



HAL
open science

**Caractérisation et origine des métaux traces,
hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides
transportés par les retombées atmosphériques et les
eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs
péri-urbains**

Diana Katerine Lamprea Maldonado

► **To cite this version:**

Diana Katerine Lamprea Maldonado. Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. Hydrologie. Ecole Centrale de Nantes (ECN), 2009. Français. NNT: . tel-00596847

HAL Id: tel-00596847

<https://theses.hal.science/tel-00596847v1>

Submitted on 19 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE CENTRALE DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE

SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE

Année 2009

N° B.U. :

Thèse de DOCTORAT

Spécialité : GENIE CIVIL

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT PAR :

DIANA KATERINE LAMPREA MALDONADO

Le 1 Décembre 2009 au LCPC - Nantes

TITRE

**CARACTÉRISATION ET ORIGINE DES MÉTAUX TRACES,
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ET PESTICIDES
TRANSPORTÉS PAR LES RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES ET LES EAUX DE
RUISSELLEMENT DANS LES BASSINS VERSANTS SÉPARATIFS
PÉRI-URBAINS**

JURY

Rapporteurs :	Ghassan Maurice	CHEBBO MILLET	Directeur de recherche, LEESU Professeur de l'Université de Strasbourg
Examineurs :	Sylvie. Bryan. André Véronique	BARRAUD ELLIS AMBLES RUBAN	Maître de conférences de l'Université de Lyon I Professeur de l'Université du Middlesex Professeur de l'Université de Poitiers Directeur de recherche, LCPC
Président :	Ghassan	CHEBBO	Directeur de recherche, LEESU
Directeur de thèse :	Véronique	RUBAN	Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
Co-directeur :	André	AMBLES	Université de Poitiers

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) au sein de la division Eaux et Environnement, avec le soutien financier de la Région des Pays de la Loire et du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

Je tiens à remercier monsieur Eric Gaume actuel chef de division et lors de mon arrivée monsieur Hervé Andrieu, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe de recherche et pour l'intérêt porté à ce travail.

Monsieur Ghassan Cheboo, directeur de recherche du Laboratoire Eau, Environnement et systèmes urbains et monsieur Maurice Millet Professeur de l'Université de Strasbourg ont accepté de juger et de commenter ce travail de thèse. Je les en remercie.

Je suis également reconnaissante à madame Sylvie Barraud, maître de conférences (HDR) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et monsieur Bryan Ellis, Professeur de l'Université Middlesex, pour leur participation au sein du jury de thèse.

Madame Véronique Ruban, directrice de recherche au LCPC, a dirigé cette thèse et a assuré ma formation scientifique. Je lui suis reconnaissante de la confiance accordée depuis mon arrivée pour la réalisation de ce travail, ainsi que d'avoir mis à ma disposition les outils nécessaires pour sa réalisation. Je tiens très particulièrement à la remercier de la cordialité et l'amabilité qu'elle a manifesté envers moi tout au long de ces trois années de thèse.

Monsieur Andres Ambles, professeur de l'Université de Poitiers et directeur du Laboratoire de synthèse et réactivité des substances naturelles (SFA) a co-dirigé cette thèse. Je le suis également reconnaissante du temps consacré à cet travail et pour son aide lors de ma recherche d'une nouvelle expérience professionnelle d'enseignement.

Je remercie Dimitri Deneele chargé de recherche au LCPC, division Reconnaissance et Mécanique des Sols, pour avoir travaillé en collaboration très étroite avec nous dans le cadre des observations au microscope électronique à balayage, ainsi que pour nous avoir permis de profiter de son expérience scientifique, de sa rigueur et de son efficacité.

À monsieur Michel Legret chef de la section Caractérisation et Transfert des Polluants et à monsieur Claude Joannis chef de la section Hydrologie et Assainissement, j'adresse mes remerciements pour m'avoir permis de travailler au sein de leurs laboratoires.

Je tiens également à remercier les membres de mon comité de suivi Marie-Christine Gromaire, Régis Moilleron, Michel Legret et Nadine Aires pour toutes les connaissances scientifiques données, pour les journées scientifiques de discussions très constructives et pour leurs remarques toujours pertinentes, formatrices et instructives qui m'ont permis d'avancer dans ma recherche.

Merci à toute l'équipe technique qui a travaillé pour la réalisation de ce travail : Laurent Lebouc, Pascal Pichon, Lionel Martinet pour leur collaboration lors des nombreuses campagnes d'échantillonnage et collecte de données, à Gilles Dormal, Valérie Panhalleux et Sophie Lemarie-Ricordel pour leur travail au laboratoire lors des analyses chimiques et Dominique Demare responsable de l'équipe de chimie pour ses conseils et collaborations.

Un grand MERCI à Bernard Flahaut pour sa collaboration lors de l'instrumentation des sites, pour m'avoir accompagné à la collecte des données et des échantillons, aidé à la réservation des voitures, à la recherche de matériels, pour sa disponibilité à répondre à toutes mes questions techniques, pour ses nombreuses idées afin d'améliorer nos systèmes de collecte, pour son soutien lors des nombreux problèmes rencontrés pendant la réalisation de ce travail, pour le dépannage sans arrêt de ma voiture ainsi que pour la formation musicale qu'il m'a donnée au cours de ces trois longues années. Merci beaucoup Bernard, crois moi, cette thèse n'aurait pas connue sa fin sans toi.

Merci à Jean-Marc Rouaud chargé de communication de la division pour son aide lors de la recherche des sites expérimentaux ainsi que lors de l'instrumentation.

J'assure à l'équipe de Air Pays de la Loire, François Ducroz, Arnaud Tricoire ma profonde reconnaissance pour leur collaboration lors de la réalisation des campagnes de collecte des retombées atmosphériques ainsi que pour leur disponibilité et les échanges scientifiques qui ont eu lieu.

Je tiens également à remercier toute l'équipe des chercheurs de la division Eaux et Environnement et notamment à Béatrice Bechet, Gwen Ruban, Laurent Lassabatere, Fabrice Robriguez et Frédérique Larrarte pour leurs précieux conseils, pour la relecture de mon écrit, et pour l'intérêt montré pour que cette thèse aboutisse.

Merci à Dominique Renoux et Sonia Salaun pour leur gentillesse et leur précieuse aide pour résoudre les tâches administratives

Merci à Chloé Le Bescond et Marie Lefort pour l'aide apportée à ce travail lors de la réalisation de leurs stages, ainsi que pour l'amitié qu'elles ont manifesté envers moi.

À tout les personnes que j'ai pu rencontrer lors de ces trois années et avec qui j'ai pu partager de bons moments, Marie Laure, Pierre Antoine, François, Edvina, Olivier, Katia, Valérie, Walid, Jean Philippe, Carina-Yumi, Amelène, Lenny, Jules, Chloé, Yoan, Tangi ...Merci à tous pour les moments partagés qui restent parmi mes meilleurs souvenirs de thèse.

À tous mes amis latinos, Julian Tristancho, Rafael Martinez, Sergio Perez et Pilar Manrique qui m'ont permis de vivre loin de mon pays des moments de joie autour de la cuisine latine, la musique, la danse et les voyages.

À mes amis de LEMURYA, pour les excellents concerts et soirées que nous avons passé ensemble.

À Diego Gamba pour avoir commencé ce voyage avec moi. Bien que nous ne l'ayons pas fini ensemble, je suis fière et très heureuses de voir que nos objectifs se sont accomplis.

Une pensée chaleureuse pour ma famille en Colombie, merci de m'avoir accompagné de loin et de m'avoir aidé à ne pas abandonner la lutte pour accomplir mes objectifs ainsi que pour avoir gardé confiance en moi et en mes capacités. GRACIAS papi, Mile y Tia Yoli.

Un grand MERCI à ma maman pour avoir eu confiance en moi et m'avoir aidé financièrement et moralement à construire ce que, avec beaucoup d'efforts j'ai pu construire loin de la maison ces 5 dernières années.

Je remercie aussi la famille Bretaudeau, pour son accueil et son aide permanente.

Enfin je voudrais remercier mon mari qui est arrivé dans un moment crucial de ma vie pour m'aider à découvrir et aimer une culture parfois proche et parfois très différente de la mienne. Je veux te remercier très vivement pour m'avoir réconfortée et m'avoir donné le courage de continuer dans cette voie. Merci également pour l'apprentissage et pour l'aide avec mes phrases maladroités, merci de me remonter la moral et de m'ouvrir les yeux pour voir la vie d'un autre oeil.

Production scientifique

Communication à des congrès nationaux et internationaux

K. Lamprea, V. Ruban and D. Deneele (2010). Atmospheric deposition and runoff water characterisations from a small suburban catchment (Communication orale). 7th International conference on sustainable techniques and strategies in urban water management (NOVATECH). Lyon, France, du 28 juin au 1 juillet (Soumis).

K. Lamprea, V. Ruban and D. Deneele (2009). Contribution of bulk atmospheric depositions to the total pollution discharge to the Gohards river from two suburban catchments in Nantes city. (Communication orale). Actes du 17^{ème} Symposium transports et pollution de l'air et 3^{ème} symposium environnement et transport (ETTAP), Toulouse, France, du 2 au 4 juin 2009, 8 pages.

Y. Dao, D. K. Lamprea Maldonado and J. De Laat (2009). Effects of pH and of the concentration of inorganic anions on the efficiency of the Photo-Fenton process, (Communication orale). 8th Symposium Environment, Catalysis and Engineering Process (ECGP'8-2009), Gabès, Tunisie, du 14 au 15 avril 2009.

Y. Dao, D. K. Lamprea Maldonado and J. De Laat (2009). The Photo-Fenton process : Effect of chloride and sulphate ions on the reduction of Fe(III) and on the decomposition of H₂O₂, (Communication orale). 9th European Meeting on Environmental Chemistry Girona catalonia, Espagne, du 3 au 6 décembre 2008.

K. Lamprea and V. Ruban (2008). Micro pollutants in atmospheric deposition, roof runoff and storm water runoff of a suburban Catchment in Nantes, France, (Communication orale). Actes du 11th International Conference on Urban Drainage (ICUD), Edinburgh, Scotland, UK, du 31 août au 5 septembre 2008. 8 pages.

K. Lamprea et V. Ruban (2007). Suivi de la Pollution en milieu urbain à partir de la caractérisation des eaux usées et de ruissellement. Cas d'un bassin versant en région Nantaise, (Communication orale). Actes du 7^{ème} Congrès International GRUTTEE, Pau, France, du 29 au 31 octobre 2007. Recueil de conférence page 157-160.

Séminaires

K. Lamprea (2009). Origine de la pollution en milieu urbain : Quantification des sources de polluants dans les eaux et les sédiments. Séminaire des doctorants de l'IRSTV (Institut de Recherche en Sciences et Technologie de la Ville). Nantes, France, 4 février 2009.

K. Lamprea, V. Ruban et D. Deneele. (2008). Quantification des sources de polluants dans un bassin versant séparatif à Nantes : des retombées atmosphériques jusqu'au réseau d'assainissement. 3^{ème} Journées doctorales en hydrologie urbaine, Nancy, France, du 14 au 15 octobre 2008. 8 pages.

K. Lamprea et V. Ruban (2007). Premier bilan de pollution des eaux de ruissellement d'un bassin peri-urbain en région Nantaise. Plénières Eaux et Environnement du LCPC. Nantes, France, du 27 au 28 de novembre 2007.

K. Lamprea et V. Ruban (2007). Hydrologic experimental survey of urban separate catchments (Nantes, France) (communication orale). Actes du 6th World Wide Workshop for Young Environmental Scientists, Val-de-Marne, France, du 24 au 28 avril 2007. Recueil du workshop page 128-134.

Revue à comité de lecture

K. Lamprea, V. Ruban et D. Deneele. (2009). Quantification des sources de polluants dans un bassin versant séparatif à Nantes : des retombées atmosphériques jusqu'au réseau d'assainissement. Techniques Sciences Méthodes (TSM). 7. p 59-67.

K. Lamprea, V. Ruban and D. Deneele. (2009). Contribution of bulk atmospheric depositions to the total pollution discharge to the Gohards river from two suburban catchments in Nantes city. Aerosol Science and Technology. Soumis.

K. Lamprea , V. Ruban , D. Deneele and F. Ducroz (2009). Air quality and characterization of atmospheric deposition in a small urban catchment. Atmospheric Environment. Soumis.

Articles en préparation

K. Lamprea, V. Ruban and A. Ambles. Comparison of storm water and waste water concentrations and flux at the outlet of a suburban catchment (Nantes, France). Urban Water.

K. Lamprea, V. Ruban and M. Legret. Influence of storm water discharge on the quality of a small urban river (Gohards River, Nantes, France). Soil, air and water pollution.

