

Évaluation des flux de polluants prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie

C. Becouze¹, A. Dembélé^{1,3}, J.-L. Bertrand-Krajewski¹, M. Coquery² et C. Cren-Olivé⁴

¹ Université de Lyon, INSA Lyon, LGCIE - Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale, 34 avenue des Arts, F-69621 Villeurbanne cedex

(E-mail : celine.becouze@insa-lyon.fr)

² Cemagref, UR Qualité des eaux et prévention des pollutions, 3bis quai Chauveau, F-69336 Lyon cedex 09

³ CIRSEE-Suez-Environnement, 38 rue du Président Wilson, 78230 Le Pecq

⁴ SCA, CNRS, BP 22, 69390 Vernaison

Résumé

L'objectif du projet ESPRIT est de quantifier et modéliser les flux de substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau dans les rejets urbains par temps de pluie (RUTP). Cet article présente les premiers résultats obtenus pour les polluants métalliques et organiques en phase dissoute. Les campagnes d'échantillonnage sont réalisées sur deux sites expérimentaux de l'OTHU : Chassieu (185 ha, site industriel, réseau séparatif) et Écully (245 ha, zone résidentielle, réseau unitaire). Pour chaque campagne, 31 polluants organiques et 26 métaux sont analysés. Six polluants organiques ont été détectés sur 19 recherchés (analysés par LC-FLD-MS/MS) et 21 métaux pour 26 mesurés. L'analyse des résultats a mis en évidence une différence des flux spécifiques par hectare actif entre les deux sites. Les différences les plus marquées concernent le strontium, le rubidium, l'arsenic et le titane (0.658 g/ha actif à Écully et 0.048 g/ha actif à Chassieu pour le titane). Les flux de produits phytosanitaires (diuron, chlorfenvinphos) sont les plus élevés à Écully. Une variabilité inter-événementielle importante des masses événementielles de polluants est observée à Écully sur quatre événements pluvieux.

Mots clés

Directive cadre sur l'eau, métaux, rejets urbain de temps de pluie, réseau séparatif, réseau unitaire, substances prioritaires

INTRODUCTION

Les Rejets Urbains de Temps de Pluie (RUTP) sont constitués de l'ensemble des eaux rejetées i) par les installations d'épuration (mélange d'eaux usées et pluviales traitées), ii) par les déversoirs d'orage (mélange d'eaux usées et pluviales non traitées) et iii) par les exutoires pluviaux (eaux pluviales généralement non traitées), pendant un événement pluvieux et pendant la période de temps sec qui lui succède, au cours de laquelle le système d'assainissement n'a pas encore retrouvé un fonctionnement normal de temps sec. Ils sont caractérisés par une très forte variabilité de leur quantité et de leur qualité, aussi bien d'un événement pluvieux à un autre qu'au cours d'un même événement.

La réduction des flux polluants transportés par les RUTP est devenue un enjeu majeur pour de nombreuses municipalités pour améliorer la qualité des masses d'eau et atteindre les objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE ; EC 2000). Cette directive prévoit un retour à un "bon état" écologique et chimique des masses d'eau d'ici 2015. Une liste de 41 substances prioritaires (Tableau 1) a été établie en fonction de leur occurrence dans les milieux aquatiques et de leur toxicité pour l'environnement et pour la santé humaine (EC, 2008).

Le travail présenté dans cet article est effectué dans le cadre du projet ESPRIT (Évaluation des substances prioritaires dans les rejets inhérents au temps de pluie) qui constitue une des actions du projet Rhodanos « Traitement des eaux » du pôle de compétitivité Axelera « Chimie et environnement ». L'objectif général d'ESPRIT est de quantifier et de modéliser les flux de substances prioritaires dans les RUTP.

