



26519 RM

Septembre 2001

Rapport Bibliographique pour la Zone Atelier Moselle

Matières Organiques Naturelles et Xénobiotiques

1 01

Frederique BARDOT

Pierre FAURE

Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER

Jean-Luc BERSILLON

Outre les auteurs, Jean-Maurice CASES, (NanCIE), Jean-Claude BLOCK (LHRSP - LSE) et Jacques BERTHELIN (LiMos - ex CPB) ont contribué à ce rapport par leurs suggestions et compléments d'information.

**LABORATOIRE ENVIRONNEMENT ET MINERALURGIE
GEOLOGIE ET GESTION DES RESSOURCES MINERALES ET ENERGETIQUES**

RESUME

26519.

Ce document fait le point des connaissances actuelles dans le domaine des matières organiques aquatiques, qu'elles soient d'origine naturelles ou anthropiques. L'orientation de cette étude bibliographique est conforme à l'objectif de la Zone Atelier du Bassin Mosellan, qui est *la sécurité et la sûreté de l'approvisionnement en eau des métropoles régionales*.

Sans être exhaustif, ce travail porte sur 5 points considérés comme importants à ce stade des travaux de la Zone Atelier. *L'origine* des matières organiques aquatiques est examinée dans le premier chapitre. Il en ressort que l'occupation géographique, démographique et économique du bassin versant et la qualité biologique de la rivière en amont et en un point donné du bassin est déterminant quant à la qualité des matières organiques aquatiques en ce point. Cette qualité est abordée dans le second chapitre sous l'angle de la *nature et des propriétés* de la matière organique. Ayant considéré que dans le cadre de cette étude, la mobilité et la capacité de complexation des matières organiques étaient importantes, une spéciation s'est imposé, distinguant les substances dissoutes, colloïdales et particulaires. De plus, l'association avec les sédiments a été prise en compte. En ce qui concerne la nature chimique de ces substances, l'étude montre qu'elle est extrêmement variée et complexe. En ce qui concerne *les méthodes d'analyse*, la complexité de ces substances entraîne une importance considérable des méthodes de prélèvement et d'isolation. D'autre part, on retrouve les matières organiques quantifiées par des indices globaux extensifs comme le carbone organique total, dissous ou particulaire ou qualifiées par des indices globaux indirects comme la demande chimique ou biologique en oxygène. S'il a été établi que ces mesures pouvaient être utilisées par les traiteurs d'eau, elles n'apportent que peu d'information sur une connaissance approfondie de ces substances et de leur propriétés. Les analyses moléculaires et spectroscopiques faisables depuis quelques années sont par contre beaucoup plus riches en information sur l'origine, les propriétés et l'évolution des matières organiques dans le milieu naturel ou dans les filières de traitement des eaux, notamment par l'utilisation de marqueurs biogéochimiques. *Le devenir des matières organiques* constitue le 4^e volet de ce travail. Il découle en grande partie des propriétés et de la nature des matières organiques. Les capacités de ces substances à se lier entre elles ou à la matière minérale, leur rôle comme valeur nutritive pour le monde vivant et leur capacité à être transformées par réaction chimique sont les grands axes d'évolution de la matière organique dans la nature ou dans les usines de traitement. Enfin, les *études locales* se montrent relativement pauvres en nombre et très parcellaires en ce qui concerne les matières organiques aquatiques. Par contre, les données disponibles sur les paramètres de qualité des eaux susceptibles d'influencer leur qualité ou leur devenir soulignent l'importance primordiale des confluent et des phénomènes saisonniers ou accidentels. L'ensemble de ces considérations permettent de dégager les travaux à effectuer en priorité dans les prochaines années.