ou une contribution urbaine plus marquée que sur la Seine et la Marne à l'amont de l'agglomération parisienne.

A Andrésy (non encore impactée par l'Oise), sur la Seine et en aval de l'agglomération et de ses principaux rejets, les concentrations en COD deviennent plus importantes que celles observées sur la Seine et la Marne amont et varient entre 2,5 et 4,5 mgC.L<sup>-1</sup>. Ceci est très vraisemblablement dû aux rejets urbains de l'agglomération. Nous pouvons noter que la différence de concentration en COD entre Andrésy et les deux points amont sur la Marne et la Seine sont liés au débit. En période de débits élevés (950 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>), en raison de la forte dilution des rejets des STEP de l'agglomération parisienne ( $\cong 23$  m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> pour les stations du SIAAP) l'augmentation du COD à Andrésy est inférieure à 0,5 mgC.L<sup>-1</sup> alors qu'elle atteint 1,5 mgC.L<sup>-1</sup> en période de basses eaux (100 à 200 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>). Ces valeurs sont tout à fait cohérentes avec des concentrations en COD de l'ordre de 10 à 15 mgC.L<sup>-1</sup> dans les rejets traités de la station Seine-Aval.

Le fractionnement du COD, l'absorbance dans l'UV-visible ainsi que la spectrofluorescence ont été déterminées pour l'essentiel de ces échantillons. Les résultats obtenus récemment sont en cours d'interprétation et seront présentés dans le manuscrit de thèse de Zeinab Matar ainsi que dans le rapport de l'année prochaine. Ils permettront notamment de mieux tracer les sources de matière organique dans l'axe fluvial au niveau de l'agglomération parisienne.

### 2.3 Caractérisation des sources urbaines de matière organique : les rejets traités de station d'épuration et les rejets urbains de temps de pluie

Dans le cadre de la thèse de Zeinab Matar et en collaboration avec le programme OPUR qui finance spécifiquement cette partie, les rejets traités de cinq stations d'épuration du SIAAP ont été échantillonnés. Il s'agit des stations Seine-Aval (n=7), Seine-Centre (n=2), Seine-Grésillons (n=2), Seine-Amont (n=1) et Marne-Aval (n=1). En outre les rejets urbains de temps de pluie ont été prélevés au niveau du déversoir d'orage de Clichy. Neuf évènements de temps de pluie ont été échantillonnés à l'aide d'un préleveur automatique asservi au temps. Un échantillon moyen représentatif de l'évènement pluvieux a pu être reconstitué grâce à la chronique des débits fournie par le SIAAP. Les paramètres globaux de ces échantillons sont présentés dans les tableaux 3 et 4.

**Tableau 3: Paramètres globaux déterminés pour les rejets de stations d'épuration sur les sept campagnes effectués durant l'année 2011**

Date	janvier-11	février-11	mars-11	avril-11	mai-11	juin-11	novembre-11
Débit (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	2 448 000	1 389 000	1 382 000	1 306 000	1 414 000	2 234 000	2 487 000
Conductivité (µS/cm)	1240	1290	1430	1180	1260	870	1260
MES (mg/l)	19,3	73,6	57,7	51,1	49,2	15,2	17,5
COD (mg/l)	13,5	16,3	11,3	17,8	8,6	9,9	12,1
COP (mgC/L)	6,9	29,9	22,1	18,4	19,7	7,5	7,0
DBO (mgO <sub>2</sub> /L)	15,0	32,0	32,0	19	13,0	12,0	9,0
DCO (mgO <sub>2</sub> /L)	97	109	98	119	50	45	42
N-NH <sub>4</sub> (mgN/L)	8,2	7,2	5,5	48,2	30,4	3,2	0,66
PO <sub>4</sub> (mgP/L)	0,11	0,28	0,26	0,41	0,49	0,3	0,53
Seine Aval							

Echantillon	1	2	1	2	1	1
Débit (m <sup>3</sup> .j <sup>-1</sup> )	338 000	209 000	16 000	19 000	599 000	30 000
Conductivité (µS/cm)	1320	1370	1250	1220	990	1300
MES (mg/l)	5,0	4,7	5,0	3,4	8,1	12,3
COD (mg/l)	6,2	6,6	7,6	6,6	6,1	9,1
COP (mgC/L)	2,8	2,0	1,5	0,8	3,0	4,7
DBO (mgO <sub>2</sub> /L)	9	7,5	3,5	9	6	4,6
DCO (mgO <sub>2</sub> /L)	31	24	27	36	44	38
N-NH <sub>4</sub> (mgN/L)	5,1	0,39	0,34	<0,30	1,57	0,19
PO <sub>4</sub> (mgP/L)	0,15	0,1	0,25	0,78	0,43	0,32
Seine Centre		Seine Grésillons		Seine Amont	Marne Aval	