Tableau 1. Liste des 41 substances polluantes prioritaires de la DCE mesurées dans les RUTP (EC, 2008)

N°	Nom	N°	Nom
1	Alachlore * **	24	Nonylphénol **
2	Anthracène **		4-para-nonylphénol
3	Atrazine * **	25	Octylphénol **
4	Benzène		Para-ter-octylphénol
	Pentabromodiphényléther	26	Pentachlorobenzène
5	Octa	27	Pentachlorophénol
	Déca		HAP **
6	Cadmium et ses composés		Benzo(a)pyrène **
7	C10-13 Chloroalcanes		Benzo(b)fluoranthène **
8	Chlorfenvinphos * **	28	Benzo(g,h,i)perylène **
9	Chlorpyrifos *		Benzo(k)fluoranthène **
10	1,2 – dichloroéthane		Indéno(1,2,3-cd)pyrène **
11	Dichlorométhane	29	Simazine **
12	Di (2-éthylhexyl) phtalate (DEHP)**	30	Tributylétain TBT
13	Diuron **	31	Trichlorobenzène TCB *
14	Endosulfan *	32	Trichlorométhane (chloroforme)
15	Fluoranthène **	33	Trifluraline *
16	Hexachlorobenzène *		Aldrine *
17	Hexachlorobutadiène *		Tétrachlorure de carbone
18	Hexachlorocyclohexane -Lindane *		Total DDT *
19	Isoproturon **		Para-para DDT *
20	Plomb et ses composés		Dieldrine *
21	Mercure et ses composés		Endrine *
22	Naphtalène *		Tétrachloroéthylène
23	Nickel et ses composés		Trichloroéthylène
			Isodrine *

* analyse GS-MS, **analyse LC-FLD-MS/MS (voir Figure 3)

MATERIELS ET METHODES

Description des sites d'étude

Les campagnes de mesure sont effectuées sur deux sites expérimentaux de l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU) installé sur le territoire du Grand Lyon (www.othu.org) : Ecully et Chassieu. Les caractéristiques principales en sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Résumé des caractéristiques des sites expérimentaux

	Ecully	Chassieu
Occupation du sol	habitat résidentiel	zone industrielle
Surface totale (ha)	245	185
Surface active moyenne (ha)	60	54
Pente moyenne (%)	2	0.4
Imperméabilisation (%)	42	75
Type de réseau	unitaire	séparatif

Sur chaque site, des capteurs, mis en place dans le cadre de l'OTHU, permettent de mesurer en continu, à l'exutoire des bassins versants, la hauteur d'eau, la vitesse de l'écoulement et la conductivité. Les prélèvements sont effectués dans un canal de mesure placé en dérivation et alimenté par une pompe péristaltique avec un débit de 1 L/s et une vitesse moyenne d'aspiration de 1 m/s.

Prélèvements et analyses

Modalités d'échantillonnage

Les échantillons sont prélevés au moyen de préleveurs automatiques Büher 4010 équipés d'un tuyau d'aspiration en téflon, réfrigérés à 4°C et munis d'un jeu de 24 flacons de 1 L en verre. L'objectif est de constituer des échantillons moyens représentatifs pour déterminer les concentrations moyennes événementielles pour les différents polluants. Il est prévu de réaliser les prélèvements proportionnellement au volume écoulé à l'exutoire. Pour des raisons techniques de pilotage des préleveurs, des modalités différentes ont été adoptées à titre provisoire : les prélèvements instantanés sont effectués à pas de temps constant de 15 minutes. Quatre prélèvements sont regroupés au sein d'un flacon de 1 L. L'échantillon moyen événementiel est constitué manuellement et proportionnellement aux volumes écoulés en tenant compte de la conductivité pour identifier les prélèvements effectués pendant l'événement pluvieux, en excluant ceux correspondant au temps sec. Les flacons utilisés pour l'échantillon moyen événementiel sont en polyéthylène pour les analyses de métaux et en verre ambré pour les polluants organiques.

