

Etude du transport de polluants prioritaires sur des sols urbains par l'analyse des retombées atmosphériques sèches

C. Becouze¹, A. Dembélé^{1, 2}, Jean-Baptiste Baugros³, L. Wiest³, R. Baudot³,
J.-L. Bertrand-Krajewski¹, B. Barillon², C. Cren-Olivé³

¹ Université de Lyon, INSA Lyon, LGCIE, 34 avenue des Arts, F-69621 Villeurbanne cedex

² CIRSEE-Suez-Environnement, 38 rue du Président Wilson, 78230 Le Pecq

³ USR 59, Service Central d'Analyse, CNRS, Echangeur de Solaize, Chemin du Canal, 69360 Solaize ;

c.cren@sca.cnrs.fr

1. INTRODUCTION

Les retombées atmosphériques, objet de cet article, sont une des sources des substances polluantes transportées par les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) après ruissellement des eaux de pluie sur les sols. Plusieurs études relatives à la qualité des eaux ont montré la part importante des retombées atmosphériques (par exemple [1]; [2]) dans la charge polluante des RUTP.

On distingue deux types de retombées atmosphériques : les retombées sèches (aérosols, poussières, matières en suspension provenant du sol) et humides (eau de pluie). La majorité de ces études porte sur les retombées humides [3]. Quant aux retombées sèches, si elles sont largement étudiées pour une meilleure connaissance de la qualité de l'air [4], elles ne le sont presque pas dans le but de quantifier leurs contributions dans le bilan global des masses de substances polluantes des RUTP et plus particulièrement des sols urbains, par manque de méthodologie analytique adaptée. De ce fait, les échantillonneurs classiques de poussières, tels que le CIP10 utilisant des systèmes d'aspiration de l'air, ne sont pas adaptés pour connaître l'apport des retombées atmosphériques naturelles sèches dans la pollution des sols urbains.

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 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 et notamment sur les sols urbains. Cette communication présente la description du prototype d'échantillonneur des retombées atmosphériques que nous avons développé pour les besoins de notre étude, les développements analytiques effectués pour l'analyse des substances prioritaires de la Directive Cadre Eau [5] dans les retombées atmosphériques sèches, ainsi que les résultats obtenus pour les flux des polluants organiques sur deux sites expérimentaux de l'OTHU : Chassieu et Ecully.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1- Sites expérimentaux

Les campagnes de mesure sont effectuées sur deux sites expérimentaux sur le territoire du Grand Lyon : Ecully et Chassieu (voir figure 1). Ces sites sont instrumentés et suivis par l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU) (www.othu.org). Leurs caractéristiques principales sont présentées dans le tableau 1.



Figure 1 - Vues aériennes des sites et contours des bassins versants d'Écully (à gauche) et de Chassieu (à droite) (source Google EarthTH).

Tableau 1- Caractéristiques principales des sites de Chassieu et d'Écully

	Écully	Chassieu
Localisation	Ouest de Lyon	Est de Lyon
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

2.2 - Modalités d'échantillonnage

Il a été mis en place un prototype de collecte automatique des retombées atmosphériques sèches et des eaux météoriques [6]. Ce prototype est installé sur chacun des sites : la Figure 2 présente celui de Chassieu. Chaque prototype comprend deux bacs en polyéthylène (800 x 600 x 220 mm) ouverts en alternance : le premier collecte les retombées atmosphériques sèches (ouvert en temps sec) et le second les eaux météoriques (ouvert en temps de pluie). Les surfaces collectrices des bacs ont été recouvertes de Téflon pour empêcher les éventuelles interactions (relargage, adsorption, ...) entre le polyéthylène et les substances à mesurer. Les bacs sont montés sur un support en aluminium fixé au sol et haut de 1.5 m. La fermeture des bacs est assurée par des volets roulants électriques étanches. Un inverseur a été intégré au circuit électrique pour empêcher l'ouverture simultanée des deux bacs. La collecte des échantillons est effectuée au moyen d'un tuyau en Téflon muni d'un robinet. Un pluviographe à pesée OTT Pluvio 200 complète le système et fournit les informations pluviométriques nécessaires à la commande automatisée du prototype. Cette commande est assurée par un automate OTT LogoSens DataLogger relié à la centrale d'acquisition de données. Les retombées atmosphériques sèches sont collectées toutes les 3 semaines environ.



