



ACTION N°2.2. FLUX ET SOURCES DES POLLUANTS PRIORITAIRES DANS LES EAUX PLUVIALES URBAINES EN LIEN AVEC L'USAGE DU TERRITOIRE

OBJECTIFS

Ce travail de recherche conduit dans le cadre de la phase 3 du programme de recherche OPUR a débuté en novembre 2006. Il cherche à évaluer, principalement, la contamination des eaux pluviales urbaines et a comme objectifs :

- ❑ Etendre la zone d'investigation d'OPUR à la banlieue parisienne en intégrant des sites expérimentaux drainés par des réseaux d'assainissement séparatifs et présentant un « gradient » d'urbanisation allant du périurbain jusqu'à l'urbain dense.
- ❑ Evaluer les flux de polluants dans les eaux pluviales urbaines. L'accent est mis sur les polluants prioritaires cités dans la directive cadre européenne 2000/60/CE et susceptibles d'être présents dans les eaux pluviales urbaines. On cherchera en particulier à relier l'usage du territoire et les pratiques urbaines aux flux exportés.
- ❑ Caractériser la contribution des différentes activités humaines aux flux de polluants à l'exutoire des bassins versants par temps de pluie.

L'enjeu est donc une meilleure connaissance de la qualité des eaux dans les réseaux d'assainissement par temps de pluie ; ce qui permettra d'avoir les premières bases pour l'élaboration de modèles permettant de prévoir les flux de polluants par temps de pluie à partir d'une description détaillée de l'occupation des sols et des sources potentielles de polluants.

BILAN 2008

1. Choix et équipements des sites :

4 sites expérimentaux ont été choisis, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 1. Les trois premiers sites sont drainés par des réseaux séparatifs et présentent un gradient décroissant d'urbanisation. Le quatrième site est représentatif d'un centre urbain dense drainé par un réseau unitaire.

Tableau 1. Caractéristiques des sites OPUR 3

Site	Département	Surface (ha)	Type du réseau	Type d'urbanisation
Zac Paris Rive Gauche	Paris 13 ^{ème} (75)	64	séparatif	Urbain très dense
Noisy-le-Grand	Seine Saint-Denis (93)	230	séparatif	Urbain dense de banlieue
Sucy-en-Brie	Val-de-Marne (94)	261	séparatif	Habitat pavillonnaire
Clichy	Hauts de Seine (92)	3000	unitaire	Urbain très dense

Tous ces sites ont été équipés de 2 préleveurs automatiques de 12 x 1 litres chacun, de marque Bühler 1029 (Hach-Lange), alimentés sur secteur et réfrigérés (à 4°C), d'un débitmètre et d'un pluviomètre. L'asservissement des préleveurs au débit dépend des caractéristiques de chaque site mais systématiquement, un échantillon moyen (de l'évènement pluvieux ou moyen journalier pour les eaux usées de temps sec) est constitué avant analyse.

Afin d'évaluer la contribution des activités humaines aux flux des polluants à l'exutoire du bassin versant par temps de pluie nous avons décidé d'effectuer un suivi des retombées atmosphériques totales collectées en même temps que les eaux pluviales au niveau du site pavillonnaire de Sucy-en-Brie. Ce suivi a débuté en juillet 2008 avec l'installation du collecteur des retombées atmosphériques (RT) en amont de ce bassin. Il s'agit d'un entonnoir en acier inoxydable de forme pyramidale, avec une base carrée de 1 m de côté et une hauteur de 70 cm et une surface de collecte de 1 m². Les retombées totales (sèches et humides) sont collectées dans une bouteille en verre ambré de 20 L. Juste les familles de substances organiques sont suivies dans les RT alors que les métaux sont en plus analysés dans les EP.

De plus, afin de comparer la pollution des eaux usées de temps sec (EUTS) d'un réseau unitaire à celle d'un réseau séparatif, nous avons choisi un collecteur séparatif d'eaux usées à Sucy (Sucy I7). Il est situé parallèlement à celui des eaux pluviales. Il a été également équipé par un débitmètre et de 2 préleveurs automatiques portables Sigma SD900.