Analyses des métaux

Les analyses sont effectuées systématiquement pour 26 métaux, dont les quatre indiqués Tableau 1 (Cd, Pb, Ni et Hg). Tous les dispositifs utilisés pour les analyses (unité de filtration, filtres ...) sont préalablement lavés à l'acide nitrique à 20 % puis à l'acide chlorhydrique à 10 % et rincés à l'eau ultra pure Milli-Q. Les échantillons sont filtrés sous hotte à flux laminaire avec des unités de filtration en polycarbonate sur des filtres pré-pesés d'une porosité de 0.45 µm en PVDF (cas particulier : filtres en Téflon pour le mercure analysé séparément). Les filtrats obtenus sont immédiatement acidifiés avec de l'acide nitrique ultra-pur à 0.2 % pour les métaux et de l'acide chlorhydrique à 0.5 % pour le mercure. Ils sont ensuite stockés à 4°C à l'obscurité jusqu'à l'analyse. Les filtres sont placés dans des boîtes de Pétri en plastique et séchés durant 24 h à 50°C, puis transférés dans un dessiccateur et repesés. Ils sont ensuite minéralisés à l'eau régale (HNO₃ : HCl, 3:1) dans un four micro-onde. Les échantillons obtenus (dissous et particulaire) sont finalement analysés par ICP-MS (ISO, 2003), comme indiqué Figure 1.

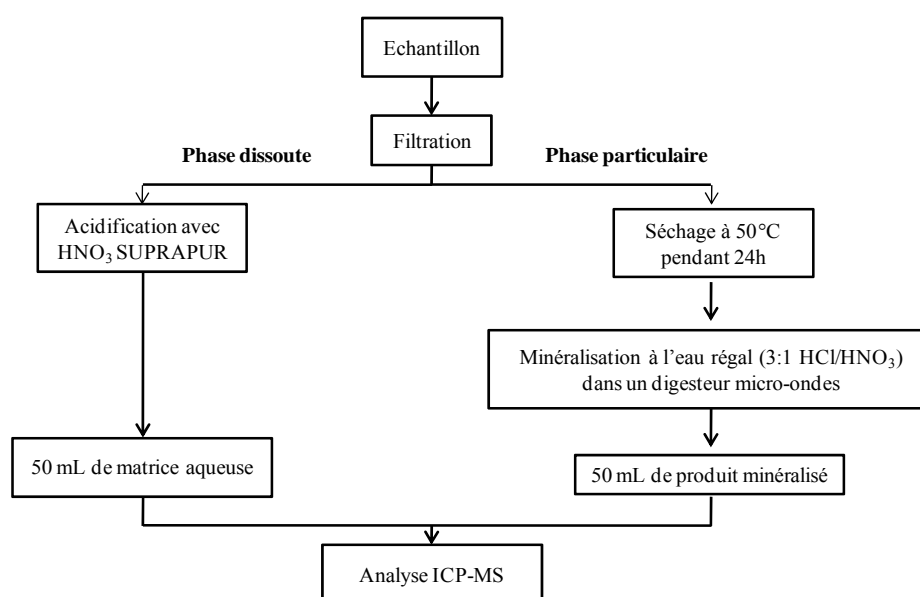


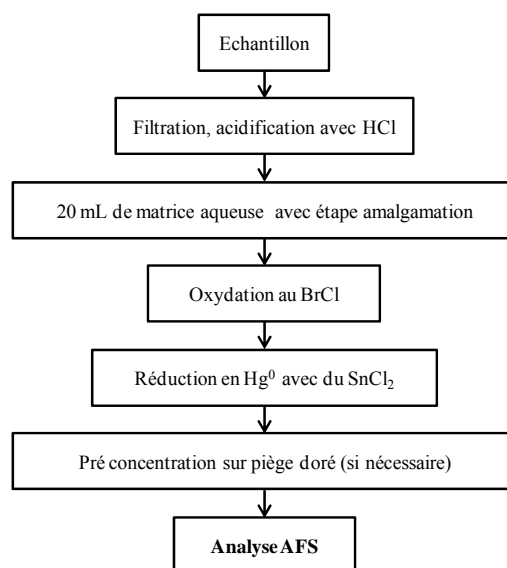
Figure 1. Protocole d'analyse des métaux dans les phases dissoute et particulaire (sauf le mercure)

Cet article présente quelques premiers résultats obtenus en phase dissoute. Les limites de quantification correspondantes sont indiquées Tableau 3.