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION..... | 4 |
| I. ORIGINES DES MATIÈRES ORGANIQUES (MO) FLUVIALES..... | 5 |
| I.1. ORIGINES NATURELLES DES MATIÈRES ORGANIQUES | 5 |
| I.1.1. <i>Matières organiques autochtones</i> | 6 |
| I.1.3. <i>Matières organiques allochtones</i> | 7 |
| I.2. ORIGINES ANTHROPIQUES DES MATIÈRES ORGANIQUES | 9 |
| I.2.1. <i>Eaux résiduaires urbaines</i> | 10 |
| I.2.2. <i>Eaux résiduaires industrielles</i> | 11 |
| I.2.3. <i>Agriculture</i> | 11 |
| I.2.4. <i>Apports induits</i> | 12 |
| I.2.5. <i>Tendances générales des apports anthropiques</i> | 12 |
| I.3. CONCLUSION SUR L'ORIGINE DES MATIÈRES ORGANIQUES | 12 |
| II. NATURE ET PROPRIÉTÉS DES MATIÈRES ORGANIQUES | 13 |
| II.1. LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE | 14 |
| II.1.1. <i>Les composés simples</i> | 15 |
| II.1.3. <i>Les acides hydrophiles</i> | 15 |
| II.1.3. <i>Les substances humiques</i> | 15 |
| II.2. LA MATIÈRE ORGANIQUE D'ORIGINE ANTHROPIQUE | 17 |
| II.2.1. <i>Hydrocarbures non aromatiques</i> | 18 |
| II.2.2. <i>Hydrocarbures aromatiques monocycliques</i> | 18 |
| II.2.3. <i>Composés aromatiques polycycliques</i> | 19 |
| II.2.4. <i>Pesticides</i> | 19 |
| II.2.5. <i>Détergents</i> | 20 |
| II.2.6. <i>Composés organiques polycondensés ou polymérisés</i> | 20 |
| II.2.7. <i>Composés organominéraux</i> | 20 |
| II.3. LES PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE ORGANIQUE | 21 |
| II.3.1. <i>Propriétés acido-basiques</i> | 21 |
| II.3.2. <i>Propriétés oxydo-réductrices</i> | 22 |
| II.3.3. <i>Solubilité, hydrophobe/hydrophile</i> | 22 |
| II.3.4. <i>Volatilité</i> | 22 |
| II.4. CONCLUSION SUR LA NATURE DES MATIÈRES ORGANIQUES | 23 |
| III. ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES | 24 |
| III.1. VARIABILITÉ DES PRÉLÈVEMENTS | 24 |
| III.1.1. <i>Influence des variations hydrologiques</i> | 24 |
| III.1.2. <i>Influence des perturbations anthropiques</i> | 24 |
| III.1.3. <i>Conservation des statuts</i> | 26 |
| III.2. PARAMÈTRES GLOBAUX | 26 |
| III.2.1. <i>La demande biochimique en oxygène sur cinq jours</i> | 27 |
| III.2.2. <i>La demande chimique en oxygène</i> | 27 |
| III.2.3. <i>Autres paramètres globaux</i> | 27 |
| III.2.4. <i>Éléments de législation</i> | 28 |
| III.3. CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE | 29 |
| III.3.1. <i>Extraction – Fractionnement</i> | 29 |
| III.3.2. <i>Analyses moléculaires</i> | 30 |
| III.3.2.1. <i>Chromatographie en phase gazeuse</i> | 30 |
| III.3.2.2. <i>Chromatographie liquide</i> | 35 |
| III.3.3. <i>Analyses spectroscopiques</i> | 35 |
| III.3.3.1. <i>Infra-rouge</i> | 35 |
| III.3.3.2. <i>Résonance magnétique nucléaire (RMN)</i> | 37 |
| III.3.3.3. <i>Fluorescence</i> | 37 |
| III.4. DIFFÉRENCIATION DES ORIGINES DES MATIÈRES ORGANIQUES: OUTILS ET MÉTHODES | 38 |
| III.4.1. <i>Indices</i> | 38 |
| III.4.2. <i>Marqueurs moléculaires</i> | 39 |
| III.5. CONCLUSION | 40 |