2. Screening des polluants urbains :

Ces études, comme d'autres menées sur les EU (Gasperi *et al.*, 2008, Rule *et al.*, 2006a, Rule *et al.*, 2006b), se focalisent principalement sur les 41 substances de la DCE. De plus, l'analyse de ces substances est effectuée généralement sur la phase totale voire la phase dissoute de l'échantillon, la phase particulaire est rarement considérée. Cependant, les eaux pluviales après ruissellement sur les surfaces urbaines sont chargées en contaminants minéraux et organiques, sous formes particulaire et dissoute (Gromaire-Mertz, 1998, Garnaud, 1999, Gonzalez, 2001). Par ailleurs, les laboratoires accrédités COFRAC n'ont pas mis en place de méthodes spécifiques d'analyses de la phase particulaire et s'intéressent à la contamination des MES pour des échantillons ayant des concentrations en MES supérieures à 500 mg/L (Coquery *et al.*, 2005). L'objectif de cette étude est donc de mettre en place une recherche ciblée, ou

« screening », de polluants urbains qui consiste à analyser pour la première fois les polluants prioritaires de la DCE ainsi que d'autres polluants urbains, à la fois, sur les phases dissoute et particulaire d'échantillons.

D'autre part, il existe d'autres polluants qui peuvent être présents dans le milieu urbain mais qui ne sont pas considérés dans la liste de la DCE. Suite à une étude bibliographique, cette liste a été étendue pour aboutir à une liste de 88 substances individuelles qui sont recherchées lors du screening.

Comme l'analyse de l'ensemble de ces polluants ne peut être réalisée au Cereve, nous avons eu recours à des laboratoires prestataires accrédité COFRAC pour lesquels un cahier des charges décrivant notre méthodologie a été soumis. Le choix du laboratoire s'est basée sur une analyse multicritères (Roux, 2007).

Cette méthodologie du screening peut s'appliquer aux eaux usées, eaux de ruissellement, eaux pluviales, effluents de STEP, à différents niveaux de la filière de traitement, etc.

3. Campagnes d'échantillonnage :

Désormais, tous les sites sont actifs et les problèmes de préleveurs et leur asservissement maîtrisés. Toutes les campagnes du screening sur les réseaux séparatifs [ZAC, Noisy, Sucy (EU et EP)] sont terminées. Pour le site de Clichy, il n'y a que les screening des EUTS qui sont finis alors qu'aucun échantillon d'EUTP n'a été récupéré jusqu'à l'heure actuel. La cause est due en premier temps à la pluie (du fait que le déclenchement des préleveurs ne se fait que lors d'un déversement en Seine) ainsi que d'autres problèmes (asservissement et préleveurs). Dans tous les cas ce site restera en alerte jusqu'à fin juillet 2008 (Tableau 2).

En plus des échantillons d'eaux pluviales, de retombées atmosphériques et des eaux usées, nous avons analysé en screening d'autres types d'échantillons (1 de chaque type) :

- Eau de source : il s'agit d'un échantillon témoin. L'eau est récupérée sur un site isolé où il y a absence de toutes activités humaines ou industrielles. Cette eau ne devrait pas renfermer de polluants.
- Dépôt organique et dépôt grossier : deux échantillons de dépôts récupérés sur un site unitaire situé dans le quartier du Marais. Ces deux échantillons n'ont été analysés que sur la phase particulaire.

Tableau 2. Récapitulatif des campagnes réalisées ou restantes sur les sites OPUR

	Site	EP	RT	EUTS	EUTP	Couche organique	Dépôt grossier	Eau de source	Blanc préleveur	Avancement par site (%)	Total campagnes
Campagnes réalisées	ZAC	4									4
	Noisy	6									6
	Sucy	10	5	4							19
	Clichy			4							4
	Autres					1	1	1	1		4
	Total	20	5	8	0	1	1	1	1		37
Campagnes restantes	ZAC	0								100	
	Noisy	0								100	
	Sucy	0	0	0						100	
	Clichy			0	4					50	4
	Autres					0	0	0	0	100	
	Total	0	0	0	4	0	0	0	0		
Avancement (%)	100	100	100	0	100	100	100	100			

EP : eaux pluviales ; RT : retombées atmosphériques ; EUTS : eaux usées de temps sec, EUTP, eaux usées de temps de pluie

4. Occurrence des polluants prioritaires dans les eaux pluviales :

En regroupant tous les sites nous remarquons que les EP renferment 62,5% des substances recherchées (55 sur 88). Parmi ces substances, 62% appartiennent à la liste qui a été établie par (Zgheib *et al.*, 2008) afin de mieux caractériser les pollutions d'origine urbaine, soit 34 sur 55, ce qui constitue le groupe majoritaire dans les EP. De facto, 38% des substances dérivent de la réglementation européenne : 24% sont des substances prioritaires et 14% des substances dangereuses prioritaires. Ces polluants appartiennent à 9 familles de substances chimiques : les métaux, les organoétains, les HAP, les PCB, les alkylphénols, les pesticides, les chlorophénols, les phtalates et les volatils. Ces familles sont présentes sur tous les sites. La différence entre les polluants générés par les sites réside, au sein de chaque famille, dans les ordres de concentrations et l'absence de certaines substances (Figure 1).