Tableau 3. Limites de quantification des métaux en phase dissoute

Substances	Abréviations	LQ (µg/L)	Substances	Abréviations	LQ (µg/L)
Aluminium	Al	5	Manganèse	Mn	0.1
Antimoine	Sb	0.1	Molybdène	Mo	0.05
Argent	Ag	0.5	Nickel	Ni	0.05
Arsenic	As	0.05	Plomb	Pb	0.1
Baryum	Ba	5	Rubidium	Rb	0.05
Bore	B	2	Sélénium	Se	0.5
Cadmium	Cd	0.01	Strontium	Sr	0.5
Chrome	Cr	0.05	Thallium	Tl	0.2
Cobalt	Co	0.1	Titane	Ti	0.1
Cuivre	Cu	0.05	Uranium	U	0.1
Etain	Sn	0.1	Vanadium	V	0.4
Fer	Fe	0.5	Zinc	Zn	0.5
Lithium	Li	0.05			

L'analyse de la fraction dissoute du mercure est réalisée selon la méthode standard de l'EPA (Environmental Protection Agency) (EPA, 2002). Dans un premier temps, les échantillons sont oxydés au BrCl, puis après ajout d'hydroxylamine (NH₂OH, HCl) pour neutraliser le BrCl restant, Hg²⁺ est réduit en Hg⁰ en utilisant une solution de chlorure stanneux (SnCl₂). Le mercure est détecté après une pré-concentration sur un piège doré en utilisant un spectrophotomètre à fluorescence atomique automatisé (AFS). La limite de quantification de la méthode est de 0.5 ng/L. La méthode d'analyse du mercure en phase particulaire est en cours de validation. Les particules collectées sur les filtres sont minéralisées en utilisant un mélange HNO₃ : HCl, 9:1 durant 3 h à 90°C. Le mercure est ensuite mesuré en utilisant la même procédure analytique que pour la phase dissoute.

**Figure 2.** Protocole d'analyse du mercure dans la phase dissoute

Analyses des micropolluants organiques

Une méthode multi-résidus par chromatographie liquide en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse a été développée et validée pour l'analyse globale de 36 composés organiques prioritaires listés dans la DCE (Barrek *et al.*, 2008). Les échantillons sont préalablement filtrés à 0.45 µm sur un filtre en ester de cellulose. La méthode analytique comporte ensuite trois étapes (Figure 3) :

- une extraction en phase solide automatisée permet le piégeage simultané des 36 composés contenus dans le filtrat ;
- une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse avec ionisation électronique en mode SIM (GC-MS-EI-SIM) permet de détecter et de quantifier 20 composés volatils ;
- une chromatographie liquide couplée avec une détection à fluorescence et un spectromètre de masse (LC-FLD-M/MS) permet de détecter et de quantifier 20 composés moins volatils.

Le Tableau 1 précise, pour chaque substance prioritaire étudiée dans le projet ESPRIT, la technique analytique retenue. Les limites de quantification sont indiquées Tableau 4.

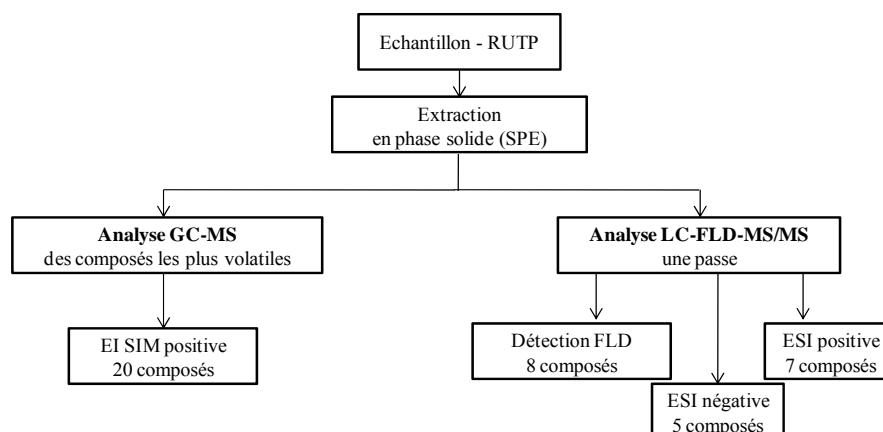


Figure 3. Protocole analytique des substances organiques en phase dissoute

Tableau 4. Limites de quantification des micropolluants organiques en phase dissoute