Table des matières

Introduction générale	1
1 La qualité de l'eau en milieu urbain	5
1.1 Présentation des polluants étudiés	5
1.1.1 Les éléments traces métalliques	5
1.1.1.1 Sources d'émission	6
1.1.1.2 Toxicité	7
1.1.1.3 Outils d'identification	10
1.1.1.4 Réglementation	11
1.1.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	12
1.1.2.1 Sources d'émission	12
1.1.2.2 Toxicité	13
1.1.2.3 Outils d'identification de l'origine des HAP	14
1.1.2.4 Réglementation	16
1.1.3 Pesticides	17
1.1.3.1 Utilisation	17
1.1.3.2 Pollution des eaux	18
1.1.3.3 Toxicité	18
1.1.3.4 Réglementation	19
1.1.3.5 Pesticides étudiés	19
1.2 Origine des eaux de ruissellement et leur pollution en milieu urbain	28
1.2.1 Pollution apportée par l'atmosphère	29
1.2.2 Pollution apportée par les surfaces imperméables	37
1.2.2.1 Eaux de ruissellement de toiture	37
1.2.2.2 Eaux de ruissellement de chaussées	41
1.2.3 Conclusions	46
1.3 Transport des eaux de ruissellement et des polluants au sein des réseaux d'assainissement	47
1.3.1 Pollution transportée par les effluents à l'exutoire des réseaux d'assainissement en temps de pluie	49
1.3.1.1 Réseaux séparatifs	49
1.3.1.2 Réseaux unitaires	51

1.3.1.3	Eaux résiduaires urbaines	53
1.3.2	Milieu aquatique récepteur	59
1.4	Conclusions	61
2	Méthodologie	63
2.1	Description des sites expérimentaux	63
2.1.1	Bassin versant du Pin Sec	63
2.1.2	Bassin versant des Gohards	65
2.1.3	Ruisseau des Gohards	67
2.2	Instrumentation des sites	69
2.2.1	Mesures de pluie	69
2.2.2	Mesures de débit	70
2.2.3	Prélèvements	72
2.2.3.1	Retombées atmosphériques totales	72
2.2.3.2	Eaux de ruissellement de toitures	73
2.2.3.3	Eaux de ruissellement de chaussée	75
2.2.3.4	A l'exutoire des réseaux d'assainissement	76
2.2.3.5	Ruisseau des Gohards	78
2.3	Analyses des échantillons	81
2.3.1	Analyses des eaux	81
2.3.2	Analyses des sédiments	85
2.3.3	Estimation de l'incertitude des mesures	86
2.3.3.1	Analyses chimiques	86
2.3.4	Caractérisation des particules par Microscopie Electronique à Balayage	90
2.4	Outils d'analyse	91
2.4.1	Représentation graphique des données par boîte à moustaches	91
2.4.2	Analyses en composantes principales	92
2.4.3	Les Tests statistiques	92
2.4.4	La technique du bootstrap	93
3	Évaluation de la qualité de l'air et des retombées atmosphériques	95
3.1	Campagnes d'acquisition de données	96
3.2	Suivi de la qualité de l'air	97
3.2.1	Pollution par les oxydes d'azote	97
3.2.2	Pollution par le monoxyde de carbone	98
3.2.3	Pollution par l'ozone	99
3.2.4	Pollution par les PM10	100
3.2.5	La pollution par le dioxyde de soufre	100
3.2.6	Résumé des concentrations	102
3.2.7	Représentativité de la qualité de l'air au Pin Sec sur l'agglomération nantaise	102
3.2.8	Conclusion	104
3.3	Suivi des polluants dans les retombées atmosphériques totales	105

3.3.1	Paramètres globaux	105
3.3.2	Éléments traces métalliques	106
3.3.3	Micropolluants organiques (HAP et pesticides)	107
3.3.4	Flux de métaux	112
3.3.4.1	Flux journaliers	112
3.3.4.2	Influence des conditions météorologiques	113
3.3.4.3	Comparaison avec les flux journaliers estimés à l'île d'Yeu et à Valorena	116
3.3.4.4	Flux annuels	117
3.3.5	Conclusions	117
3.4	Identification et analyses des particules atmosphériques	118
3.4.1	Poussières atmosphériques	118
3.4.2	Particules présentes dans l'eau de pluie	121
3.4.2.1	Conclusion	123
3.5	Conclusions générales	124
4	Caractérisation de la pollution apportée par les surfaces imperméables	125
4.1	Campagnes d'acquisition des données	126
4.2	Caractéristiques pluviométriques des campagnes	127
4.3	Détection des polluants dans les eaux de ruissellement	128
4.3.1	Analyse des données	130
4.3.1.1	Paramètres globaux et éléments traces métalliques	130
4.3.1.2	Influence des caractéristiques pluviométriques sur les concentrations en polluants	137
4.3.1.3	Micropolluants organiques (HAP et pesticides)	139
4.3.2	Comparaison des résultats avec d'autres études	143
4.3.3	Évaluation du degré de contamination des eaux de ruissellement	143
4.3.4	Flux de substances polluantes des eaux de ruissellement urbaines	144
4.3.5	Conclusions	147
4.4	Observations au microscope électronique à balayage	149
4.4.1	Matériaux des couvertures de toits	149
4.4.2	Observations des couvertures des toits	150
4.4.3	Caractérisation des particules des eaux de ruissellement de toitures	155
4.4.4	Conclusion	158
4.5	Conclusions générales	159
5	Transport des substances polluantes dans les réseaux d'assainissement séparatifs	163
5.1	Campagnes d'acquisition des données	164
5.1.1	Réseaux d'eaux pluviales	164
5.1.2	Réseau d'eaux usées	165
5.2	Caractéristiques pluviométriques des événements pluvieux	166

5.3	Évolution du débit aux exutoires des réseaux séparatifs	168
5.3.1	Réseaux d'eaux pluviales	168
5.3.2	Réseau d'eaux usées	170
5.4	Suivi de qualité des eaux transportées par temps sec et par temps de pluie aux exutoires des réseaux séparatifs	175
5.4.1	Réseaux d'eaux pluviales	175
5.4.1.1	Analyse des paramètres globaux et des éléments traces métalliques	175
5.4.1.2	Analyse des micropolluants organiques (HAP et pesticides) . . .	178
5.4.1.3	Influence des conditions météorologiques	181
5.4.1.4	Étude de la qualité des eaux de ruissellement	183
5.4.1.5	Étude comparative entre les concentrations en substances polluantes et les valeurs recensées dans la littérature	185
5.4.1.6	Flux de substances polluantes par surface active	186
5.4.1.7	Observations au MEB	189
5.4.1.8	Conclusions	191
5.4.2	Réseau d'eaux usées	192
5.4.2.1	Paramètres globaux	192
5.4.2.2	Éléments traces métalliques	195
5.4.2.3	Micropolluants organiques (HAP et pesticides)	197
5.4.2.4	Influence des conditions météorologiques	200
5.4.2.5	Flux de substances polluantes	200
5.4.2.6	Conclusions	204
5.5	Comparaison réseaux d'eaux pluviales et d'eaux usées	204
5.6	Conclusions générales	206
6	Récapitulatif des résultats et évaluation de la qualité du ruisseau des Gohards	209
6.1	De l'atmosphère jusqu'au réseau d'assainissement	210
6.1.1	Concentrations en substances polluantes	210
6.1.2	Flux annuel de substances polluantes	213
6.2	Qualité des eaux et des sédiments du ruisseau des Gohards	216
6.2.1	Caractérisation des eaux	216
6.2.1.1	Temps sec	216
6.2.1.2	Temps de pluie	219
6.2.2	Caractérisation des sédiments	220
6.2.3	Étude de la qualité des eaux et de sédiments du ruisseau des Gohards . .	223
6.2.4	Conclusion	224
7	Conclusions et perspectives	225
7.1	Synthèse des principaux résultats	225
7.2	Perspectives	228
	Références bibliographiques	230

Annexes	244
A Équation de Kindsvater	i
B Qualité de l'air	iii
B.1 Évolution journalière des micropolluants	iii
B.2 Graphiques de corrélation	iv
B.3 Réglementation des micropolluants traceurs de pollution dans l'air	v
C Courbe Intensité-Durée-Fréquence	vii
D Concentration des polluants dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables	ix
E Évolution du débit	xvii
F Grilles d'évaluation SEQ-Eau pour les sédiments	xix

Liste des figures

1.1	Distinction des différentes sources de Pb fondée sur les ratios isotopiques (Rocher, 2003)	10
1.2	Structure des 15 HAP identifiés	15
1.3	Grille d'évaluation des eaux vis-à-vis des pesticides selon l'outil SEQ-Eau	20
1.4	Diuron et ses produits de dégradation.	22
1.5	Diagramme de dissociation du glyphosate.	24
1.6	Dégradation du glyphosate dans les sols.	25
1.7	Structure chimique des acides phosphoniques responsables de la présence d'AMPA dans les eaux usées par dégradation de détergents.	25
1.8	Dégradation du Mecoprop-p.	27
1.9	Flux annuels de dépôts atmosphériques sur Créteil, Chatou et Paris, de 1994 à 1997, 1999 à 2000 et de 2001 à 2002 (Azimi et al., 2005).	31
1.10	Composition chimique des PM10 (en haut), PM2,5 (au milieu) et PM10-PM2,5 (en bas). Les sigles <i>BC</i> représentent le carbone élémentaire, <i>OM</i> la matière organique, <i>unacc</i> les particules inconnues, <i>nssSO4</i> le sulfate ne provenant pas du sel de mer, <i>sea salt</i> le NaCl, et <i>min. dust</i> les poussières minérales (source (Putaud et al., 2004))	35
1.11	Particules organiques d'origine anthropique (Motelay-Massei et al., 2006)	36
1.12	Particules identifiées lors des observation au MEB des poussières atmosphériques. a. Agglomérats de kaolinite, b. scorie de Silicomanganèse, c. Particule riche en Si et Mn, d. Particule riche en fer, e. Agglomérats de gypse, f. Dolomite (CaMg(CO ₃), g. Aluminosilicate d'origine naturelle, h. Aluminosilicate d'origine anthropique, i. Pollen ou spore. (Xie et al., 2005; Esbert et al., 2001)	36
1.13	Concentration en zinc et plomb dans les eaux de ruissellement de différentes toitures au bassin versant (B.V) du Marais (Gromaire-Mertz, 1998)	38
1.14	Diminution des concentrations du plomb entre mai 1999 et septembre 2000 dans les poussières des chaussées et parkings (Massadeh and Snook, 2002)	44
1.15	Récapitulatif des concentrations en MES et Zn dans les eaux de ruissellement collectées par des réseaux séparatifs	50
1.16	Récapitulatif des concentrations en Cu et Pb dans les eaux de ruissellement collectées par des réseaux séparatifs	51

1.17	Alliage identifiés dans les sédiments provenant d'un réseau unitaire (source El-Samrani et al. (2004)	58
1.18	Particules identifiées dans les effluents de temps de pluie de réseau unitaire (source El-Samrani et al. (2004)	58
1.19	Particule issues du trafic automobile	58
2.1	Localisation des sites d'étude (Nantes, France)	64
2.2	Localisation des exutoire et distribution des surfaces imperméables	65
2.3	Surfaces imperméables du bassin versant des Gohards	67
2.4	Points d'arrivée des eaux de ruissellement au ruisseau des Gohards	68
2.5	Photographies du ruisseau des Gohards. Amont du ruisseau : partie à ciel ouvert (à gauche). Exutoire des eaux de ruissellement B.V des Gohards (à droite)	68
2.6	Instrumentation des bassins versants	69
2.7	Réseau des eaux pluviales du bassin du Pin Sec avant et après l'instrumentation du déversoir	72
2.8	Réseau d'eaux usées du bassin du Pin Sec avant et après l'instrumentation de la pare-battage	72
2.9	Localisation du site de collecte des retombées atmosphériques à l'Ile d'Yeu (2)	73
2.10	Toitures en bitume et en tuile instrumentées dans le bassin versant du Pin Sec	74
2.11	Toitures en ardoise et en tôle instrumentées dans le bassin versant du Pin Sec	75
2.12	Courbe d'étalonnage	75
2.13	Instrumentation d'un des avaloirs collecteurs des eaux de ruissellement de la rue de la Riveterie	76
2.14	Points de prélèvement en temps sec des eaux et sédiments du ruisseau des Gohards	79
2.15	Campagnes conduites dans les bassins versants du Pin Sec, des Gohards et dans le ruisseau des Gohards	80
2.16	Exemple d'une carte de contrôle établie à l'aide des CQI	87
2.17	Classements qualitatifs des résultats dans les eaux selon AGLAE	89
2.18	Photographie et spectre du filtre en borosilicate	91
2.19	Photographie et spectre du filtre en polycarbonate	91
3.1	Journées types en NO (a) et NO ₂ (b) estimées dans l'air pour les campagnes en 2007 et 2008.	98
3.2	Journées types en CO (a) et O ₃ (b) estimées dans l'air pour les campagnes en 2007 et 2008	99
3.3	Journées types en PM ₁₀ pour les campagnes en 2007 et 2008.	100
3.4	Cartes d'isoconcentration issues de la plateforme nationale de prévision PREV'AIR. Moyennes journalières en PM ₁₀ sur la France du 19 au 21 mai et du 8 au 10 juin 2008	101
3.5	Concentrations en SO ₂ pour les campagnes en 2007 (à gauche) et 2008 (à droite).	101