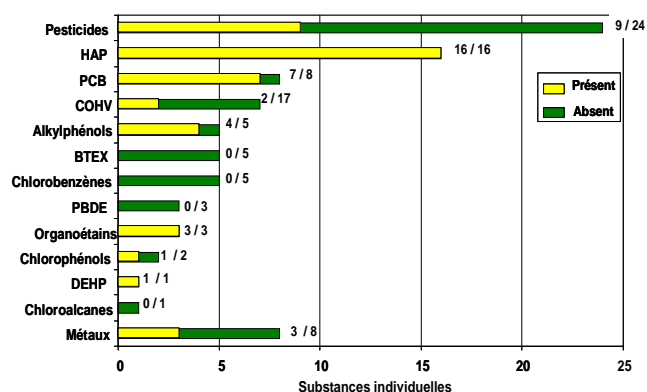


Figure 1. Présence/absence des polluants dans les EP

La présence ou non d'une substance dans un échantillon d'eaux pluviales, dans les phases dissoute et/ou particulaire, ne semble pas influencée par le type d'occupation des sols. La phase particulaire comporte un plus grand nombre de contaminants que la phase dissoute. La Figure 2 synthétise toutes ces informations.

Si on se concentre sur les composés spécifiques à chaque site, on note que la ZAC Paris Rive Gauche, représentatif d'un site urbain très dense, se distingue par la présence de certains composés organiques volatils, dont le chlorure de méthylène, commun avec Noisy, autre site à forte densité urbaine, mais absent des échantillons du site pavillonnaire de Sucy. Ce dernier est marqué par la présence d'un nombre important de pesticides (aldrine, simazine, déséthylsimazine, chlorfenvinphos) qui lui sont spécifiques. Enfin, le Cr, le TBT, le 4-par-nonylphénol et le 4-n-octylphénol n'ont été

observés que sur des échantillons de Noisy. Les occurrences pour l'ensemble des molécules sont illustrées dans la Figure 2 sur lesquelles les résultats des retombées atmosphériques de Sucy apparaissent à fin de comparaison.

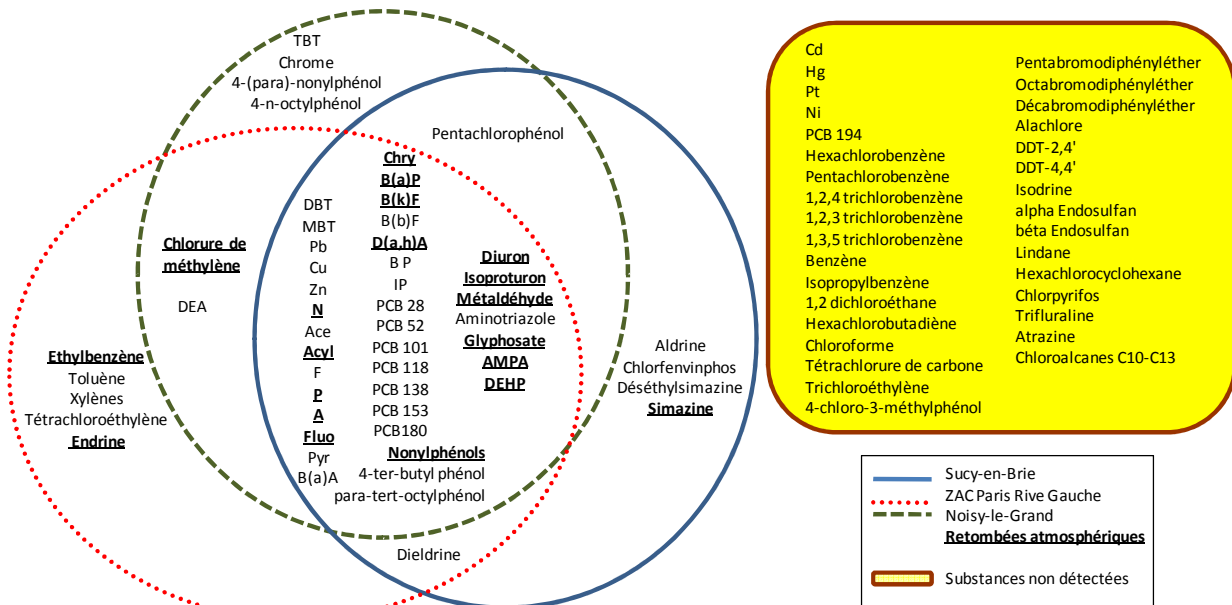


Figure 2. Schéma récapitulatif de la présence des 88 substances dans les eaux pluviales