Substances	LQ (ng/L)	Substances	LQ (ng/L)
alachlore	9	benzo (b) fluoranthène	30
anthracène	2	benzo (g,h,i) perylène	10
atrazine	1	benzo (k) fluoranthène	4
chlorfenvinphos	0.1	indeno (1,2,3 cd) pyrène	10
chlorpyrifos	53	simazine	0.1
diuron	6	1,2,4-trichlorobenzène	25
endosulfan A	67	trifluraline	45
fluoranthène	2	aldrine	32
hexachlorobenzène	36	op DDT	30
hexachlorobutadiène	27	pp DDT	41
isoproturon	2	dieldrine	28
naphtalène	30	endrine	42
nonylphénol	30	isodrine	49
4-nonylphénol	6	α -Hexachlorocyclohexane	35
octylphénol	10	β -Hexachlorocyclohexane	35
para-ter-octylphénol	5	γ -Hexachlorocyclohexane	35
pentachlorophénol	0.7	δ -Hexachlorocyclohexane	35
benzo (a) pyrène	27	DEHP	17

RESULTATS ET DISCUSSION

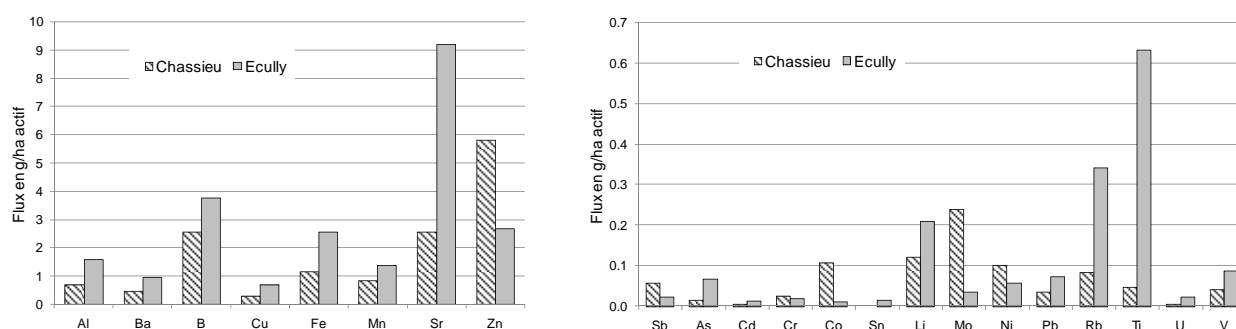
Flux polluants spécifiques à Ecully et Chassieu

Les flux polluants spécifiques (g/ha actif) sont calculés en multipliant les concentrations moyennes événementielles par les volumes totaux écoulés à l'exutoire des bassins versants par unité de surface active. Les flux calculés pour l'événement pluvieux du 4 mars 2008 sont présentés Figure 4 et Figure 5.