3.6	Localisation des sites de surveillance de l'air par Air Pays de la Loire. Chauvinière (1), Bouteillerie (2), Vistor Hugo (3), Balinière (4), secteur atelier pluridisciplinaire (S)	103
3.7	Comparaison des niveaux journaliers en NO ₂ (a), O ₃ (b), PM10 (c) et CO (d) sur différents sites de mesure à Nantes pour la campagne en 2007	104
3.8	Concentrations en métaux dans les retombées atmosphériques totales	106
3.9	Concentration des HAP dans l'air en 2008. Mesures réalisées sur un site urbain à Nantes (Air Pays de la Loire, 2008)	108
3.10	Orientations agricoles et forestières dominantes dans la région de pays de la Loire (Air Pays de la Loire, 2005)	111
3.11	Flux journaliers de métaux et pluie totale tombée lors de chaque période de mesure	113
3.12	Graphiques de corrélation entre le flux journalier en Pb et la pluie totale	113
3.13	Direction des vents sur le bassin versant du Pin Sec pour les périodes de collecte des retombées atmosphériques totales. Données mâts météo installé sur le bassin versant du Pin Sec	115
3.14	Particules atmosphériques d'origine biologique.	119
3.15	Particules atmosphériques d'origine minérale.	120
3.16	Particules atmosphériques d'origine organique provenant des activités anthropiques.	120
3.17	Photographie au MEB et distributions élémentaires pour Al, Fe, Si et Ba d'une zone caractérisée par la présence des particules sphériques de petite taille	121
3.18	Particules organiques d'origine biologique observées dans l'échantillon d'eau de pluie	122
3.19	Particules observées sur l'échantillon d'eau de pluie. a. Silicates et particules organiques, b et c. Silicates, d. Regroupement des particules : silicates, e. Spectre particules contenant Si (photographie d), f. Spectre particules contenant Ti (photographie d.)	122
3.20	Photographie et spectre EDX d'une particule riche en Si et Al d'origine anthropique	123
4.1	Distribution des hauteurs d'eau, intensité et durée de temps sec pour les précipitations en 2007 (à gauche) et 2008 (à droite)	129
4.2	Distribution des hauteurs d'eau (a), intensité maximale à 5 min (b) et durée totale de temps sec (c) des événements pluvieux échantillonnés lors des campagnes réalisées en 2007 et 2008	130
4.3	Pourcentage de détection des substances analysées dans les eaux de ruissellement de toiture	131
4.4	Concentration en Cd et Cu dans les eaux de ruissellement des toitures	134
4.5	Concentration en Cr et Ni dans les eaux de ruissellement des toitures	134
4.6	Concentration en plomb et zinc dans les eaux de ruissellement des toitures	135
4.7	Analyses en composantes principales des caractéristiques pluviométriques des campagnes et des concentrations en polluants.	138
4.8	Distribution des HAP dans les eaux de ruissellement de toitures	141
4.9	Distribution des HAP dans les eaux de ruissellement de chaussée	142

4.10 Flux annuels des retombées atmosphériques, toitures et chaussées pour le bassin versant du Pin Sec	146
4.11 Flux annuels des retombées atmosphériques, toitures et chaussées pour le bassin versant du Pin Sec	147
4.12 Matériaux des couvertures des toitures.	149
4.13 Observations au MEB de la surface bitumineuse.	150
4.14 Observation au MEB du matériau en bitume. Spectres EDS du matériau	151
4.15 Observations au MEB de la tuile sans exposition à l'extérieur	152
4.16 Observations au MEB de la tuile en contact avec le milieu extérieur.	152
4.17 Analyses spectrales des surfaces du toit en tuile. a. Surface sans exposition directe à l'extérieur, b. Surface en contact avec le milieu extérieur.	153
4.18 Observations au MEB de la tôle en zinc	154
4.19 Mise en évidence de la dégradation du toit en zinc	154
4.20 Analyses spectrales de la tôle en zinc.	154
4.21 Observations au MEB de l'ardoise non exposée (à gauche) et de l'ardoise exposée (à droite)	155
4.22 Analyses spectrales de l'ardoise. Ardoise non exposé(a), ardoise exposé (b).	156
4.23 Particules organiques d'origine naturelle	157
4.24 Particules organiques d'origine anthropique	157
4.25 Particules issue de l'érosion des sols et leurs agglomérats	157
4.26 Poussières collectées dans la gouttière du toit en ardoise.	158
4.27 Agglomérats des retombées atmosphériques.	158
5.1 Concentration en glyphosate, AMPA et diuron dans les eaux de ruissellement du bassin versant du Pin Sec. Suivi de pollution réalisé entre mai 2006 et mai 2007.	165
5.2 Variation au cours de la journée du débit, des MES et de la DCO en période de temps sec	167
5.3 Distribution des hauteurs d'eau (a), intensité maximale à 5 min (b) et durée totale de temps sec (c) pour les événements pluvieux collectés lors des campagnes conduites en 2007 et 2008 aux bassins versants du Pin Sec et des Gohards	168
5.4 Relation hauteur de pluie / hauteur ruisselée	169
5.5 Histogramme du coefficient d'écoulement	169
5.6 Journée type en semaine et en week-end	171
5.7 Journées types de temps sec établies pour les périodes estivale et hivernale en 2007 et 2008	172
5.8 Journée type jours de semaine par période de l'année	172
5.9 Évolution et variation du débit au sein des campagnes de prélèvement	174
5.10 Comparaison entre journées types. Campagnes d'échantillonnage et jours en semaine lors de la période scolaire en périodes hivernales et estivales	174
5.11 Réponse du réseau des eaux usées à la pluie	175
5.12 Concentrations en métaux dans les eaux de ruissellement à l'exutoire des réseaux d'assainissement d'eaux pluviales des bassins versants du Pin Sec et des Gohards	177

5.13	Pourcentages de distribution médians des HAP dans les eaux de ruissellement à l'exutoire des réseaux d'assainissement d'eaux pluviales. Bassin du Pin Sec (à gauche), bassin des Gohards (à droite).	180
5.14	Représentation graphique des ACP	182
5.15	Masses de substances polluantes par surface active pour les événements pluvieux communs échantillonnés aux bassins versants du Pin Sec et des Gohards (MES en $mg.m^{-2}$), métaux en $\mu g.m^{-2}$)	188
5.16	Flux annuel de métaux pour les eaux de ruissellement générées dans le bassin versant du Pin Sec et des Gohards	189
5.17	Particules de surface lisse à morphologie irrégulière	190
5.18	Photographie au MEB et distributions élémentaires de Al, Fe, K, Si et Na d'une particule de surface lisse à morphologie irrégulière	190
5.19	Agglomérats des particules	190
5.20	Particules sphériques issues des processus de combustion	191
5.21	Algues unicellulaires (Diatomées)	191
5.22	Évolution des concentrations et flux de paramètres globaux des effluents transitant dans le réseau d'eaux usées par temps sec	193
5.23	Concentration des paramètres globaux dans les eaux usées par temps sec et par temps de pluie	194
5.24	Evolution des concentrations et flux de métaux au cours de la journée	195
5.25	Concentrations en métaux dans les effluents transportés par temps sec et temps de pluie à l'exutoire du réseau d'eaux usées du B.V Pin Sec	196
5.26	Abondance relative des métaux dans les effluents transportés par temps sec (a) et par temps de pluie (b) à l'exutoire du réseau d'eaux usées	197
5.27	Distribution des HAP dans les effluents transportés par temps sec et par temps de pluie à l'exutoire du réseau des eaux usées	199
5.28	Flux journaliers par habitant pour les paramètres globaux (à gauche) et les métaux (à droite) des effluents transportés à l'exutoire du réseau d'eaux usées par temps sec.	201
5.29	Flux par unité de surface active pour les paramètres globaux (à gauche) et les métaux (à droite) des effluents transportés dans le réseau d'eaux usées par temps de pluie.	201
5.30	Masses en substances polluantes générées à l'échelle d'un événement pluvieux par surface active du bassin versant du Pin Sec (MES en $mg.m^{-2}$, métaux en $\mu g.m^{-2}$). Résultats obtenus pour les réseaux d'eaux usées et d'eaux pluviales	206
6.1	Gamme des concentrations en MES et COT déterminées pour les différents sites de mesure	210
6.2	Gamme des concentrations en éléments métalliques déterminées pour les différents sites de mesure	212

6.3	Flux annuel par unité de surface ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$) pour Cd, Ni, Cr, Cu, Pb et Zn dans les retombées atmosphériques totales (RAT), surfaces imperméables et à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales	213
6.4	Concentrations en paramètres globaux, métaux et pesticides dans les eaux collectées par temps sec au ruisseau des Gohards et eaux exutoires des réseaux d'eaux pluviales (bassins versants du Pin Sec et des Gohards)	217
6.5	Mauvais raccordement des canalisations d'eaux usées au réseau d'eaux pluviales drainant la partie ouest du bassin versant des Grands Gohards	218
6.6	Concentrations en paramètres globaux, métaux et pesticides dans les eaux collectées par temps sec au ruisseau des Gohards et aux exutoires des réseaux d'eaux pluviales (bassins versant du Pin Sec et des Gohards)	220
6.7	Pourcentages de distribution médians des HAP dans les sédiments échantillonnés dans le ruisseau des Gohards	223
B.1	Comparaison des niveaux journaliers en NO ₂ , O ₃ et PM10 sur différents sites de mesure de qualité de l'air à Nantes. Campagne menée en 2008	iii
B.2	Corrélation entre les concentrations en micropolluants traceurs mesurées au bassin versant du Pin Sec et celles mesurées sur les autres sites de contrôle instaurés par Air Pays de la Loire dans l'agglomération nantaise.	iv
E.1	Évolution du débit au cours de la journée	xvii

Liste des tableaux

1.1	Caractères d'essentialité et de toxicité de quelques éléments traces. FC : faible concentration	9
1.2	Concentrations maximales admissibles pour les eaux, selon différentes réglementations en vigueur en France	12
1.3	Propriétés physico-chimiques des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques . . .	14
1.4	HAP caractéristiques permettant une identification directe (Gasperi, 2006) . . .	15
1.5	Rapports indicateurs des sources de HAP (Poulain, 2005)	16
1.6	Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés	21
1.7	Préparation homologuées en France contenant le diuron seul ou en mélange (Brignon and Gouzy, 2007)	23
1.8	Préparation homologuées en France contenant le glyphosate seul ou en mélange.	26
1.9	Préparation homologuées en France contenant le MCPP et MCPP-p.	28
1.10	Flux de retombées atmosphériques totales des éléments métalliques ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$)	30
1.11	Flux de retombées atmosphériques totales en HAP en zones urbanisées	32
1.12	Concentration en mécoprop dans les eaux de pluie (Dubus et al., 2000)	33
1.13	Concentration en polluants dans les eaux de ruissellement de toitures	38
1.14	Concentration en métaux dans les eaux de ruissellement de toitures expérimentales	39
1.15	Concentrations en métaux dans les carburants et matériaux de véhicule (Legret and Pagotto (1999))	41
1.16	Emissions en métaux des garnitures de freins (G.F) et gommages de pneumatiques (G.P) en 1995, 1998 et 2005 ($kg.an^{-1}$)	42
1.17	Concentrations moyennes en MES et matières organiques (DCO) dans les eaux de ruissellement de chaussées urbaines et autoroutières. ¹ Barrett et al. (1998), ² Legret and Pagotto (1999), ³ Gromaire et al. (2001), ⁴ Xanthopoulos and Hahn (1993), ⁵ Gnecco et al. (2005), ⁶ Boller (1997), ⁷ Wu et al. (1998)	42
1.18	Concentration en métaux ($\mu g.L^{-1}$) des eaux de ruissellement de chaussées urbaines et routières. ¹ Barrett et al. (1998), ² Legret and Pagotto (1999), ³ Gromaire et al. (2001), ⁴ Xanthopoulos and Hahn (1993), ⁵ Gnecco et al. (2005), ⁶ Boller (1997), ⁷ Wu et al. (1998), ⁸ Westerlund and M.Viklander (2006)	43
1.19	Gammes de concentrations en HAP des eaux de ruissellement de chaussées urbaines et routières. *Valeurs pour les centiles à 10, 50 et 90 %.	45
1.20	Concentrations en polluants à l'exutoire du réseaux d'eau pluviales séparatifs. . .	52