5. Impact Environnemental :

Afin d'identifier les substances potentiellement polluantes, nous avons suivi une approche simplifiée pour évaluer la dilution nécessaire des substances chimiques trouvées dans les EP : la valeur maximale de la concentration totale [D+P] rejetée pour une substance est comparée à sa norme qualité environnementale provisoire (NQE_p) - fixées par la circulaire 2007/23 en mai 2007 - lorsqu'elle existe. Il s'agit donc d'une approche simple et facile qui donne à titre indicatif le taux de dilution nécessaire dans le milieu récepteur pour éviter un impact de la substance en question. Le taux de dilution est donc calculé de la façon suivante : Taux de dilution = [D+P] / NQE_p

En appliquant cette approche, les polluants sont classés en quatre groupes (Tableau 3). Ces groupes sont constitués seulement par les substances ayant des NQE_p (n=33 substances), et toute autre molécule ne possédant pas une NQE_p est exclue malgré sa présence. Parmi ces polluants, il en existe 10 qui ont une dilution inférieure à 1. En effet, plus la dilution nécessaire de l'effluent est grande plus l'échantillon peut avoir un impact sur le milieu récepteur. Il faut toutefois tenir compte des limites de cette approche qui permet uniquement d'évaluer si l'effluent concerné présente un risque à lui seul pour le cours d'eau en son point de rejet.

Tableau 3. Classement des polluants par ordre de leur dilution nécessaire vis à vis du milieu récepteur

Dilution	Polluants	Total
0<D<1	Prioritaires : Naphtalène, pentachlorophénol, tétrachloroéthylène, chlorure de méthylène, simazine, isoproturon. Autres : acénaphtène, acénaphtylène, fluorène, phénanthrène.	10
1<D<10	Prioritaires : Pb, anthracène, diuron. Dangereuses Prioritaires : benzo(a)pyrène. Autres : 4-n-octylphénol, PCB52, PCB101, PCB118	8
10<D<100	Prioritaires : fluoranthène, Dangereuses prioritaires : benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Nonylphénols Autres : Zn, Benzo(a)anthracène, PCB28, PCB138, PCB153, PCB180	10
D>100	Prioritaires : DEHP Dangereuses prioritaires : TBT, benzo (g,h,i) pérylène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, Autres : pyrène, chrysène, dibenzo(a,h) anthracène.	7

6. Valorisations scientifiques :

Publication dans des journaux nationaux et internationaux

Zgheib S., Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Les polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines : Identification & Concentrations*. TSM, 10p, accepté pour publication en Juillet 2009.

Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G., *Screening of priority pollutants in urban stormwater: innovative methodology*. Water Pollution IX. Modelling, Monitoring and Management. (Series: WIT Transactions on Ecology and the Environment), Wit Press, Vol. 111, pp. 235-244, 2008.

Ce papier a reçu un prix international « Hromadka award 2008 for an outstanding scientific contribution ».

Actes de colloques

Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G., *Innovative analysis approach of urban stormwater priority pollutants: comparison of dissolved-particulate phases vs. total phase- Xenobiotics in the Urban Water Cycle*, – XENOWAC 2009, Paphos, Cyprus, 8p, CD-Rom, 11-13 Mars 2009.

Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G., *Les polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines : Identification & Concentrations* In : JDHU, 3ème journées doctorales en hydrologie urbaine, pp. 79-86, Nancy-France 14-15 Octobre 2008.

Zgheib S., Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Assessment of urban priority contaminants in stormwater at the outlet of three catchments with different land use*. 2nd Euchems Chemistry Congress, Chemistry: The Global Science, Torino, Italy, Résumé, 16-20 Septembre 2008.

Zgheib S., Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Monitoring of urban stormwater pollutants in both particulate and dissolved phases in separate sewers*. In: Urban waters: Ressource or Risk? Proceedings of the 7th World Wide Workshop for Young Environmental Scientists, pp. 179-188, Paris, France, May 2008.

Communications orales nationales et internationales

Zgheib S., Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Suivi des polluants prioritaires urbains dans les phases dissoutes et particulaires des eaux pluviales*. Journées plenières Eau et Environnement, Lille, France, 27-28 Novembre 2008.