Pour les rejets traités des STEP, il apparaît que la STEP Seine-Aval se distingue par des niveaux de COD et de COP assez nettement supérieurs aux niveaux retrouvés pour les autres STEP. Les niveaux de COD notamment sont de l'ordre de 10 à 15 mgC.L<sup>-1</sup> pour les rejets de la STEP Seine-Aval contre 5 à 10 mgC.L<sup>-1</sup> pour les autres STEP. Les niveaux de COP suivent une tendance similaire. Les rejets traités de la STEP Seine-Aval présentent donc des niveaux de COD supérieurs d'un facteur 5 à 7 aux niveaux retrouvés

dans le milieu récepteur. Cela signifie qu'en période de basses eaux pendant laquelle le facteur de dilution dans la Seine est faible (5 à 7 également), le flux de matière organique provenant des rejets urbains traités de l'agglomération parisienne va être du même ordre de grandeur que celui venant de l'amont. Ceci a été observé dans le paragraphe précédent.

Les niveaux d'ammonium sont également supérieurs en sortie de STEP Seine-Aval surtout au printemps 2011 qui correspond à une période d'optimisation du traitement de nitrification.

**Tableau 4: Paramètres globaux déterminés et % respectifs d'eaux usées et pluviales pour les rejets urbains de temps de pluie prélevés au déversoir d'orage de Clichy pour les neuf campagnes effectués en 2011**

Date	Conductivité (µS/cm)	% eaux usées	% eaux pluviales	Volumes déversés (m <sup>3</sup> )	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)
06-juin.-10	449	39	61	31 132	25,2	135
08-sept.-10	380	31	69	39 192	5,7	55
26-sept.-10	260	18	82	325 175	8,2	71
08-nov.-10	451	39	61	291 139	16,2	96
09-nov.-10	394	33	67	316 883	18,9	116
26-jan.-11	615	57	43	73 699	21,7	122
06-juin-11	440	38	62	386 935	13,3	129
20-juin-11	430	37	63	157 502	8,12	68
04-nov-11	693	66	34	29 404	16,0	99



Déversoir d'orage de Clichy

Concernant les rejets urbains de temps de pluie, les niveaux de COD sont du même ordre de grandeur que ceux retrouvés dans les rejets traités de la STEP Seine-Aval. Une caractérisation plus fine des échantillons obtenue grâce aux analyses en spectrométrie UV-visible mais également en spectrofluorescence devrait mettre en évidence des différences qualitatives pour la matière organique contenue dans ces échantillons. Les teneurs en COP sont très importantes de l'ordre d'une centaine de mgC.L<sup>-1</sup> (contre une dizaine mgC.L<sup>-1</sup> de pour les rejets traités de la STEP SA et moins de 5 mgC.L<sup>-1</sup> pour les autres STEP)

Pour chacun de ces échantillons, la matière organique dissoute a été fractionnée selon des critères de polarité sur des résines DAX 8 et XAD 4. Cela nous permet de déterminer la répartition du carbone organique entre les fractions hydrophobe, transphile et hydrophile.

### 3 Thème 2 : « Rôle » de la matière organique dissoute

La matière organique, selon ses propriétés physico-chimiques va pouvoir jouer un rôle important dans la biogéochimie des contaminants. Les premiers résultats acquis en 2011 sont présentés dans ce qui suit.

#### 3.1 Rôle de la matière organique dans la biogéochimie des métaux

Lors de la campagne snapshot de novembre 2011, parallèlement à la caractérisation fine de la matière organique, les concentrations en métaux dissous ont été déterminées par analyse en ICP-MS. Les relations



entre ces concentrations métalliques et la concentration en carbone organique dissous sont présentées ci-dessous (Figure 15). Il apparaît clairement que les concentrations métalliques sont corrélées aux concentrations en COD notamment dans le cas du fer et du cobalt (mis à part l'échantillon « forestier »). En ce qui concerne l'arsenic, la corrélation est forte si l'on excepte les échantillons du grand Morin et l'échantillon provenant du ruisseau forestier du bassin de l'Oise. Il apparaît donc que le COD est un facteur clé du transfert des métaux en phase dissoute, en tout cas en périodes de basses eaux comme c'était le cas pour cette campagne. Dans le cas du cuivre, une tendance apparaît mais la corrélation est moins significative.