1.21	Concentration en polluants dans les effluents de temps de pluie de réseaux unitaires. ¹ Gromaire-Mertz (1998). ² Gasperi (2006)(valeur de concentration correspondant aux centiles à 10, 50 et 90%). ³ Rule et al. (2006a), Rule et al. (2006b). ⁴ et ⁵ Hoagland et al., 84 cité par Gromaire-Mertz (1998)	52
1.22	Flux en métaux pour différentes sources d'eaux usées domestiques (Sörme and Lagerkvist, 2002)	54
1.23	Concentrations en métaux dans les eaux usées domestiques et commerciales . . .	55
1.24	Concentrations en HAP dans les eaux usées	56
1.25	Nature des éléments traces métalliques dans les sédiments et RTP provenant d'un réseau unitaire	57
1.26	Concentrations des éléments traces métalliques ($\mu g.g^{-1}$) dans les sédiments de rivières urbaines. (Miguel et al. (2005), Gasperi et al. (2009)*)	60
1.27	Gamme des concentrations en diuron, glyphosate et AMPA pour les analyses déclassantes des eaux superficielles et souterraines. Selon IFEN., 2006	61
2.1	Répartition des surfaces sur le bassin versant du Pin Sec	66
2.2	Répartition des surfaces sur le bassin versant des Gohards	67
2.3	Limites de quantification des métaux ($\mu g.L^{-1}$) pour les différents dispositifs analytiques utilisés	84
2.4	Limites de quantification des métaux ($mg.kg^{-1}$) dans les sédiments pour les différents dispositifs analytiques utilisés	86
2.5	Incertitudes relatives sur les échantillons de référence utilisés comme CQI	87
3.1	Caractéristiques des périodes d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales. PT : Pluie totale correspondant à la moyenne sur 3 pluviomètres, PTc : Pluie totale tombée, estimée à partir du volume total d'eau collecté et de la surface totale de collecte, m ,collecté pour analyses des métaux, o collecte pour analyses des micro polluants organiques, DTS : Durée de temps sec	96
3.2	Concentrations moyennes et maximales mesurées par heure lors des campagnes menées en 2007 et 2008	102
3.3	Valeurs de pH, conductivité et concentrations en NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , MES et COT dans les retombées atmosphériques	106
3.4	Coefficients de corrélation de Pearson	107
3.5	Concentration en pesticides dans les retombées atmosphériques	109
3.6	Comparaison des concentrations en pesticides dans les retombées atmosphériques	110
3.7	Flux journaliers en métaux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) des retombées atmosphériques totales .	112
3.8	Coefficients de corrélation de Pearson	114
3.9	Caractéristiques des vents pour les périodes d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales	114
3.10	Flux journaliers de métaux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) dans les retombées atmosphériques totales. Valeurs médianes et extrêmes.	116

3.11	Comparaison entre les flux annuels de métaux ($\mu g.m^{-2}.an^{-1}$). ¹ . Cette étude (* quantiles 10 et 90), ² . Legret (2001), ³ . Alloway et al. (1999), ⁴ . Sabin et al. (2005). RAH : retombées atmosphériques humides, RAS : retombées atmosphériques sèches, ⁵ Azimi et al. (2005)	117
3.12	Taille, morphologie et composition chimique des particules atmosphériques	119
4.1	Analyses et dates des campagnes de collecte des eaux de ruissellement de toiture (T) et de chaussée (C)	126
4.2	Caractéristiques des événements pluvieux collectés pour les eaux de ruissellement de toitures (T) et de chaussée (C)	127
4.3	Résultats de pH, conductivité, MES et COT des eaux de ruissellement des surfaces imperméables	132
4.4	Concentrations médianes et extrêmes en métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables	133
4.5	Pourcentages médians de métaux présents dans la phase dissoute ($< 0,45 \mu m$) pour les eaux de ruissellement des surfaces imperméables	136
4.6	Coefficients de corrélation de Pearson entre les caractéristiques des événements pluvieux et les concentrations en polluants	139
4.7	Concentrations des 15 HAP ($ng.L^{-1}$) mesurés dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables.	140
4.8	Ratios calculés pour les HAP présents dans les eaux de ruissellement de chaussée	142
4.9	Concentration en pesticides ($ng.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de toitures .	143
4.10	Comparaison des concentrations en MES ($mg.L^{-1}$) et métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de toitures (ERT) et de chaussées (ERC)	144
4.11	Composition chimique des matériaux utilisées pour les couvertures de toits	150
4.12	Taille, morphologie et composition chimique des particules présentes dans les eaux de ruissellement des toitures	156
5.1	Récapitulatif d'analyses effectuées sur les eaux de ruissellement échantillonnées aux exutoires des réseaux d'assainissement des eaux pluviales. PG : paramètres globaux	164
5.2	Campagnes conduites dans le réseau d'assainissement d'eaux usées	166
5.3	Récapitulatif des caractéristiques pluviométriques des événements pluvieux échantillonnés aux exutoires des réseaux des bassins versants du Pin Sec et des Gohards	167
5.4	Valeurs minimales et maximales du volume total d'eau écoulé par jour dans le réseau d'assainissement des eaux usées sur le bassin versant du Pin Sec.	173
5.5	Valeurs médianes et extrêmes de pH, conductivité ($\mu S.cm^{-1}$), MES ($mg.L^{-1}$) et métaux ($\mu g.L^{-1}$) des eaux de ruissellement échantillonnées aux exutoires des réseaux d'eaux pluviales par temps secs et par temps de pluie	176
5.6	Valeurs médianes et extrêmes des HAP ($ng.L^{-1}$) mesurés dans les eaux de ruissellement échantillonnées aux exutoires des réseaux d'eaux pluviales.	179

5.7	Ratios calculés pour les HAP présents dans les eaux de ruissellement collectées aux bassins versants du Pin Sec et des Gohards.	180
5.8	Valeurs médianes et extrêmes des concentrations en pesticides ($\mu g.L^{-1}$) mesurées dans les eaux de ruissellement échantillonnées aux exutoires des réseaux d'eaux pluviales	181
5.9	Coefficients de corrélation de Pearson pour les relations établies entre les concentrations en substances polluantes et les caractéristiques des précipitations.	183
5.10	Classement des concentrations en substances polluantes (MES en $mg.L^{-1}$, métaux et pesticides en $\mu g.L^{-1}$, HAP en $ng.L^{-1}$) selon les valeurs réglementaires du (SEQ-Eau, 2003).	184
5.11	Comparaison des concentrations (MES en $mg.L^{-1}$, métaux, HAP et pesticides en $\mu g.L^{-1}$) polluants dans les eaux de ruissellement collectées par des réseaux séparatifs. (*4 HAP réglementés (B[b]Fl, B[k]Fl, I[1,2,3-cd]Py et B[g,h,i]Pe)	185
5.12	Valeurs médianes et extrêmes de masses de substances polluantes générées par surface active des bassins versants du Pin Sec et des Gohards. MES ($mg.m^{-2}$), métaux, pesticides et HAP ($\mu g.m^{-2}$)	187
5.13	Valeurs médianes et extrêmes des concentrations en HAP ($ng.L^{-1}$) des effluents transportés par temps sec et temps de pluie à l'exutoire du réseau d'eaux usées du bassin versant du Pin Sec.	198
5.14	Coefficients de corrélation de Pearson pour les relations établies entre les concentrations en substances polluantes et les caractéristiques des précipitations.	200
5.15	Comparaison des concentrations (paramètres globaux en $mg.L^{-1}$, métaux et HAP en $\mu g.L^{-1}$) et des flux par habitant (paramètres globaux en $g.j^{-1}.hab^{-1}$, métaux et HAP en $mg.j^{-1}.hab^{-1}$) de substances polluantes dans les eaux usées par temps sec. Valeurs médianes et centiles à 10 et 90 %. (1. (Gromaire-Mertz, 1998), 2.(Gasperi, 2006), 3.(Rule et al., 2006a,b)	202
5.16	Concentration et flux par surface active des substances polluantes dans les effluents par temps de pluie à l'exutoire du réseau d'eaux usées. Valeurs médianes et centiles à 10 et 90 %. (1. (Gromaire-Mertz, 1998), 2.(Gasperi, 2006) et 3. Kolpin et al. (2006))	203
5.17	Comparaison entre les concentrations en substances polluantes dans les réseaux d'eaux pluviales et le réseau d'eaux usées. MES ($mg.L^{-1}$), métaux, HAP et pesticides ($\mu g.L^{-1}$)	205
6.1	Résultats des analyses effectuées sur les eaux du ruisseau des Gohards collectées par temps de pluie (paramètres globaux en $mg.L^{-1}$, micropolluants en $\mu g.L^{-1}$)	219
6.2	Détermination de la granulométrie des sédiments collectés dans le ruisseau des Gohards	220
6.3	Concentration en métaux ($mg.kg^{-1}$) des sédiments collectés dans le ruisseau des Gohards	221
6.4	Concentration en HAP ($\mu g.kg^{-1}$) dans les sédiments collectés dans le ruisseau des Gohards	222

6.5	Ratios calculés pour les HAP présents dans les sédiments échantillonnés dans le ruisseau des Gohards	223
D.1	Résultats des analyses des eaux de ruissellement des toits en bitume et en tuile. Concentrations en MES et COT ($mg.L^{-1}$) et métaux ($\mu g.L^{-1}$)	x
D.2	Résultats des analyses des eaux de ruissellement des toits en tôle en zinc et en ardoise. Concentrations en MES et COT ($mg.L^{-1}$) et métaux ($\mu g.L^{-1}$)	xi
D.3	Concentrations des métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les phases dissoute et particulaire dans les eaux de ruissellement de toitures	xii
D.4	Concentrations des métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les phases dissoute et particulaire dans les eaux de ruissellement de toitures	xiii
D.5	Concentrations des HAP ($ng.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de toitures . . .	xiv
D.6	Concentrations des paramètres globaux ($mg.L^{-1}$ pour MES, et COT) et des métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de chaussée	xv
D.7	Concentrations des HAP ($ng.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de chaussée . .	xv
F.1	Concentrations maximales en métaux ($mg.kg^{-1}$) et HAP ($\mu g.kg^{-1}$) admissibles dans les sédiments des cours d'eau, selon le Système d'évaluation de la Qualité de l'Eau des cours d'eau et selon EPA-US (cité par Miguel et al. (2005)	xx

Introduction générale

Contexte de l'étude

L'espace urbain regroupe aujourd'hui plus de 70 % de la population dans les pays développés, ce qui se traduit depuis plusieurs décennies par une croissance des surfaces imperméables. De ce fait, la maîtrise des eaux de ruissellement en ville constitue un enjeu majeur de l'évaluation des risques pour la population et les écosystèmes. En effet, les eaux de ruissellement peuvent d'une part engendrer des volumes et débits importants, susceptibles de provoquer des inondations, et d'autre part véhiculer des polluants inorganiques et organiques très divers.

Les rejets urbains de temps de pluie sont considérés comme l'une des principales causes de dégradation des milieux aquatiques ([Fam et al., 1987](#); [Chang and Crowley, 1993](#); [Pitt et al., 1995](#); [Gromaire et al., 2001](#)). Les émissions des véhicules à moteur, les fuites d'huile de carters, l'usure des pneumatiques, des freins et des surfaces routières constituent des sources diffuses de polluants. A cela s'ajoutent le chauffage, la corrosion des toits et de leurs accessoires et les résidus des zones végétalisées (traitements phytosanitaires).

La réduction de la pollution générée par les eaux pluviales est une préoccupation forte des gestionnaires de l'eau afin de respecter un contexte réglementaire de plus en plus contraignant dans le domaine de l'environnement. Ainsi, la loi sur l'eau de 2006 et surtout la directive cadre sur l'eau 2000/60 visant le bon état écologique des milieux à l'horizon 2015, imposent des réductions drastiques des micropolluants dans les eaux de surface, souterraines et côtières. Des efforts pour améliorer la qualité de l'eau en milieu urbain sont également développés aux Etats Unis. Des programmes de restauration ont été mis en place dès le début des années 90 ([Brown and Peake, 2006](#)). Il apparaît donc important d'identifier les sources de polluants dans les différents compartiments du milieu urbain, depuis l'atmosphère jusqu'au réseau d'assainissement, dans le but de pouvoir par la suite limiter, voire supprimer, les émissions.