| | |
|---|-----------|
| IV. LE DEVENIR DE LA MATIÈRE ORGANIQUE | 41 |
| IV.1. PROCESSUS PHYSICOCHIMIQUES | 42 |
| IV.1.1. Adsorption sur la matière organique naturelle..... | 42 |
| IV.1.1.1 Liaison ionique ou échange cationique..... | 42 |
| IV.1.1.2 Liaison hydrogène..... | 43 |
| IV.1.1.3 Transfert de charge..... | 43 |
| IV.1.1.4 Liaison covalente..... | 44 |
| IV.1.1.5 Echange de ligand..... | 44 |
| IV.1.1.6 Forces de van der Waals et interactions dipôle-dipôle..... | 45 |
| IV.1.1.7 Interactions hydrophobe-hydrophobe et partition..... | 45 |
| IV.1.2. Adsorption sur surfaces minérales..... | 46 |
| IV.1.3. Dégradation physicochimique..... | 48 |
| IV.1.3.1 Oxydation..... | 48 |
| IV.1.3.2 Photolyse..... | 48 |
| IV.2. PROCESSUS BIOLOGIQUES | 49 |
| IV.2.1. Bioaccumulation | 49 |
| IV.2.2. Biodégradation..... | 49 |
| IV.3. PARAMÈTRES PHYSIQUES DU TRANSPORT, HYDROLOGIE | 51 |
| IV.3.1. Relation avec l'hydrologie..... | 51 |
| IV.3.2. Influence des zones riveraines..... | 51 |
| IV.3.3. Effets de lacs..... | 52 |
| IV.3.4. Variations régionales des teneurs et des flux..... | 52 |
| IV.3.4.1 Teneurs..... | 52 |
| IV.3.4.7 Flux..... | 52 |
| IV.4. ANALYSE DES FLUX | 53 |
| V. DONNÉES SUR LE BASSIN VERSANT DE LA MOSELLE | 55 |
| V.1. PARAMÈTRES GLOBAUX DES EAUX DU BASSIN MOSELLAN | 55 |
| V.1.1. Carbone Organique Dissous (COD)..... | 57 |
| V.1.2. Demande Chimique en Oxygène (DCO)..... | 57 |
| V.1.3. Demande biochimique en oxygène (DBO5)..... | 57 |
| V.1.4. Oxygène Dissous..... | 57 |
| V.1.5. Potentiel Hydrogène (pH)..... | 57 |
| V.1.6. Matières en suspension (MES)..... | 58 |
| V.1.7. Débit instantané (Q ISNT)..... | 58 |
| V.1.8. Température de l'air..... | 58 |
| V.1.9. Température de l'eau..... | 58 |
| V.2. PARAMÈTRES GLOBAUX DES SÉDIMENTS DU BASSIN MOSELLAN | 58 |
| V.3. ETUDES RÉALISÉES | 60 |
| V.3.1. Etude du statut de polluants minéraux et organiques dans les sédiments et les suspensions de trois rivières lorraines..... | 60 |
| V.3.2. Etude expérimentale de la biodégradation des matières organiques et de la mobilisation des contaminants minéraux dans des sédiments..... | 61 |
| V.3.3. Etude de l'acidification des cours d'eau du département des Vosges..... | 63 |
| V.3.4. Profils d'hydrocarbures polycycliques aromatiques en relation avec leurs origines dans différentes matrices..... | 64 |
| V.4. CONCLUSION | 68 |
| VI. CONCLUSIONS GÉNÉRALES | 69 |
| VI.1. CE QUI SE DÉGAGE DE L'ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE | 69 |
| VI.2. CE QU'IL RESTE À COMPRENDRE ET À MAÎTRISER | 69 |
| VI.3. EN CE QUI CONCERNE LES DONNÉES LOCALES ET LES RECHERCHES À MENER | 70 |
| VII. QUELQUES DÉFINITIONS | 72 |
| LISTE DES FIGURES | 74 |
| LISTE DES TABLEAUX | 75 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES CITÉES : | 76 |
| ANNEXE A | 82 |

INTRODUCTION

Cette étude bibliographique s'inscrit dans le cadre du projet Zone Atelier Moselle qui s'attelle à sécuriser l'approvisionnement en eau du Bassin mosellan. Réalisé pour dix équipes lorraines de recherche (CEGUM, CPB, CRPG, G2R, LCPE-LSE, LEGON, LHRSP, LEM, LSE-INRA, SSAD-INRA), ce travail bibliographique porte sur l'étendue actuelle des connaissances sur la nature, le transport et la biodégradation des matières organiques naturelles et xénobiotiques.