Tableau 5. Caractéristiques de la pluie du 4 mars 2008 sur les 2 bassins versants étudiés

Date de l'événement pluvieux	04/03/2008	
Site d'échantillonnage	Écully	Chassieu
Durée de la pluie (h)	13.55	12.54
DTS (h)	9.35	9.41
Intensité maximale (mm/h)	12.6	4.2
Hauteur précipitée (mm)	4.5	3.1
MES (mg/L)	286	230
Volumes totaux écoulés (m ³)	2623	962

Selon le métal en phase dissoute considéré, le site le plus pollué n'est pas le même. Les différences les plus marquées concernent le strontium, le rubidium, l'arsenic et le titane : les flux de Sr, Rb et As calculés à Écully sont 4 fois supérieurs à ceux de Chassieu ; le flux de Ti est 13 fois plus élevé à Écully (0.658 g/ha actif) qu'à Chassieu (0.048 g/ha actif). Cette différence est aussi observée pour l'événement du 21 avril 2008 (résultats non présentés) mais cette tendance reste à confirmer par les prochaines campagnes. Le titane entre dans la composition des peintures, des matières plastiques, du papier, de certains médicaments, etc. Il est possible que les apports de titane à Écully (réseau unitaire) soient liés aux eaux usées résiduares. Cette hypothèse ne pourra être testée qu'en effectuant des campagnes de temps sec. Réciproquement, les flux de cobalt et de molybdène sont environ 6 fois supérieurs à Chassieu qu'à Écully (0.241 et 0.037 g/ha actif respectivement). Compte tenu de l'occupation du site à Chassieu, les sources de ces métaux sont vraisemblablement d'origine industrielle. Les flux des autres métaux varient seulement du simple au double selon le site : ils sont plus élevés pour Zn, Sb et Ni à Chassieu, et pour Al, Ba, B, Cu, Fe, Mn, Cd, Li, Pb et V à Écully.

**Figure 4.** Flux spécifiques de métaux (phase dissoute) à Écully et Chassieu pour la pluie du 4 mars 2008

Les flux de produits phytosanitaires utilisés comme désherbants ou insecticides par les particuliers (usage non agricole) et pour l'entretien des voiries par les municipalités (diuron, chlorfenvinphos, atrazine dont l'usage est cependant interdit depuis 2003) sont plus élevés à Écully. La même hiérarchie est observée pour les surfactants (nonylphénols et para-ter-octylphénols). En effet, les nonylphénols sont présents dans une large gamme de produits comme les plastiques, les lubrifiants, les produits phytosanitaires mais également dans les détergents ménagers, les désodorisants et de très nombreux autres produits à usage domestique. Deux produits phytosanitaires à usage agricole (isoproturon et simazine) sont détectés seulement à Chassieu. Des zones de cultures situées à proximité du site de mesure pourraient expliquer la présence de ces deux herbicides dans les RUTP.

Les flux de fluoranthène sont analogues pour les deux sites. L'analyse de ces résultats est à compléter avec les résultats sur la phase particulaire car cet HAP est présent majoritairement dans cette phase.

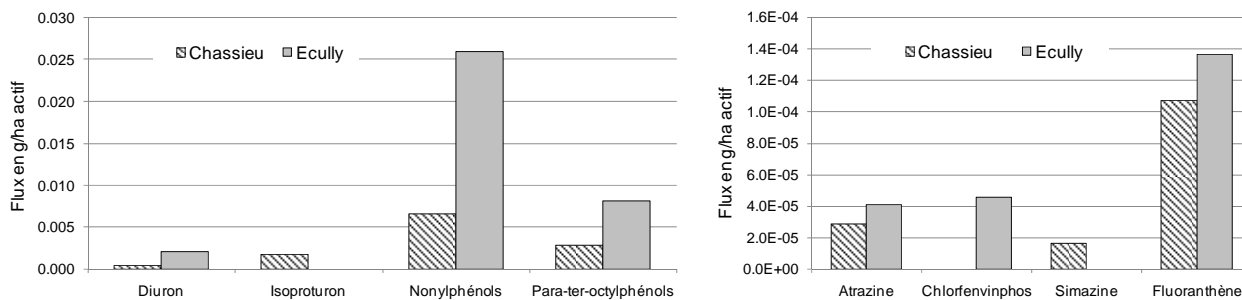


Figure 5. Flux spécifiques des polluants organiques (phase dissoute) à Écully et Chassieu pour la pluie du 4 mars 2008

Variabilité inter-événementielle à Écully

Les masses de polluants sont calculées en multipliant les concentrations moyennes événementielles par les volumes totaux écoulés à l'exutoire des bassins versants. Les masses calculées pour quatre événements pluvieux à Écully sont présentées Figure 6 et Figure 7.