Etat de l'art

De nombreuses études sont menées depuis plusieurs décennies sur la caractérisation et la quantification des flux de polluants générés dans les zones urbaines tant en France (Garnaud et al., 1999; Gromaire et al., 2001; Ruban et al., 2005; Blanchoud et al., 2007) qu'à l'étranger (Chang and Crowley, 1993; Pitt et al., 1995; Barrett et al., 1998; Walker et al., 1999; Gryniewicz M, 2002; Revitt et al., 2002; Gnecco et al., 2005; Prestes et al., 2006). Cependant, ces travaux ont souvent été réalisés à partir de campagnes de mesures ponctuelles, de courte durée et se focalisant sur une partie du cycle urbain de l'eau (toitures, voiries, réseaux d'assainissement). De même, dans la plupart des cas, les recherches prenaient en compte seulement quelques catégories de polluants; les études conduites à la fois sur des micropolluants métalliques et organiques sont plus rares. Enfin, la plupart des travaux se sont focalisés sur l'étude des bassins versants équipés de réseaux d'assainissement unitaires.

La mise en place des observatoires de terrain comme OPUR (observatoire des polluants urbains) en région parisienne, l'OTHU (observatoire de terrain en hydrologie urbaine) à Lyon ou le SAP (Secteur atelier pluridisciplinaire) à Nantes permet de se placer dans une perspective d'acquisition des données sur le long terme. La mise en place de ce type d'observatoires fait d'ailleurs l'objet d'une recommandation du comité opérationnel recherche du Grenelle de l'environnement.

Compte tenu de ce contexte, il est apparu nécessaire de développer des recherches consacrées aux bassins versants équipés de réseaux d'assainissement séparatifs, en s'intéressant à la fois à l'ensemble des compartiments du milieu urbain (de l'atmosphère jusqu'au milieu aquatique récepteur), et aux polluants organiques et métalliques.

Les objectifs et l'organisation générale de l'étude

Ce travail s'inscrit dans le cadre des travaux menés par l'Institut de Recherche en Sciences et Techniques de la Ville (IRSTV), fédération de recherche CNRS mise en place à Nantes en janvier 2006. Six projets de recherche fédératifs consacrés au milieu urbain sont développés au sein de l'IRSTV, tels l'environnement sonore, la micro-climatologie ou encore la télédétection. Le SAP est l'un de ces projets de recherches. Coordonné par le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, le SAP a comme objectifs particuliers :

- établir des bilans des flux d'eau, de polluants et d'énergie en milieu urbain,
- développer des modèles hydrologiques intégrés,
- créer une base de données pour la recherche.

L'acquisition des données sur le long terme confère au SAP une vocation d'observatoire. Cette vocation est renforcée par l'intégration du SAP à l'Observatoire des sciences de l'univers Nantes Atlantique (OSUNA) à partir de janvier 2010.

Le travail présenté dans ce mémoire a comme objectif de contribuer à la connaissance sur l'origine et la caractérisation des micropolluants véhiculés par les rejets de temps de pluie issus de bassins versants séparatifs péri-urbains. Pour cela, deux bassins versants (Pin Sec et Gohards) de taille et d'occupation du sol différentes sont suivis. Le bassin versant des Gohards fait l'objet d'une étude au niveau des polluants transportés par les eaux de ruissellement véhiculées à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales, tandis que l'étude effectuée au bassin versant du Pin Sec est un suivi global intégrant les différents compartiments : atmosphère, surfaces imperméables, réseaux d'assainissement et cours d'eau récepteur des rejets de temps de pluie. Les substances polluantes prises en compte sont :

- les éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr et Cd),
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP),
- les pesticides (diuron, mécoprop, glyphosate et sa molécule de dégradation AMPA).

De nombreuses études ont été conduites sur l'identification et la quantification des éléments traces métalliques et des HAP en zones urbaines. Néanmoins, compte tenu de la forte variabilité des concentrations et flux recensée dans la littérature ainsi que de leur toxicité potentielle, il nous a paru nécessaire de les étudier. La Directive Cadre Européenne sur l'eau a fixé un suivi pour les métaux tels que le cadmium, le plomb, le nickel et le mercure, et pour les HAP tels que le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(g,h,i)perylène, le benzo(k)fluoranthène et l'indeno(1,2,3-cd)pyrène. Il nous a paru cependant intéressant d'élargir notre recherche aux 6 métaux les plus répertoriés dans les études environnementales, ainsi qu'aux HAP répertoriés sur la liste de l'agence pour la protection de l'environnement américaine (EPA-US).

En ce qui concerne les pesticides diuron, mécoprop, glyphosate et AMPA, les études conduites sur leur identification et quantification en zones urbaines sont peu nombreuses. D'une part à cause des problèmes de collecte et d'analyse, et d'autre part à cause des faibles concentrations présentes à certaines périodes de l'année. Cependant, l'amélioration et l'évolution des techniques analytiques ces dernières années rendent plus facile l'identification de ces molécules. Nous nous sommes donc intéressés à leur suivi, d'autant que ces molécules sont fortement toxiques et largement utilisées.

Le plan adopté dans ce mémoire suit le cheminement de l'eau dans le bassin versant, depuis l'atmosphère jusqu'au milieu aquatique récepteur. Le document s'articule autour de 6 chapitres. Le chapitre 1, présente une synthèse bibliographique exposant les différents polluants évalués dans ce travail, l'origine des eaux de ruissellement en milieu urbain ainsi que le transport des eaux de ruissellement et des polluants dans les réseaux d'assainissement. Par la suite, sont décrits dans le chapitre 2 les sites expérimentaux, l'instrumentation mise en place sur les différents sites et les méthodes d'analyses permettant l'identification des polluants.

Les résultats de l'étude sont présentés dans les chapitres 3, 4 et 5. Ainsi, la qualité de l'air et des retombées atmosphériques, la caractérisation des substances polluantes relarguées, lessivées et transportées par les eaux de ruissellement des surfaces imperméables (toitures et chaussées), et l'identification des polluants véhiculés par les eaux transitant dans les réseaux d'eaux pluviales et d'eaux usées sont présentés. Chacun de ces chapitres expose l'analyse détaillée des concentrations en polluants obtenues pour les campagnes effectuées entre les années 2007 et 2008. L'influence des caractéristiques pluviométriques telles que la hauteur d'eau, l'intensité maximale à 5 minutes et la durée de temps sec sur la concentration en polluants est également prise en compte lors de notre analyse. Les flux annuels de polluants, la comparaison de nos résultats avec des études rapportées dans la littérature scientifique et des observations au microscope électronique à balayage complètent l'étude présentée dans chaque chapitre.

Le chapitre 6 constitue un récapitulatif des résultats et une première approche de la qualité des eaux et des sédiments du milieu aquatique récepteur (ruisseau des Gohards), ainsi que des eaux de ruissellement générées par les zones péri-urbaines étudiées.

Enfin, ce mémoire se termine par une synthèse des résultats, des perspectives opérationnelles et de recherches envisageables.

Chapitre 1

La qualité de l'eau en milieu urbain

Introduction

A l'heure actuelle, il est bien connu que les activités anthropiques génèrent un grand nombre de substances présentant des effets nocifs sur l'homme et l'environnement. Particulièrement en milieu urbain, le regroupement de ces activités a conduit à une dégradation progressive de la qualité de l'air, des eaux et des sols. C'est la raison pour laquelle, en France et en Europe, plusieurs lois et ordonnances ont été mises en place afin de réduire les émissions de polluants à l'environnement. Parmi les substances pouvant être identifiées et étudiées, nous porterons une attention particulière aux polluants tels que les éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr et Cd), les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides (diuron, mécoprop, glyphosate et sa molécule de dégradation AMPA) en raison de leur ubiquité, leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement (Hoffman et al., 1984; Walker et al., 1999).

Lors de ce premier chapitre nous présenterons une synthèse bibliographique regroupant principalement trois parties. La première présentera pour chacun des polluants sélectionnés, leurs différentes sources d'émission et leur toxicité, ainsi que la réglementation actuelle pour l'eau au niveau européen et national. Dans la deuxième partie seront présentées plusieurs études conduites en milieu urbain sur la pollution dans les eaux de ruissellement. Enfin, la troisième partie présentera les résultats de certaines études sur la caractérisation des polluants transportés dans les eaux transitant dans les réseaux d'assainissement.

1.1 Présentation des polluants étudiés

1.1.1 Les éléments traces métalliques

Les éléments traces métalliques (ETM) correspondent aux éléments métalliques qui sont présents dans la croûte terrestre à des concentrations inférieures à 0,1% soit 1000 mg.kg^{-1} . Ils sont fréquemment désignés par le terme « métaux lourds » en raison de la forte masse atomique de certains d'entre eux, ou bien « métaux toxiques » du fait de leur caractère toxique. La plu-

part des ETM ne sont que très faiblement volatiles et ne sont pas biodégradables. Ces deux principales caractéristiques confèrent aux ETM un grand pouvoir d'accumulation dans tous les compartiments de la biosphère.

1.1.1.1 Sources d'émission

Les ETM sont diffusés vers l'atmosphère lors de processus naturels comme l'érosion éolienne, les activités volcaniques, les embruns marins et les feux de forêts. Cependant, les activités anthropiques telles que la combustion de combustibles fossiles, l'incinération des ordures ménagères et industrielles, les industries du ciment et les fonderies, l'entretien des routes, le chauffage et le trafic automobile (combustion du carburant), la corrosion des véhicules, l'abrasion des freins et pneumatiques et la dégradation des pots catalytiques ont conduit à une augmentation de leurs concentrations dans les compartiments environnementaux (air, eau, sol).

Parmi les différents éléments métalliques émis dans l'environnement lors des activités anthropiques, le zinc, le plomb, le chrome, le cadmium, le cuivre et le nickel sont les plus couramment mesurés dans les études environnementales en raison de la diversité des sources d'émission. Nous présentons dans les paragraphes suivants les principales sources d'émission des ETM sélectionnés.

Le cadmium : Il est rencontré dans la nature dans les minerais de zinc. Le cadmium est un sous-produit important de la métallurgie du zinc. Les principaux secteurs d'utilisation sont les batteries nickel-cadmium (70%), les pigments (13%), la galvanoplastie (8%) et les stabilisants (7%). Moins de 5% de la quantité de cadmium utilisée par l'industrie est recyclée. C'est à dire que la quasi-totalité du cadmium d'origine anthropique est disséminée dans l'environnement. Les apports de cadmium au milieu naturel sont liés à l'industrie du zinc, à la combustion du charbon, à la sidérurgie et à la fabrication et l'utilisation des engrais phosphatés ([Chiffoleau, 2001](#)).

Le chrome : L'industrie métallurgique est la plus importante utilisatrice de chrome. 80% du Cr extrait est utilisé pour la fabrication d'alliages ferreux et non-ferreux. Le Cr restant est utilisé dans l'industrie chimique sous forme de dichromates pour le tannage des peaux et des cuirs, comme mordant pour teintures, dans la production de conservateurs alimentaires, et comme colorant sous forme de sels de chrome ([Chiffoleau, 2001](#); [Sarkar, 2002](#)).

Le nickel : Le nickel est un élément métallique très répandu dans la croûte terrestre. Il est largement utilisé pour la fabrication de l'acier inoxydable et pour la production d'alliages (74%). Les autres formes d'utilisation sont les traitements de surfaces (10%), les batteries Nickel-Cadmium et les catalyseurs Nickel-Aluminium. Les sources naturelles telles que la combustion du charbon, les feux de forêts, les volcans, et les sources anthropiques comme l'utilisation des combustibles fossiles et la production de métaux non-ferreux sont considérées comme les principales sources d'émission du nickel dans l'environnement ([Chiffoleau, 2001](#)).

Le plomb : Élément amplement répandu dans la croûte terrestre, le plomb est un des métaux les plus utilisés dans l'industrie. En France, les principaux secteurs d'utilisation industrielle sont les accumulateurs (67%) et les oxydes de plomb dans l'industrie chimique (12%). Jusqu'à l'année 2000, le plomb, sous forme tétraéthyl, a été largement utilisé dans les carburants comme antidétonant. Cette dernière décennie, les émissions de plomb dans l'environnement ont fortement diminué suite à la généralisation de l'utilisation d'essence sans plomb. En milieu urbain, les peintures à base de plomb sont encore des sources de relargage de plomb, de même que les systèmes de canalisations très anciens (Rodier, 1996; Chiffolleau, 2001; Sarkar, 2002). Le plomb est aussi utilisé comme adjuvant dans les PVC et on le retrouve dans l'eau de consommation (Al-Malack, 2001; Lasheen et al., 2008)

Le zinc : Il est naturellement présent dans la nature, principalement sous forme de sulfure. La métallurgie utilise beaucoup de zinc lors de la fabrication d'alliages. Il est également utilisé pour la galvanisation de pièces métalliques, dans la fabrication de pigments pour la teinture, dans les vernis, comme raticide et enfin dans la fabrication de produits phytosanitaires. Les apports de zinc au milieu naturel sont particulièrement dus à la métallurgie (production de métaux non-ferreux, industrie du fer et de l'acier) et à la combustion des bois et des charbons (Rodier, 1996; Sarkar, 2002).