De grandes quantités de matières organiques dans l'eau peuvent entraîner des perturbations de l'équilibre écologique du bassin. Les matières organiques dissoutes, colloïdales ou particulaires ont de fortes capacités de complexation des cations (métalliques, polycations spécifiques, ...). Elles constituent ainsi des véhicules potentiels de transport ou d'immobilisation de micro-polluants et autres produits phytosanitaires (toxiques ou non par bioamplification) avec risque de désorption lors de modifications physico-chimiques du milieu. La compréhension des mécanismes mis en jeu lors du transport des micro-polluants, la chimie des colloïdes, les interactions eau/sédiments est indispensable pour mettre au point une typologie des matières organiques aquatiques. Outre une meilleure connaissance des milieux aquatiques, une telle approche permet de mieux gérer les ressources en eau et d'augmenter les performances des traitements de l'eau. Ce dernier point peut être lui-même précisé : a) optimiser l'oxydation, les techniques séparatives utilisées dans l'élimination des micro-organismes et des polluants spécifiques, b) mieux apprécier l'évolution de la qualité des eaux dans les systèmes de distribution donc mieux gérer le réseau.

Le type et la vitesse de transfert que subissent les matières organiques dépendent de leur origine, de leur nature, de paramètres environnementaux, naturels ou perturbés par des activités anthropiques mais spécifiques à un bassin versant et à l'estuaire considérés. Les deux premières parties traitent de l'origine et de la nature de la matière organique. La troisième partie est consacrée aux méthodes de prélèvement, aux techniques d'analyse. La quatrième partie développe les modes de transfert dans le milieu naturel, c'est-à-dire le transport et la transformation des matières organiques. La dernière partie présente les données recueillies sur le bassin Mosellan.

VI. CONCLUSIONS GENERALES

VI.1. Ce qui se dégage de l'analyse bibliographique

L'étude du devenir des matières organiques fait appel à des disciplines aussi diverses et variées que la physico-chimie, la biochimie, la bactériologie ou la mécanique des fluides. Elle ne peut être traitée de façon exhaustive en quelques pages. Toutefois quelques tendances générales sont à retenir.

Les matières organiques présentes dans les eaux naturelles sont principalement issues du sol, exception faite en périodes d'étiage durant lesquelles les poussées planctoniques constituent des apports non négligeables ou dans le cas de déversement accidentels de composés organiques xénobiotiques dans les cours d'eau. Ces derniers composés d'origine strictement synthétique sont par conséquent difficilement biodégradables et certains sont toxiques.

Les matières organiques susceptibles d'être rencontrées dans les eaux naturelles ne sont pas encore totalement identifiées et a priori ne le seront jamais. En effet, les composés qui la constituent sont trop nombreux, variés et en perpétuelle évolution due à l'activité bactérienne. Les matières organiques se trouvent le plus souvent sous forme dissoute ou colloïdale dont une fraction importante est constituée par les substances humiques. Leur forte capacité de complexation des métaux lourds et autres micropolluants cationiques les rend responsables du transfert des pollutions, par immobilisation puis relargage des polluants au gré des modifications physico-chimiques et de l'activité microbienne du milieu. Elles-mêmes peuvent être retenues sur des minéraux argileux, des oxydes de fer ou de manganèse, des hydroxydes d'aluminium.

Depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse des matières organiques d'une eau, un soin particulier doit être apporté au maintien du statut des différents constituants des agrégats organo-minéraux formés par les MO avec les particules minérales (argiles, oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium) et les polluants. La conservation des statuts est nécessaire pour évaluer les propriétés d'échange et la nature des phases retenues sur les agrégats organiques.

L'utilisation d'indices globaux permet de dresser un premier bilan sur le degré d'anthropisation atteint par les milieux continentaux (eaux et sédiments de rivières, sols, ...), tandis que l'utilisation de biomarqueurs moléculaires est très efficace pour l'identification des sources organiques aussi bien naturelles qu'anthropiques.

L'élimination des micropolluants dont les pesticides, présents dans les eaux résiduaires urbaines ou industrielles nécessite des techniques de plus en plus élaborées. Leur utilisation en routine dans les stations d'épuration municipales reste limitée par leur coût. Une gestion raisonnable des ressources est donc préconisée. Pour les pesticides, des molécules moins toxiques et plus rapidement biodégradables sont recherchées. Des progrès sont également à réaliser dans la gestion de l'espace rural, en préservant des zones tampons, humides et boisées entre les parcelles cultivées et les cours d'eau qui drainent les nappes. Ces zones ont en effet une certaine action sur les nitrates.