Tableau 6. Caractéristiques des 4 événements pluvieux étudiés à Écully

Date de l'événement pluvieux	04/03/2008	14/04/2008	21/04/2008	27/05/2008
Durée de la pluie (h)	13.55	2.20	9.1	2.06
DTS (h)	10	34	44	14
Intensité maximale (mm/h)	12.6	7.2	6.0	6.0
Hauteur précipitée (mm)	4.6	5.8	2.5	1.4
MES (mg/L)	286	63	213	205
Volumes totaux écoulés (m ³)	2623	2208	1100	380

A l'exclusion de l'aluminium et du fer, les masses de métaux dissous les plus élevées sont mesurées pour l'événement du 4 mars. On observe des masses plus faibles, globalement décroissantes, pour les trois autres événements. Cette observation peut être expliquée par une influence des caractéristiques des événements pluvieux différents (Imax, DTS, durée de la pluie, etc). Des hypothèses plus détaillées seront proposées lorsque les données acquises seront plus nombreuses.

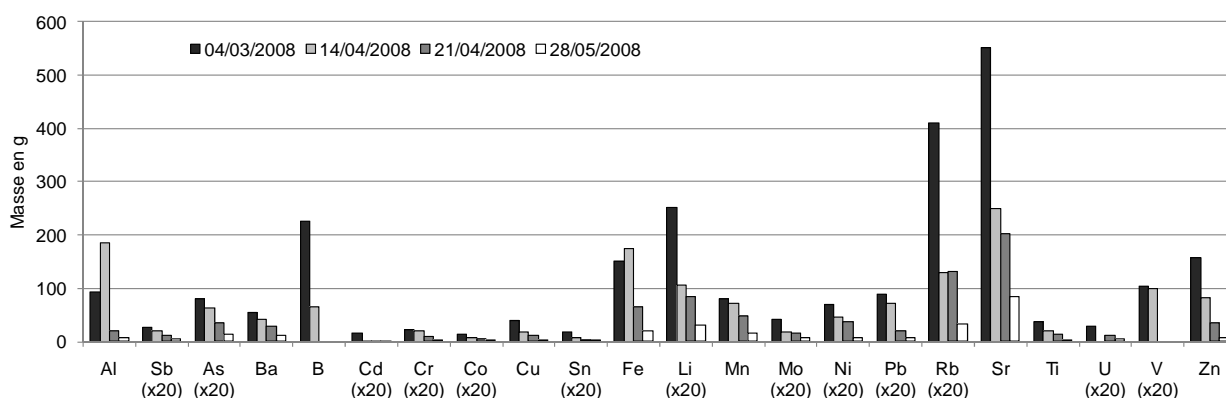


Figure 6. Masses de métaux (phase dissoute) à Écully pour 4 événements pluvieux (mars à mai 2008)

Les masses de polluants organiques sont très variables entre événements pluvieux. Les produits phytosanitaires (atrazine, chlorfenvinphos, diruon et simazine) sont utilisés de façon ponctuelle selon la période de l'année d'où une détection disparate entre les événements. Les masses des deux surfactants sont également variables entre événements. Une étude sur une période plus longue permettra une meilleure interprétation des phénomènes observés.