Le cuivre : Ce métal est présent dans la nature principalement sous forme de minerais de cuivre. Il s'agit d'un métal « essentiel » (tableau 1.1). Le cuivre est très utilisé dans l'industrie pour son excellente conductivité thermique et électrique. Il entre aussi dans la composition de nombreux alliages (laiton, bronze, maillechort). Sous forme de sels de cuivre, il est utilisé comme fongicide ou algicide en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, le tannage des peaux, entre autres. L'industrie électrique, très consommatrice de cuivre, en rejette de grandes quantités dans les rivières et l'atmosphère dont l'ultime réceptacle est l'océan. De plus, l'utilisation d'oxydes de cuivre comme matière active dans certaines peintures antisalissures constitue une source importante de cuivre en zone portuaire (Rodier, 1996; Chiffolleau, 2001; Sarkar, 2002).

1.1.1.2 Toxicité

Les éléments traces métalliques sont particulièrement toxiques pour l'environnement et l'homme. Certains d'entre eux n'ont pas une fonction biologique essentielle (ex : cadmium, plomb, mercure) alors que d'autres (ex : cuivre, zinc, fer, sélénium) présentant une double propriété (tableau 1.1), sont indispensables à faibles concentrations pour le déroulement des processus biologiques, mais ils peuvent également s'avérer toxiques pour diverses formes de vie dès que leur concentration dans l'organisme dépasse un seuil variable qui va dépendre de la nature de l'élément et du tissu de l'organisme considéré. Les ETM peuvent pénétrer dans le corps humain par inhalation, ingestion ou exposition cutanée. Ils sont responsables de bon nombre de maladies comme le saturnisme pour le plomb, la maladie de Minamata (en 1956 au Japon) pour le mercure, la

maladie du pied noir (en 1960 à Taïwan) pour l'arsenic. Beaucoup d'entre eux ont des propriétés mutagènes et agissent par exemple sur l'appareil reproducteur (plomb), le placenta (cadmium), l'embryon (mercure) et provoquent des malformations diverses : chromosomiques, du système musculaire, du squelette chez l'enfant. L'arsenic et le zinc provoquent également des lésions cutanées très graves (<http://www.atsdr.cdc.gov>).

Element	Symbol	Indispensable FC			Toxique FC			Commentaires
		Plantes	Animaux	Hommes	Plantes	Animaux	Hommes	
Arsenic	As	Non	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Phytotoxique,carcinogénique
Cadmium	Cd	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Phytotoxique,bioaccumulation et carcinogénique
Cobalt	Co	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Relatv.Phytotoxique, carcinogénique
Chrome	Cr	Non	Non	Non	Oui	Non	Oui	Cr ⁺⁶ :toxique, mobile dans le sol, Cr ⁺³ peu toxique pour mammifères
Cuivre	Cu	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Immobile dans le sol, peu toxique
Fer	Fe	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Phytotoxique à pH acide, maladie par déficience
Mercure	Hg	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Toxique, bioaccumulation
Nickel	Ni	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Très mobile dans le sol et plantes,carcinogénique
Plomb	Pb	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Peu phytotoxique immobile dans le sols, saturnisme
Sélénium	Se	Oui	Oui	Oui	Oui	< 4ppm		Maladies par déficience
Etain	Sn	Non	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Relativement non toxique
Zinc	Zn	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Facilement complexé dans le sol, peu toxique mammifères

TABLE 1.1 – Caractères d'essentialité et de toxicité de quelques éléments traces. FC : faible concentration

1.1.1.3 Outils d'identification

Isotopes

L'identification des origines des métaux est très délicate du fait que plusieurs sources peuvent émettre les mêmes métaux. L'étude des signatures isotopiques a été l'outil le plus utilisé ces dernières années, principalement pour les signatures du plomb qui possède 4 isotopes stables ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb . La différenciation entre les sources est réalisée à partir de ratios combinant les 4 isotopes. Les principaux ratios employés sont $^{208}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$. De plus, une relation entre doubles ratios peut permettre de distinguer les principales sources anthropiques telles que le trafic automobile, les industries, la combustion du charbon et du pétrole et les usines d'incinération d'ordures ménagères. (Figure 1.1) (Rocher, 2003)

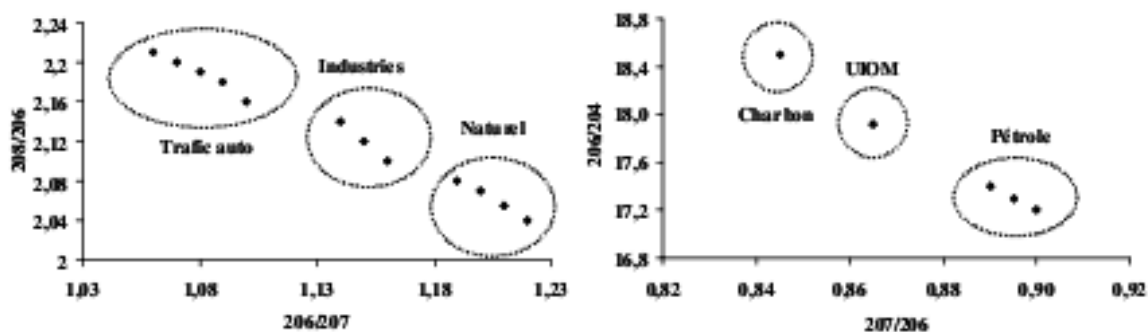


FIGURE 1.1 – Distinction des différentes sources de Pb fondée sur les ratios isotopiques (Rocher, 2003)

Facteur d'enrichissement

Un autre outil est le facteur d'enrichissement (FE), qui est largement utilisé pour évaluer la part terrigène de la pollution métallique. Le FE d'un élément est calculé selon l'équation 1.1 en prenant comme référence un élément d'origine terrigène (X) (les plus couramment utilisées sont : Al, Si, Fe). Le rapport d'un élément à sa référence dans l'échantillon donné, divisé par le même rapport obtenu dans la croûte terrestre permet de distinguer la provenance de l'élément considéré (Rocher, 2003).

$$FE_x = \frac{[X]/[ref]_{ech}}{[X]/[ref]_{sol}} \quad (1.1)$$

FE \cong 1 Origine majoritairement naturelle FE > 5 origine majoritairement anthropique

Ratios caractéristiques (Rocher, 2003) :

Cu/Sb : Ratio utilisé pour l'identification de la pollution d'origine routière, car ces deux éléments sont très largement émis lors de l'abrasion des systèmes de freinage. La valeur déterminée

par ce ratio à partir de divers travaux varie entre 2,5 et 10,2 avec une moyenne de 6,2 ($\pm 2,4$).

Fe/Al : Ratio utilisé pour identifier les apports terrigènes. Le rapport dans les sols est compris entre 0,40 et 0,62, avec une valeur moyenne de 0,52 ($\pm 0,11$). Dans les zones urbaines le ratio Fe/Al est beaucoup plus fort en raison de l'abondance du fer.

K/Na : Ratio utilisé pour distinguer les apports marins des apports terrigènes et anthropiques. Ainsi les valeurs de K/Na pour les sels marins est estimé à 0,04, pour les sol de 0,9, pour le trafic automobile entre 1,1 et 4,4, pour les industries entre 3,8 et 4,4 et pour la combustion de charbon entre 0,11 et 0,56.

1.1.1.4 Réglementation

Niveau Européen

La [Directive-Cadre-Européenne-2000/60/DCE](#) fixe comme objectifs l'atteinte du bon état (écologique et chimique) des eaux souterraines, des eaux superficielles et des eaux côtières d'ici à 2015. En application de cette directive, il a été établi une liste de 41 substances prioritaires comprenant des métaux, pesticides et hydrocarbures pour lesquelles devront être prises des mesures de réduction des rejets, d'émission ou pertes dans un délai de 20 ans (novembre 2021). Le cadmium, le plomb, le nickel et le mercure se trouvent parmi les 41 substances prioritaires. Les valeurs seuil provisoires retenues pour l'évaluation de l'état chimique en métaux pour les eaux douces de surface (cours d'eau, plans d'eau) sont dépendantes du fond géochimique (bruit de fond). Les seuils de concentration seront donc évalués selon les critères suivants : $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le cadmium, bruit de fond + $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le plomb, bruit de fond + $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le nickel et $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le mercure ([Circulaire-DCE/2005-12](#)).

Niveau National

En France, l'évaluation de la qualité des eaux superficielles et des eaux souterraines selon sa qualité physico-chimique ou selon l'aptitude de l'eau aux usages est réalisée en utilisant l'outil Système d'Evaluation de la Qualité de l'Eau ([SEQ-Eau, 2003](#)) qui a été préconisé par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. Les indices de qualité établis par le SEQ-Eau sont basés sur les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Le SEQ-Eau permet de juger la qualité de l'eau par paramètre, par altération (en retenant l'indice le plus faible obtenu pour l'ensemble des paramètres de l'altération) ou par un ensemble d'altérations (en retenant l'indice le plus faible obtenu pour l'ensemble des altérations considérées). Le tableau 1.2 présente les concentrations maximales en métaux tolérées dans les cours d'eau. Les limites de concentrations varient selon la teneur de l'eau en carbonate de calcium.

En ce qui concerne les teneurs de métaux dans les eaux destinées à la consommation humaine, les concentrations maximales dans l'eau d'alimentation doivent être conformes au [Décret-2001-1220](#) du 20 Décembre 2001 et pour certains paramètres à l'arrêté [du 11/01/2007](#) qui introduit

des modifications aux dispositions définies en 2001. Le tableau 1.2 présente les concentrations admissibles selon la réglementation. Pour le plomb la valeur limite de qualité de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ est fixée jusqu'au 25 décembre 2013, en attente des mesures appropriées pour réduire progressivement sa concentration.

Métaux	Cours d'eau (1)			Eaux potables (2 et 3)
	Bleu (Très Bonne)	Verte (Bonne)	Jaune (Passable)	
Cd ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,001 - 0,009	0,01 - 0,09	0,1 - 0,85	5
Cr ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,04 - 0,36	0,4 - 3,6	3,6 - 36	50
Cu ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,017 - 0,27	0,17 - 2,7	1,7 - 27	2 000
Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,21 - 1,0	2,1 - 10	21 - 30	10 (25)
Ni ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,25 - 1,2	2,5 - 12	20 - 26	20
Zn ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,23 - 1,4	2,3 - 14	23 - 140	3 000 - 5 000

TABLE 1.2 – Concentrations maximales admissibles pour les eaux, selon différentes réglementations en vigueur en France

(1) Système d'évaluation de la Qualité de l'Eau des cours d'eau. (2) Décret du 20 Décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. (3) Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées

1.1.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules omniprésentes dans l'environnement rencontrées généralement sous forme de mélanges complexes. Les HAP sont constitués de 2 à 6 cycles aromatiques et présentent une large gamme de poids moléculaires. Ils sont peu solubles dans l'eau et peu volatiles (à l'exception de certains composés légers) (tableau 1.3). En raison de leur faible solubilité, ils ont tendance à s'associer aux particules fines. Ces composés sont classés généralement en deux groupes selon le nombre de cycles : les HAP à faible masse moléculaire ou LMW (Light Molecular Weight) composés de 2 à 3 cycles et les HAP à masse moléculaire élevée ou HMW (High Molecular Weight) formés de 4 à 6 cycles. A chaque HAP est associé un certain nombre de molécules dérivées qui se différencient par la présence de radicaux alkyles (méthyle, éthyle, etc.). L'ensemble de ces molécules constitue le groupe des « homologues substitués » et se distingue du composé initial, dénué de radicaux, généralement appelé composé « parent » (Poulain, 2005).