Figure 2 - Prototype d'échantillonneur des retombées atmosphériques sèches et des eaux météoriques installé à Chassieu (ici en position temps sec)

2.3 - Méthodes analytiques

Si des méthodes d'analyse ont été décrites pour la quantification des substances prioritaires dans différentes matrices aqueuses, la littérature se révèle très pauvre en ce qui concerne les matrices solides et plus particulièrement les retombées atmosphériques sèches.

La détection et la quantification de contaminants organiques dans ce type de matrices solides sont de véritables défis analytiques compte tenu de la diversité des substances dangereuses recherchées, de leur présence généralement à l'état de traces et de la complexité des matrices environnementales qui rend délicate l'étape d'extraction.

Dans ce contexte, il a été développée une méthodologie (Figure 3) permettant l'extraction, l'identification et la quantification d'une trentaine de substances prioritaires définies dans REACH (Registration, Evaluation, Autorisation of Chemicals) dans des retombées atmosphériques sèches sous forme de poudre [7]. Ces limites de détection sont comprises entre 5 ng.kg^{-1} et $1,7 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les matrices solides. Les limites de quantification permettent d'atteindre des valeurs de l'ordre du $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour la plupart des composés répondant aux futures exigences réglementaires et environnementales.

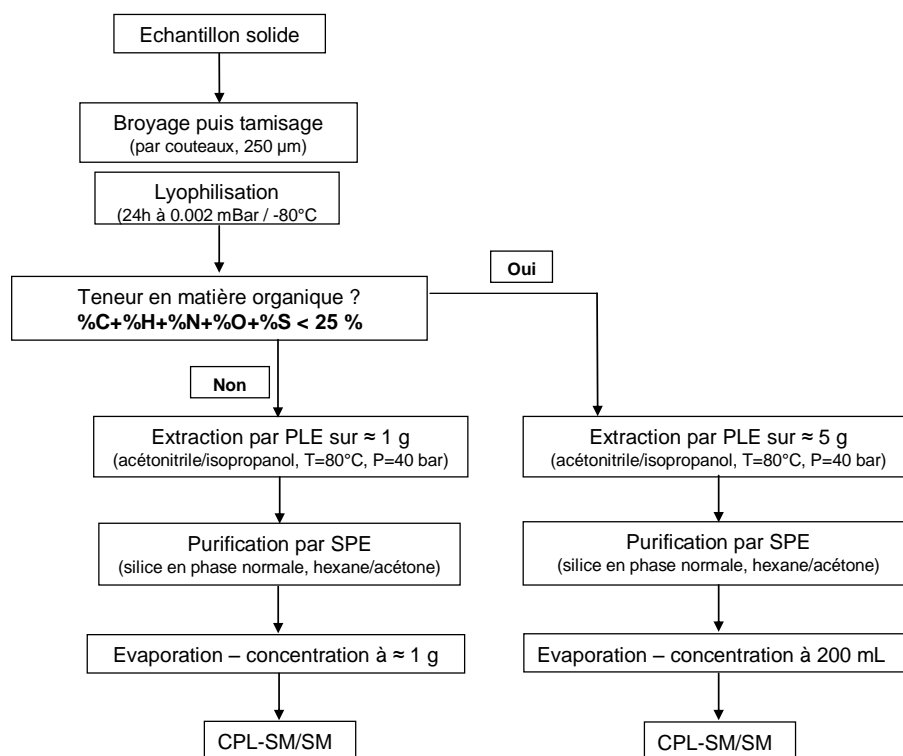


Figure 3 - Schéma du protocole analytique mis en place pour l'analyse des substances organiques de REACH dans la matrice solide

Une deuxième méthode est en cours d'élaboration pour l'identification et la quantification de 36 composés organiques prioritaires définies dans la Directive Cadre européenne sur l'Eau dans des retombées atmosphériques sèches et humides où les particules sont analysées directement sur le filtre (Figure 4).