Zgheib S., Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Les polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines : Identification & Concentrations*. JDHU, 3ème journées doctorales en hydrologie urbaine, Nancy, France 14-15 Octobre 2008.

Zgheib S., Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Assessment of urban priority contaminants in stormwater at the outlet of three catchments with different land use*. 2nd Euchems Chemistry Congress, Chemistry: The Global Science, Torino, Italy, 16-20 Septembre 2008.

Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G., *Screening of priority pollutants in urban stormwater: innovative methodology*. Water Pollution 2008, 9th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Water Pollution, Alicante, Spain, 9-11 Juin 2008.

Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G., *Monitoring of urban stormwater pollutants in both particulate and dissolved phases in separate sewers*. 7th World Wide Workshop for Young Environmental Scientists, Paris, France, 13-16 May 2008:

Communications Poster

Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G., *Innovative analysis approach of urban stormwater priority pollutants: comparison of dissolved-particulate phases vs. total phase- Xenobiotics in the Urban Water Cycle*, – XENOWAC 2009, Paphos, Cyprus, 11-13 Mars 2009.

Rapports

Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G. (2008). *Screening des polluants urbains: méthode novatrice*. Rapport d'avancement 2008, Cereve - OPUR, Paris, pp. 55.

Zgheib S., Moilleron R., Chebbo G. (2008). Rapport d'avancement 2008, Cereve - OPUR, Paris, pp. 75

Stages

Rapport de stage de J.G. Eugène, Stagiaire en Master 2 ayant effectué un stage de 6 mois sur le sujet : Identification et quantification des polluants prioritaires dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales urbaines.

Rapport de stage de J.N. Ibrahim, stagiaire en Licence ayant effectué un stage de 3 mois sur le sujet : Sources, transfert et concentrations des métaux dans les eaux pluviales urbaines.

PERSPECTIVES 2009

1. Campagnes d'échantillonnage :

Toutes les campagnes sont terminées à l'exception de celles des eaux usées de temps de pluie du site unitaire de Clichy. Ce dernier sera arrêté fin Juillet 2009.

2. Exploitation des données :

Les données seront exploitées selon la méthodologie suivante :

- Présence / Absence des 88 substances dans les échantillons (EP, EU TS, EU TP, etc.)
- Ordre de grandeur des concentrations dans D / P et (D+P),
- Estimation de flux des polluants sur chaque site à l'échelle de l'évènement,
- Comparaison entre sites,
- Evaluation de l'impact environnemental,

- Comparaison des résultats des analyses des échantillons analysés à la fois sur l'échantillon brut (phase totale T) d'une part, et la phase dissoute et particulaire d'autre part afin d'établir une comparaison entre T vs. (D+P).

3. Soutenance et présentation de tous les résultats :

La soutenance et la présentation de tous les résultats de cette thèse de doctorat sont prévues début Décembre 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- Coquery M., Morin A., Becue A. and Lepot B., (2005). Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **24** (2), 117-127.
- Garnaud S. (1999). *Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Gasperi J., Garnaud S., Rocher V. and Moilleron R., (2008). Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of The Total Environment*, **In Press, Corrected Proof**
- Gonzalez A. (2001) Transport and distribution of aliphatic and aromatic hydrocarbons in the 'Le Marais' experimental catchment in Paris centre. Ph D. Thesis, University Paris XII. p. 206
- Gromaire-Mertz M.C. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire: caractéristiques et origines*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Roux Michel (2007). Appels D'offres- Rédiger, Répondre, Analyser. In: Groupe Eyrolles (ed.), vol. pp. pp117-132.
- Rule K.L., Comber S.D.W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C.K. and Rautiu R., (2006a). Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment--trace organic chemicals. *Chemosphere*, **63** (4), 581-591.
- Rule K.L., Comber S.D.W., Ross D., Thornton A., Markropoulos C. K. and Rautiu R., (2006b). Survey of priority substances entering thirty English wastewater treatment works. *Water and Environment Journal*, **20** 177-184.
- Zgheib S., Moilleron R. and Chebbo G., (2008a). Screening of priority pollutants in urban stormwater: innovative methodology. *Water Pollution Ix*, **111** 235-244.

CONTACTS

Sally ZGHEIB sally.zgheib@cereve.enpc.fr;
Régis MOILLERON moilleron@univ-paris12.fr,
Ghassan CHEBBO chebbo@cereve.enpc.fr