1.1.2.1 Sources d'émission

Les HAP sont émis dans l'environnement par des sources soit d'origine naturelle, soit d'origine anthropique. Les feux de forêt et les éruptions volcaniques représentent les sources naturelles les plus importantes. Cependant, les rejets provenant de ces sources sont généralement

séparés dans le temps et l'espace, et ils ne provoquent pas d'exposition continue dans un secteur géographique particulier. Les sources anthropiques des HAP sont nombreuses et émettent des teneurs largement plus importantes dans tous les compartiments environnementaux. Parmi les sources anthropiques se trouvent les sources pétrolières, correspondant à une pétrogénèse à basse température, et les sources pyrolytiques correspondant à des processus de combustion à haute température de matières organiques comme le pétrole, le charbon, les ordures ménagères, le carburant des moteurs à essence et diesel, entre autres. La circulation automobile constitue l'une des principales sources d'hydrocarbures puisqu'elle combine les deux processus : d'une part les émissions des gaz d'échappement provenant de la combustion incomplète des carburants, et d'autre part les déversements de produits tels les carburants, les huiles lubrifiantes ou les débris de pneumatiques. Le chauffage urbain et les diverses industries employant des processus pyrolytiques (production de coke, craquage catalytique, etc.) constituent aussi des sources importantes d'hydrocarbures en milieu urbain (Mumtaz and George, 1995; Rocher, 2003; Gasperi, 2006)

1.1.2.2 Toxicité

La plupart des HAP présentent des propriétés mutagéniques et cancérigènes (Pufulete et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005). Du fait de leur structure moléculaire, certains HAP peuvent être transformés dans l'organisme en composés extrêmement toxiques, appelés époxydes. Les époxydes réagissent très facilement avec l'ADN, ce qui peut entraîner des mutations génétiques menant parfois au cancer. Certains HAP peuvent également affecter la reproduction ou le développement foetal. La toxicité dépend fortement de la molécule et de la dose considérée. Les HAP sont absorbés par les organismes par trois voies : inhalation, ingestion ou voie cutanée. La principale voie d'absorption est l'ingestion des aliments, en particulier les viandes et poissons fumés ou grillés sur le feu, les huiles et graisses végétales, ainsi que le thé et le café. Cependant, l'absorption par voie respiratoire ne doit pas être négligée. Ainsi la cigarette, les émissions du trafic automobile, le chauffage individuel et collectif et les industries ont été répertoriées comme les principales sources d'apport des HAP par ingestion respiratoire (EFSA; CIRC).

Dans les années 80, l'Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine (Environmental Protection Agency, EPA-US) a classé 16 HAP dans sa liste de polluants prioritaires. Depuis, leur analyse est réalisée en les considérant représentatifs de l'ensemble des HAP. Dans cette étude, 15 des 16 HAP répertoriés par l'EPA ont été analysés. Les structures et les principales propriétés de ces composés sont présentés dans le tableau 1.3 et la figure 1.2.

Parmi les 16 HAP de la liste de l'EPA-US, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a identifié le benzo(a)pyrène comme substance cancérigène, le dibenzo(a,h)anthracène comme HAP probablement cancérigène, tandis que le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3 c,d)pyrène, sont classés comme cancérigènes possibles (CIRC, 2008). Les HAP restants de la liste ne sont pas classés comme cancérigènes pour l'homme. L'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (EFSA) répertorie le benzo(g,h,i)pyrène et les

HAP précédemment cités comme cancérigènes pour l'homme lorsqu'ils sont présents dans les denrées alimentaires.

HAP	Abréviation	Masse moléculaire	Log K _{ow} (mgL ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	Numéro CAS
Naphtalène	Np	128	3,37	31,7	091-20-3
Acénaphthène	Ace	154	4,32	3,4	083-32-9
Fluorène	F	166	4,17	1,9	086-73-7
Phénanthrène	Ph	178	4,46	1,0	085-01-8
Anthracène	An	178	4,45	3,0 10 ⁻²	120-12-7
Fluoranthène	Fl	202	5,53	0,2	206-44-0
Pyrène	Py	202	5,03	0,1	129-00-0
Benzo(a)anthracène	B[a]An	228	5,60	5,7.10 ⁻³	056-55-3
Chrysène	Chry	228	5,60	2,0.10 ⁻³	218-01-9
Benzo(b)fluoranthène	B[b]Fl	252	6,60	1,2.10 ⁻³	205-99-2
Benzo(k)fluoranthène	B[k]Fl	252	6,84	4,3.10 ⁻³	207-08-9
Benzo(a)pyrène	B[a]Py	252	6,00	3,8.10 ⁻³	050-32-8
Indéno(1,2,3 c,d)pyrène	I[1,2,3-cd]Py	276	6,70	ε	193-39-5
Dibenzo(a,h)anthracène	Db(a,h)An	278	6,00	0,5.10 ⁻³	053-70-3
Benzo(g,h,i)pérylène	B[g,h,I]Pe	276	7,00	0,3.10 ⁻³	191-24-2

TABLE 1.3 – Propriétés physico-chimiques des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

1.1.2.3 Outils d'identification de l'origine des HAP

Les HAP formés par les processus anthropiques peuvent être différenciés à partir de la caractérisation de certains composés, chacun de ces composés étant associé à une source spécifique (tableau 1.4). Ainsi, la présence de fluoranthène et de pyrène semble être révélatrice d'une origine pyrolytique (Colombo et al., 1989; Zheng and Wan, 1997; Wang et al., 1999; Fromme et al., 1998). Ils indiquent plus particulièrement une combustion liée aux sources mobiles comme les véhicules diesel ou essence (Dorr et al., 1996; Yang et al., 1998). Le procédé de combustion des carburants est également une source de formation de benzo(g,h,i)pyrène (Moreda et al., 1998). Le benzo(a)anthracène est normalement abondant dans les échantillons contenant des HAP provenant de phénomènes de combustion. Leur identification peut être utilisée pour mettre en évidence l'impact des émissions liées au trafic (Fromme et al., 1998). Le chrysène est un composé caractéristique de la contamination par les sources pyrolytiques, cependant les avis divergent lorsqu'il s'agit de déterminer plus précisément la nature de la source pyrolytique. Ainsi, certains auteurs comme Dorr et al. (1996) le considèrent comme un indicateur des émissions par le chauffage individuel, tandis que d'autres comme Yang et al. (1998) l'ont défini comme indicateur des émissions des incinérateurs de déchets et des véhicules à essence (Synthèse bibliographique Rocher (2003) et Gasperi (2006)).

Un autre outil fréquemment utilisé pour définir avec plus de certitude la source de pollution des HAP est le rapport entre composés caractéristiques ou entre composés parents (HAP non substitués) et substitués (HAP substitués). Ainsi, pour différencier les HAP pyrolytiques

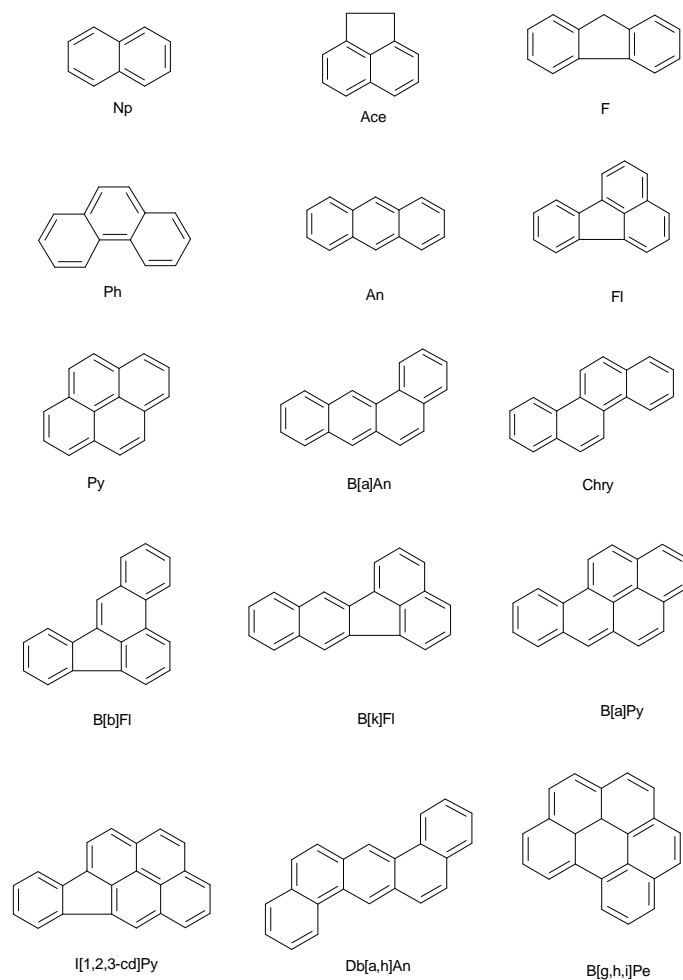


FIGURE 1.2 – Structure des 15 HAP identifiés

HAP	Origine du composé	Référence
Chrysène	Pyrolytique	Dorr et al. (1996)
	Chauffage urbain	Yang et al. (1998)
	Incinérateurs Trafic automobile	
Fluoranthène	Pyrolytique Gaz d'échappement	Colombo et al. (1989)
Pyrène	Pyrolytique	Colombo et al. (1989)
	Trafic automobile	Budzinski et al. (1997)
Benzo(a)anthracène	Pyrolytique	Zheng and Wan (1997)
	Trafic automobile	

TABLE 1.4 – HAP caractéristiques permettant une identification directe ([Gasperi, 2006](#))

des HAP pétrogéniques plusieurs études environnementales se sont servies du rapport entre les HAP méthylènes et les HAP parents. D'autres rapports peuvent également mettre en évidence les origines des HAP tels celui entre fluoranthène et pyrène ou le rapport fluoranthène à la

somme fluoranthène + pyrène. Le tableau 1.5 synthétise les rapports fréquemment utilisés dans l'identification des sources de polluants dans les études environnementales.

Rapports	Origine	Référence
Ph/An	< 10 Pyrolytique 8-15 en milieu urbain	Wu et al., (2003)
Fl/Py	> 1 pyrolytique 1,5 en milieu urbain	Maskaoui et al., (2002)
B(a)An/Chry	< 1 pétrogénique> 1 pyrolytique	Zeng et Vista (1997)
B(a)Py/B(ghi)Pe	1-5 pyrolytique	Klamer et Fomsgaard, (1993)
Fl/(Fl+Py)	< 0,5 pétrogénique 0,5 pyrolytique	Yunker et al., (2002)
An/(An+Ph)	< 0,1 pétrogénique> 0,1 pyrolytique	Budzinki et al., (1997)
I[1,2,3-c,d]/(I[1,2,3-c,d]+B(ghi)Pe)	<0,2 pétrogénique> 0,35 pyrolytique 0,2-0,35 intermédiaires	Yunker et al., (2002)
B(a)An/(B(a)An + Chry)	> 0,5 pyrolytique	Wu et al., (2001)

TABLE 1.5 – Rapports indicateurs des sources de HAP (Poulain, 2005)

L'identification des sources de HAP est réalisée également à l'aide de la répartition globale en HAP, qui est basée sur le rapport entre les HAP à faible poids moléculaire (Light Molecular Weight) et les HAP à poids moléculaire élevé (High Molecular Weight). Ainsi, les échantillons d'origine pétrogénique sont caractérisés par la prédominance des HAP de faible poids moléculaire, tandis qu'une contamination pyrolytique se différencie par une proportion plus importante de HAP lourds. Cette caractéristique s'exprime selon le ratio massique entre les composés légers et lourds (LMW/HMW). Les HAP à poids moléculaire élevé sont présents principalement dans les environnements où les activités urbaines ont une forte influence. Par contre pour les environnements où l'activité industrielle est prédominante, les HAP majoritaires sont ceux à faible poids moléculaire (Moreda et al., 1998).

1.1.2.4 Réglementation

Niveau Européen

D'après la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau établie par la nouvelle Directive-Cadre-Européenne-2000/60/DCE, les HAP suivants ont été considérés comme prioritaires : benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(k)fluoranthène et indeno(1,2,3-cd)pyrène. L'anthracène et le naphthalène sont soumis à révision pour leur possible identification comme « substance dangereuse prioritaire » et le fluoranthène est considéré dans la liste en tant qu'indicateur d'autres HAP plus dangereux. La Directive-Européen-98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 limite à $0,1\mu g.L^{-1}$ la concentration pour la somme de B[b]Fl, B[k]Fl, B[a]Py, I[1,2,3-cd]Py et B[g,h,i]Pe).

Niveau national

Pour les eaux destinées à la consommation humaine l'arrêté du 11/01/2007 fixe une valeur maximale de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la somme de B[b]F1, B[k]F1, I[1,2,3-cd]Py et B[g,h,i]Pe. La Directive-96/62/EC du 27 septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant prévoit également la mesure des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Elle fixe une valeur limite pour le benzo(a)pyrène de 1 ng.L^{-1} et un objectif à long terme de $0,1 \text{ ng.m}^{-3}$ en moyenne annuelle.

1.1.3 Pesticides

Le terme pesticide dérive du mot anglais « pest » qui signifie fléau, nuisible, indésirable, et de la terminaison « cide » qui caractérise l'élimination. Les pesticides sont des produits organiques, voire minéraux, de familles chimiques très diverses. Leurs propriétés toxiques permettent de les utiliser pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux, de champignons ou de bactéries. D'un point de vue réglementaire, on distingue les produits utilisés principalement pour la protection des végétaux que l'on appelle produits phytosanitaires ou phytopharmaceutiques (Directive-91/414/CE) et les biocides qui ont vocation à préserver la santé humaine et animale (Directive-98/8/CE).