VI.2. Ce qu'il reste à comprendre et à maîtriser

Les connaissances liées à la dynamique des agrégats bio-organo-minéraux dont la matière organique aquatique fait partie ressort comme un point fort qu'il est nécessaire de comprendre pour

une meilleure gestion des ressources en eau. Cette gestion doit prendre en compte aussi bien le choix des ressources (sûreté de l'approvisionnement) que leur traitement (sécurité de l'approvisionnement). Regroupant leur formation, leur constitution et les échanges de matières entre ces composés et le reste des contaminants de l'eau, elle pourrait constituer une excellente voie de recherche en vue de déterminer le rôle de ces agrégats dans le transfert et les modifications du statut des polluants (biodégradation, bioaccumulation et traitabilité). La mise au point d'une typologie des matières organiques aquatiques pourrait en résulter.

Outre les aspects déjà relevés plus haut, les échanges de matière entre la pollution transportée par la rivière et celle qui est immobilisée dans les sédiments et les vases devront être abordés aussi dans cet axe de recherche de la Zone Atelier. En effet, ils représentent une source ou un exutoire pour la pollution courante de la rivière. Si la plupart du temps, leur contribution reste marginale, son importance doit être évaluée lors des événements cycliques ou exceptionnels représentés par les crues et étiages. Lors de ces épisodes, les phénomènes d'immobilisation ou de transport de la pollution associée aux sédiments sont extrêmes. Leur importance dans le flux général de la matière le long du cours d'eau doit être évalué. Enfin, l'exportation des substances associées aux sédiments lors des dragages doit être pris en compte. Cette partie de ce thème est fortement reliée à la thématique des sédiments et de leur devenir, thématique susceptible de prendre une importance considérable dans un proche avenir.

VI.3. En ce qui concerne les données locales et les recherches à mener

La rareté des études spécialisées sur les matières organiques aquatiques dans le bassin mosellan suggère qu'il s'agit d'un axe extrêmement important qu'il faut explorer. Dans ce cadre, la priorité des premières études doit tenir compte des principaux moteurs d'évolution de la matière organique :

- Les transformations physico-chimiques subies par les matières organiques lors de leur transport depuis leur entrée présumée dans le milieu aquatique jusqu'à leur entrée dans une station de traitement des eaux potables. Dans ce cadre, on s'intéressera notamment à la spéciation de la matière organique (dissoute, colloïdale et particulaire) et à son évolution lors des mélanges d'eaux aux confluents. Les méthodes analytiques par couplage chromatographie – spectroscopie de masse d'une part et de spectroscopie Infra – Rouge et la mesure des propriétés de surface des phases solides d'autre part doivent permettre de comprendre comment évoluent les propriétés de transport et la traitabilité des substances organiques aquatiques sont influencées par les conditions environnantes et leurs variations lentes climatiques et ou brutales lors des mélanges aux confluents. Ces travaux seront effectués lors d'une thèse qui doit débiter en octobre 2001.
- Les transformations biochimiques des matières organiques en fonctions des mêmes paramètres que ceux qui sont pris en compte dans les travaux présentés plus haut (spéciation, nature des matières organiques, conditions environnantes). Cette partie des travaux sera précisée dans les mois qui viennent. Ils devraient faire l'objet d'une thèse qui débutera en octobre 2002.

Afin de prendre en compte d'une part la très grande complexité de structure de la matière organique aquatique et sédimentaire et d'autre part son évolution en continu, une approche

pluridisciplinaire est essentielle. Une telle approche implique un travail préalable d'entente entre les intervenants de cultures scientifiques différentes. Ainsi, la sélection des cibles d'étude, l'échantillonnage, le conditionnement et la distribution des échantillons entre laboratoires devront être parfaitement maîtrisés si l'on veut exploiter au maximum la grande diversité et la complémentarité des approches scientifiques envisagées dans le cadre de la Zone Atelier. Il s'agit là d'une opportunité offerte par l'existence de la Zone Atelier dont les équipes de recherche et les institutions gestionnaires du milieu qui la constituent sauront tirer le meilleur parti.