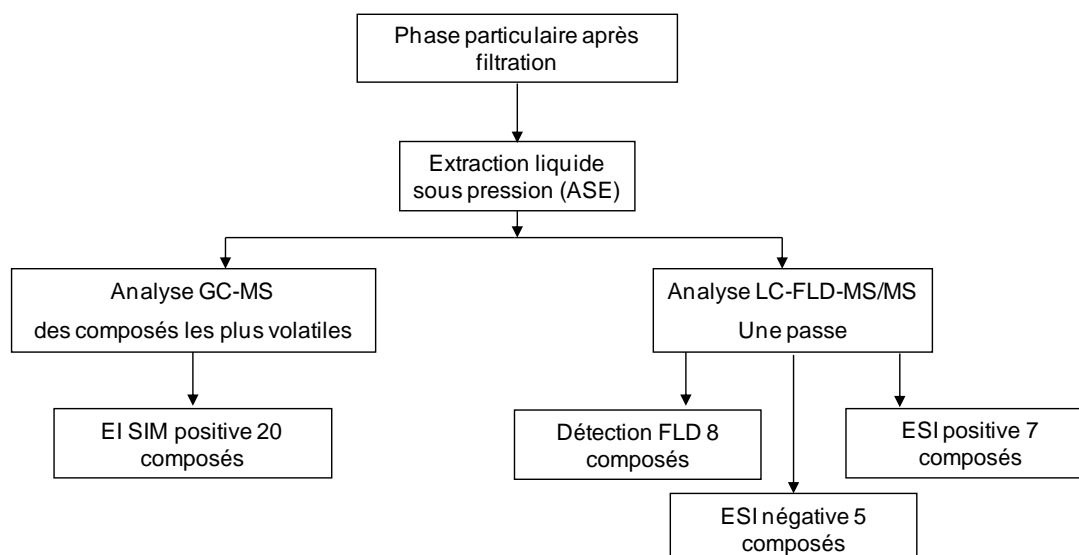


Figure 4 - Protocole analytique des substances organiques prioritaires de la DCE en phase particulaire

L'étape clé de ces analyses reste la préparation des échantillons (sur filtres d'ester de cellulose ou en poudre). La stratégie analytique adoptée ensuite est basée sur l'analyse en GC-MS de la fraction la plus volatile suivie d'une analyse plus complète en LC-FLD-MS/MS afin d'obtenir d'une part une vision la plus exhaustive possible de l'échantillon, et d'autre part des limites de détection compatibles avec les études engagées

3 - RESULTATS ET DISCUSSION

La méthodologie mise en place dans le cadre de REACH a été appliquée d'une part aux retombées atmosphériques échantillonnées sur les sites choisis et d'autre part à d'autres matrices solides, telles que des sédiments de rivière (Rhône, France), des boues de stations d'épuration ou encore des dépôts de toiture. Les concentrations mesurées sont rapportées à la masse d'échantillon sec (Figure 5).