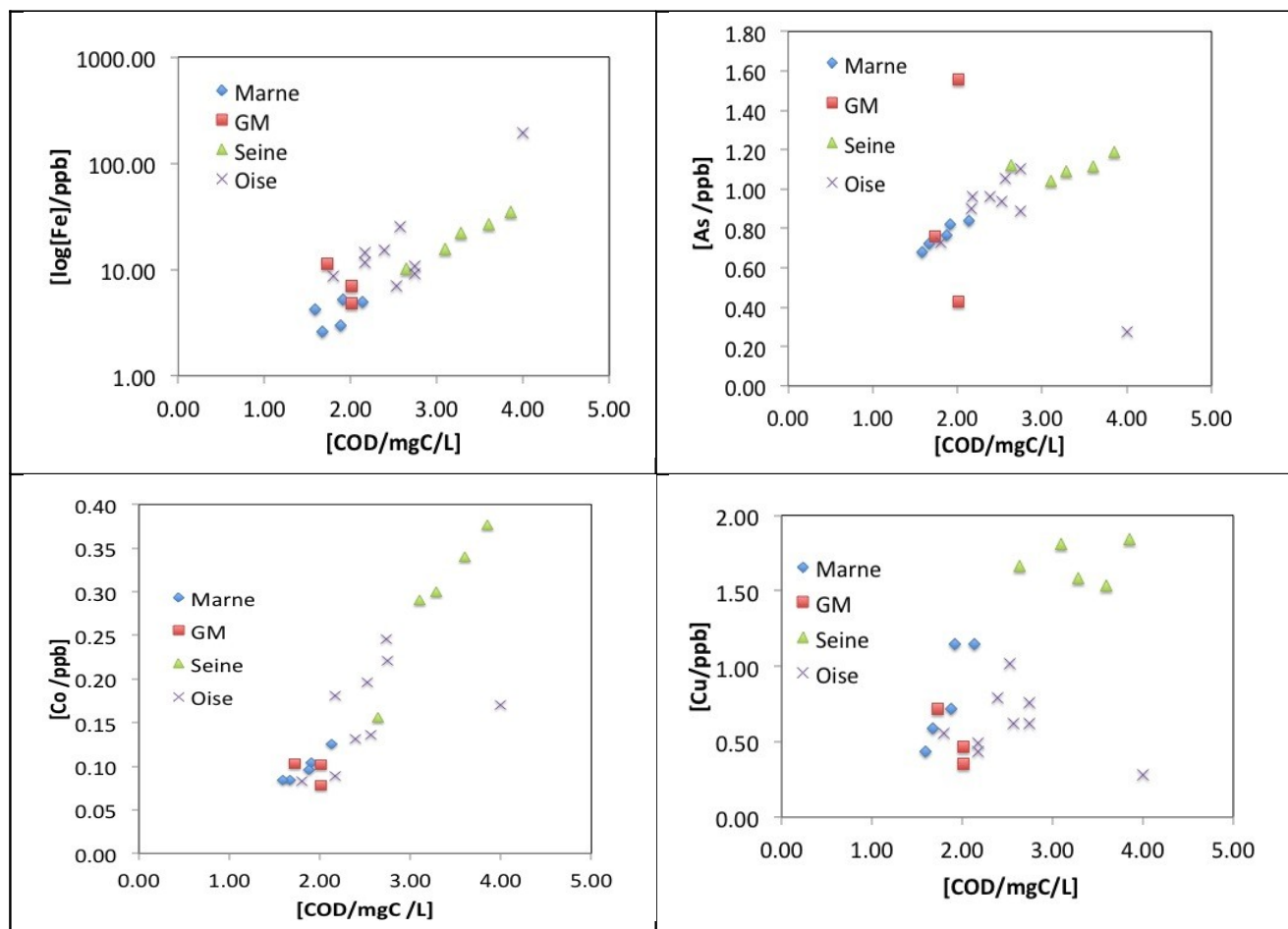


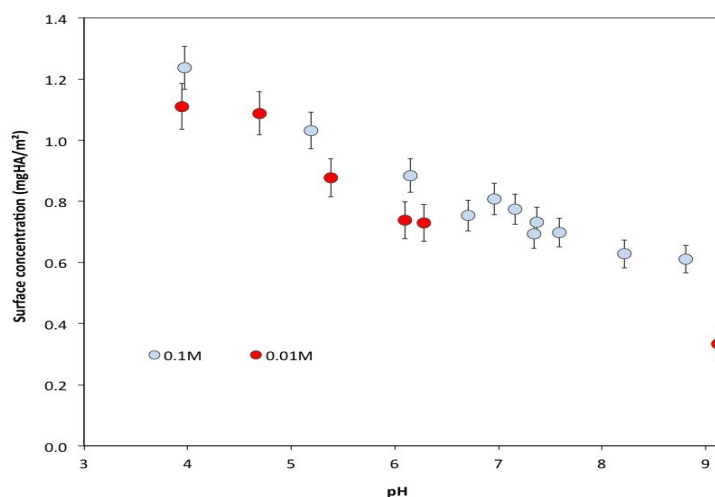
Figure 15 : Relations entre les concentrations en métaux dissous et les concentrations en carbone organique dissous lors de la campagne snapshot de novembre 2011.