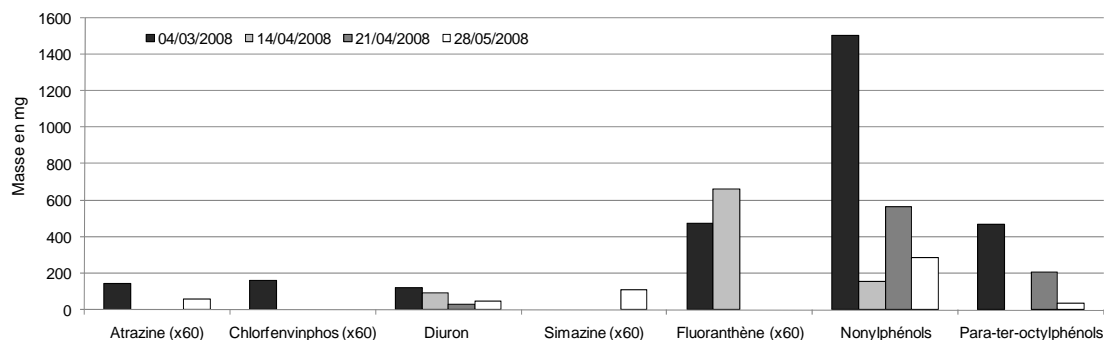


Figure 7. Masses de polluants organiques (phase dissoute) à Écully pour 4 événements pluvieux (mars à mai 2008)

CONCLUSION

Le projet ESPRIT a pour objectif d'évaluer les concentrations moyennes événementielles et les flux, dans les RUTP, de 41 substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Deux sites expérimentaux de l'OTHU ont été choisis pour effectuer les campagnes d'échantillonnage : Chassieu et Ecully. Les premiers résultats obtenus dans la phase dissoute ont montré une différence des flux spécifiques par hectare actif entre les deux sites. Les polluants organiques sont présents majoritairement à Ecully, ainsi que les métaux. Une variabilité inter-événementielle significative est observée à Ecully pour les polluants organiques et les métaux. Ces résultats seront à confirmer par les analyses des prochaines campagnes. Ces premiers résultats seront complétés par l'analyse de la phase particulaire pour les métaux (analyses en cours). Par ailleurs, le protocole analytique des polluants organiques en phase particulaire est en cours de validation. Une étude des retombées atmosphériques par temps sec et temps de pluie est également réalisée en parallèle afin d'identifier l'origine des apports en substances polluantes (Dembélé *et al.*, 2008). Elle permettra d'estimer les masses de polluants apportées uniquement par les eaux de ruissellement à la surface des bassins versants. Par ailleurs, des études granulométriques, de vitesses de chute et microscopiques seront réalisées pour permettre une caractérisation plus précise des particules transportées dans les RUTP.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'action de recherche ESPRIT du projet RHODANOS du pôle de compétitivité Axelera « Chimie Environnement ». Les partenaires sont : INSA-Lyon (coord.), Cemagref-Lyon, SCA-CNRS, Suez Environnement, SDEI et le Grand Lyon. Le projet est financé par la Région Rhône-Alpes, le Grand Lyon, le FCE - Fonds de Compétitivité des Entreprises, Suez Environnement et l'ANRT. Site internet : www.esprit-rhodanos.fr

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Barrek S., Tribalat L., Baudot R., Dessalces G., Grenier-Loustalot M.-F., Cren-Olivé C. (2008). Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography coupled to mass spectrometry and fluorescence detector in surface and ground waters. Soumis à *Journal of Chromatography Analysis*
- Dembélé A., Becouze C., Bertrand-Krajewski J.-L., Coquery M., Cren C. (2008). Prototypage de collecte des retombées atmosphériques sèches et humides : description du dispositif, mode de fonctionnement et résultats préliminaires. *Actes des JDHU 2008 - Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine*, Nancy, France, 14-15 octobre 2008, 8 p.
- EC (2000). *Directive 2000/60/CE du parlement Européen du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique dans le domaine de l'eau*. *Journal officiel des communautés européennes*, L327/1 du 22 décembre 2000. Disponible sur : <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32000L0060:FR:HTML>>.
- EC (2008) *Position commune 03/2008 en vue de l'adoption de la directive 2008/ /CE du parlement européen et du conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau*, JO UE, C71E/1, 18/03/2008.
- EPA (2002). *Mercury in water by oxydation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. Method 1631*, Revision E. Washington, DC (USA): U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment.
- ISO (2003). *NF EN ISO 17294-2 - Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: determination of 62 elements*. Paris (France): AFNOR, 22 p.