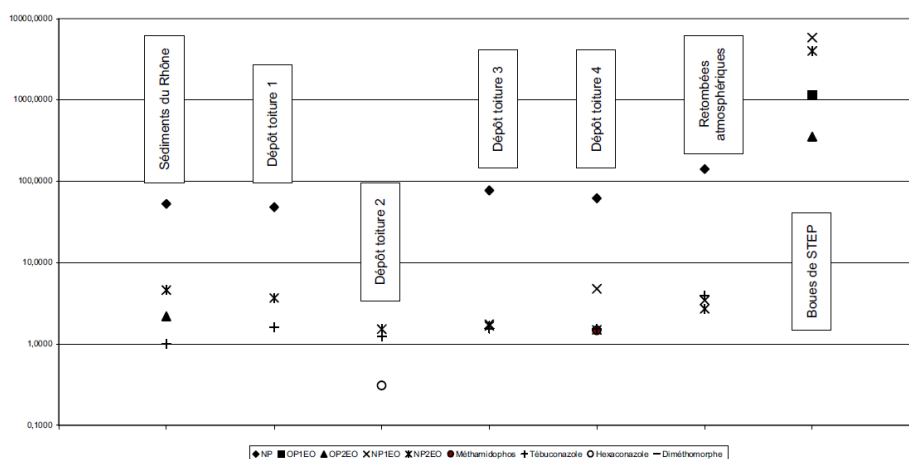


Figure 5- Résultats en ppb (mg.kg^{-1}) sur les échantillons solides analysés par la méthode mise au point en CPL-SM/SM

Les retombées atmosphériques analysées sont collectées à la fois à proximité de zones agricoles mais aussi de zones industrielles. Les composés détectés sont 2 pesticides, le diméthoate et le tébuconazole à 3,9 ppb et 6 alkylphénols (4 éthoxylates et les NPs et OP). C'est d'ailleurs dans cette matrice que l'on relève la plus forte concentration en tébuconazole et en NP (141 ppb). On constate, en effet, une présence d'alkylphénols éthoxylés dans la plupart des échantillons analysés, avec des ultra-traces de fongicides et certains pesticides.

4 - CONCLUSION

La mise au point d'une méthode d'analyse de contaminants multi-familles à partir de matrices solides environnementales nécessite l'optimisation de deux étapes primordiales : la méthode d'extraction et la purification. Il a été ainsi validé les limites de détection et de quantification de la méthode mise au point, nous permettant d'atteindre des valeurs de l'ordre de la quinzaine de $\mu\text{g.kg}^{-1}$. L'application de cette méthode à des échantillons réels nous a permis de quantifier les alkylphénols et certains pesticides dans des matrices aussi variées que des boues de STEP, des matières en suspension de rivières, des retombées atmosphériques et des dépôts de toiture.

La mise au point d'une deuxième méthode multi-résidus sur les particules récupérées après filtration des retombées atmosphériques humides et sèches, permettra d'identifier et de quantifier les apports du compartiment atmosphérique en substances organiques prioritaires.

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, 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 Entreprise, Suez Environnement et l'ANRT. Site internet : www.esprit-rhodanos.fr

Références

- [1] Krom M. D., Gang P., Mortimer R. (1999). Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: sources, fluxes, and possible impact. *Limnol. Oceanogr.*, 44(7), 1683-1692.
- [2] Rossini P. (2005). Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy. *Science of the Total Environment*, 349, 190-200.
- [3] Azimi S. (2004). *Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Île-de-France*. Thèse de doctorat : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 273 p. + annexes.
- [4] Scheyer A (2004). *Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie*. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Novembre 2004, 208 p.
- [5] EC (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *JO L 327 du 22.12.2000*, 1-73.
- [6] Dembélé A., Becouze C., Bertrand-Krajewski J.-L., Barillon B., Coquery M., Cren-Olivé C. (2008). Prototype de collecte des retombées atmosphériques sèches et humides : description du dispositif, mode de fonctionnement et premiers résultats pour les métaux dissous. *Acte des JDHU 2008 – 3^e Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine*, Nancy, France, 14-15 octobre 2008, 95-102.
- [7] Baugros J.B. (2008). *Recherche et développement dans le domaine des substances chimiques : préparation aux réponses du système REACH*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Décembre 2008, 419 p.