### 3.2 Adsorption de la matière organique dissoute sur les particules et sédimentation

Nous avons cette année débuté les expérimentations avec une surface modèle ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et une matière organique modèle (Un acide humique commercial purifié, PAHA). Le protocole a été testé avec une concentration variable de matière organique de 25 mg/L obtenue à partir d'une solution mère de 5 g de PAHA par litre. L'alumine ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a été achetée chez Interchim (pur à 99,99%, avec une fraction granulométrique de 200-500 nm). Le solide est lavé trois fois avec du carbonate de sodium libre et trois fois avec de l'eau osmosée fraîchement produite avant séchage et stocké à température ambiante sous atmosphère de diazote. La surface spécifique de l'alumine est de 15  $\text{m}^2/\text{g}$  (méthode BET) et le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  a été mesuré à 9,6 par titrage potentiométrique (données non présentées) et vérifié par des mesures de potentiel zêta.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à partir de suspensions de 1 g/L de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La force ionique I ( $\text{NaClO}_4$ ) et le pH ont été ajustés dans des tubes de centrifugation. Après 3 jours d'équilibration, le pH final a été mesuré et les solutions ont été ultra centrifugés (60 000 rpm pendant 2 h). Les concentrations en PAHA dans le surnageant ont été mesurées en utilisant un appareil Shimadzu TOC-VCSH. Les expériences de

sorption d'acide humique sur les oxydes rapportés dans la littérature montrent une concentration en surface pouvant aller jusqu'à 4,5 mg/m<sup>2</sup>, en fonction des minéraux, de la force ionique, du pH et du taux de couverture initiale. Nos résultats montrent une diminution de la rétention sur  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec l'augmentation du pH (voir Figure 16), de 1,24 mg/m<sup>2</sup> à pH 4,0 (soit 76% de la masse totale de PAHA) à 0,61 mg/m<sup>2</sup> à pH 8,8 (soit, 37%). Des mesures d'absorbance dans les domaines UV/Visible ont été effectuées sur les surnageants des expériences (données non montrées). Les spectres UV/Visible des échantillons de matière organique peuvent fournir des informations structurales. Les fractions de l'acide humique restant en solution pour des concentrations en dessous de 20 mg PAHA/g d' $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent une perte d'aromaticité par rapport à l'acide humique original.



**Figure 16 : Concentration de substance humique sur la surface de  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction du pH pour deux forces ioniques.**

## 4 Conclusions et perspectives

En ce qui concerne le thème 1 de ce bloc matière organique, l'année 2011 a permis de mettre en place les premières campagnes d'échantillonnage de la MO dans le bassin de la Seine. Dans le cadre de la thèse de Zeinab Matar, les rejets traités issus de cinq STEP du SIAAP (cinq stations, n=13) ainsi que des RUTP (n=9) du déversoir d'orage de Clichy ont été échantillonnés afin de caractériser la MO d'origine urbaine. Ces campagnes ont été menées grâce à la collaboration du SIAAP. En outre, neuf campagnes ont été menées à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne entre octobre 2010 et septembre 2011 afin de mettre en évidence l'impact des rejets urbains sur la MO dans l'axe fluvial tant au niveau qualitatif que quantitatif. Une première campagne snapshot a été menée en novembre 2011. Les premiers résultats ont été présentés dans ce rapport. Ces résultats ont été acquis pour la plupart très récemment et donneront lieu à des interprétations supplémentaires dans le prochain rapport Piren-Seine. En 2012, deux autres campagnes snapshot seront menées en périodes de hautes eaux (si possible) et en périodes de basses eaux. Le nombre de sites échantillonnés sera augmenté avec notamment la prise en compte de la Seine à l'amont de Paris.

Pour le thème 2, les premiers résultats ont également été acquis en 2011 et semblent démontrer l'importance de la MO sur le transfert des contaminants métalliques dans les milieux aquatiques. Les premières expérimentations concernant les interactions entre la MOD et les particules ont également été menées. Elles ont notamment mis en évidence le fractionnement de la MOD lors de l'adsorption sur des particules. Ces expérimentations vont se poursuivre en 2012. Concernant l'étude des interactions entre la MO et les contaminants organiques, l'année 2012 va être dédiée aux développements méthodologiques et analytiques.