Les pesticides sont constitués à partir de substances actives. Il existe dans le monde de nombreuses matières actives commercialisées, présentées sous forme de spécialités commerciales pouvant comprendre une ou plusieurs matières actives et divers adjuvants. La multiplicité de ces types de produits complique leur classement. Afin de mieux les identifier, ils ont été classés en fonction de l'organisme cible : insecticides, herbicides, fongicides, molluscicides, nématicides, rodenticides. Le choix d'une famille de pesticides dépend de sa spécificité, son mode d'action et de la culture à traiter. L'efficacité du pesticide va dépendre de sa persistance dans les sols et sa vitesse de dégradation.

Selon les conditions d'utilisation et les caractéristiques du milieu, ces substances actives sont susceptibles de se retrouver dans les différents compartiments de l'environnement et d'entraîner une contamination importante au niveau atmosphérique, dans les sols, les cours d'eau et les eaux souterraines.

1.1.3.1 Utilisation

La principale activité consommatrice de pesticides est l'agriculture. A titre d'illustration, en 2004, sur les 76 000 tonnes de pesticides commercialisés en France, 90 à 94 % étaient destinées aux usages agricoles, le reste étant destiné aux usages urbains collectifs comme l'aménagement des espaces verts et le traitement des mauvaises herbes sur les surfaces imperméables. Bien

que les utilisateurs non-agricoles représentent un enjeu marginal à l'échelle d'un bassin versant, l'impact des produits qu'ils utilisent peut être localement significatif et ne doit pas être négligé (Guibaud et al., 2007). Une étude réalisée sur les bassins versants semi-urbains du Morbras et du Réveillons dans le Val-de-Marne en France a montré que 50 % de la pollution des eaux de surface par les pesticides est le résultat d'un usage non-agricole (Blanchoud et al., 2004).

Parmi les principaux utilisateurs de pesticides à usage non-agricole se trouvent : les particuliers, les DDE, la SNCF, les conseils généraux, les entreprises, les services des parcs et jardins (Blanchoud, 2001; , <http://www.inra.fr/>; <http://www.observatoirepesticides.fr>). Blanchoud et al. (2004) dans leur étude estiment à $13,4 \text{ g.hab}^{-1}.an^{-1}$ les apports en pesticides de la part des particuliers et à $16,2 \text{ g.hab}^{-1}.an^{-1}$ les apports de l'agriculture.

En France, jusqu'à l'année 2000, l'utilisation de pesticides avait montré une forte augmentation en passant de 30 700 tonnes de matières actives consommées en 1971 à 100 000 tonnes en 1999 (Blanchoud, 2001). Cependant, une diminution a été observée ces dernières années. Selon l'Observatoire des Résidus de Pesticides (ORP) et d'après l'information recueillie par l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP), la diminution de la commercialisation des pesticides est estimée à 24%. Ainsi, la France est passée d'une consommation de 100 000 tonnes en 2001 à 76 000 en 2004. Malgré cette diminution, la France est classée comme le premier consommateur de produits phytosanitaires de l'Union Européenne et troisième consommateur mondial, derrière les Etats-Unis et le Japon (<http://www.observatoirepesticides.fr>).

1.1.3.2 Pollution des eaux

La pollution des nappes et des cours d'eau peut s'effectuer par l'infiltration des pesticides dans les sols, suivie d'un transfert vers les cours d'eau, par déversement direct de pesticides lors du ruissellement (provoqué principalement par la pluie) et par le ruissellement sur les surfaces imperméables préalablement traitées, ce qui est le cas des matériaux utilisés pour la construction (toitures, asphalte, bois, peinture, entre autres)(Bucheli et al., 1998a; Burkhardt et al., 2007).

1.1.3.3 Toxicité

L'utilisation des pesticides et la contamination qu'ils peuvent engendrer ne sont pas sans conséquence. L'exposition aux produits phytosanitaires peut occasionner deux types de dangers sur la santé de la victime : effets aigus à court terme ou effets chroniques. Les effets aigus sont connus sous le nom d'intoxication et leurs conséquences sont le plus souvent immédiates alors que les effets chroniques se développent sur une période plus longue et peuvent persister longtemps après le fait. Ces effets peuvent résulter soit d'une exposition à long terme ou répétée à un pesticide à faible dose, soit une dose plus conséquente pendant un court laps de temps. Dans les deux cas, les conséquences sont désastreuses pour la victime. Les conséquences les plus redoutables sont liées en grande partie aux potentialités cancérigènes à long terme de ces

substances. Les métabolites des pesticides peuvent être plus dangereux que la matière active elle-même. La synergie des matières actives ou de la matière active dans sa formulation et certaines composantes du milieu récepteur peuvent avoir des effets néfastes sur la vie humaine et l'environnement ([Kankou, 2004](#)).

1.1.3.4 Réglementation

Niveau européen

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de 2000 a répertorié 16 pesticides dans la liste de 41 substances prioritaires. Il s'agit des herbicides : alachlore, atrazine, diuron, isoproturon, simazine, trifluraline ; des insecticides : chlorpyrifos, endosulfan, hexachlorocyclohexane dont le lindane, chlorfenvinphos, aldrine, dieldrine, endrine, isodrine, DDT et d'un fongicide l'hexachlorobenzène.

Niveau national

L'outil SEQ-eau utilisé pour la connaissance générale de la qualité des cours d'eau et des eaux souterraines permet leur évaluation vis-à-vis des pesticides. Cette évaluation est réalisée selon l'établissement de trois grilles qui sont fonction du type d'eau (superficielle ou souterraine), de la qualité globale ou l'aptitude à la production de l'eau potable. La figure 1.3 présente les limites de concentration en pesticides pour les trois grilles établies par le SEQ-eau.

En ce qui concerne l'eau potable, à l'exception des eaux minérales naturelles, le [Décret-2001-1220](#) du 22 décembre 2001 établit comme concentrations maximales en pesticides $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ par substance active et $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'ensemble des pesticides et dérivés.

Il faut savoir que l'utilisation d'un pesticide est soumise aux règles d'autorisation de mise sur le marché (AMM) délivrées par le ministère de l'Agriculture, après une évaluation des risques pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement. Ainsi, seuls les produits autorisés peuvent être utilisés selon les conditions spécifiées par l'AMM. Plusieurs matières actives ont été interdites récemment. C'est le cas du lindane (1998), de l'atrazine, de la simazine (2003), de l'oxadixyl, du métolachlore et de la terbuthylazine (2004). Malgré leur interdiction, les pratiques illégales et la rémanence de ces molécules dans l'environnement font que ces substances sont encore détectées dans les cours d'eau et les eaux souterraines ([Diren-Rhône-Alpes, 2005](#)).

1.1.3.5 Pesticides étudiés

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons essentiellement aux pesticides suivants : diuron, mécoprop, glyphosate et sa molécule de dégradation AMPA. Ce choix est guidé par l'utilisation reconnue de ces substances en milieu urbain, soit comme herbicides dans le traitement des surfaces imperméables, soit comme agents de protection de matériels de construction. Le tableau 1.6 présente les propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés.

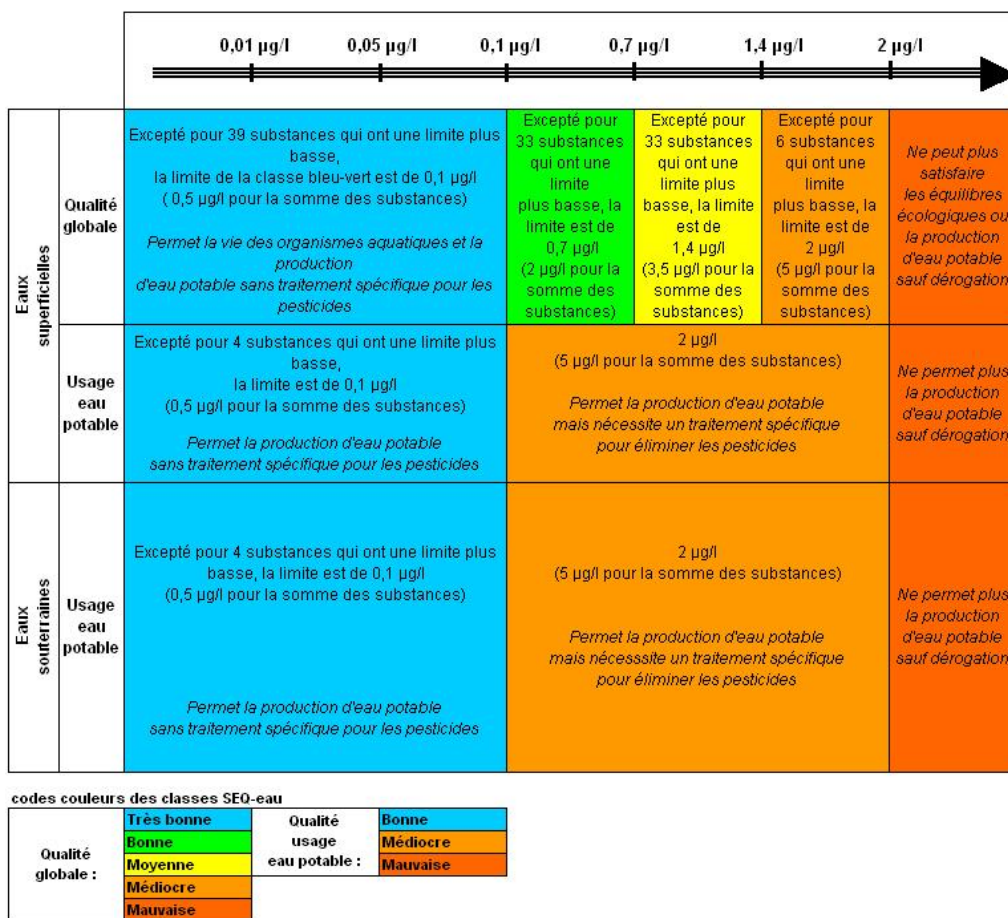


FIGURE 1.3 – Grille d'évaluation des eaux vis-à-vis des pesticides selon l'outil SEQ-Eau

	Diuron	Glyphosate	Mecoprop-p
Nom IUPAC	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-diméthylurea	N-(phosphonométhyl)-glycine	Acide 2-(4-chloro-o-tolyloxy)propionique
Masse moléculaire ($g.mol^{-1}$)	233,1	169,1	214,6
Log Kow	1,6 - 2,9	4,7 à 1,6	-
Pression de vapeur 25°C (mPa)	0,15	0,013	0,31 (20°C)
Solubilité 25°C ($mg.L^{-1}$)	42	1200	734
Cte de Henry ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	$<2,1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

TABLE 1.6 – Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés

Diuron

Le diuron est un algicide et un herbicide systémique à pénétration racinaire de la famille des urées substituées. Il est employé en agriculture et en activités non-agricoles pour l'élimination des mauvaises herbes sur les surfaces imperméables. Le diuron est utilisé dans les produits pour la protection du bois, pour le traitement des surfaces et l'entretien des automobiles, entre autres. Il présente une demi-vie dans l'atmosphère de 35 heures dû à sa rapide réaction avec les radicaux hydroxyles (Tissier et al., 2005). Par contre, en termes d'oxydation et de dégradation, il est plus stable dans le sol et dans l'eau avec une demi-vie de 30 à 40 jours dans le sol et de 150 à 290 jours dans l'eau à pH neutre (Farran and Ruiz, 2004). La dégradation photochimique du diuron est partielle, mais les produits de la dégradation s'accumulent dans l'environnement. Au niveau du compartiment aquatique, le diuron est faiblement absorbé par les matières en suspension et les sédiments (coefficient de distribution octanol/eau (Kow) entre 29 et 902), il se retrouve majoritairement dans l'eau (Tissier et al., 2005; Field et al., 2003). Les principaux produits de dégradation du diuron en milieu aquatique aérobie (eau et sédiment) sont le 3,4-dichloroaniline, le 1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée (DCPMU) et le 1-(3,4-dichlorophényl) urée (DCPU) (Figure 1.4). En anaérobie, seul le DCPU est produit (Tissier et al., 2005; Plagellat, 2004).

Toxicité

Le diuron est moyennement toxique pour les poissons et les plantes, c'est un inhibiteur important de croissance du phytoplancton (Turner, 2003). Il est faiblement toxique pour les mammifères (LD50-orale-rat = 3400 mg kg-1 et LD50-dermale-lapin > 2000 mg kg-1) mais tératogène à fortes doses. Les effets chroniques attribués à des doses moyennes et fortes sont : augmentation de la mortalité, retard du développement et anémie par changement de la structure chimique du sang (Plagellat, 2004).

Réglementation

En France, Jusqu'en 2003, le diuron a été utilisé seul notamment sur les cultures d'arbres fruitiers (poiriers, cognassiers, pommiers ...) ou de légumes. La réglementation française (Journal Officiel

du 5 avril 2002) a retiré l'autorisation de mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques contenant du diuron non associé à d'autres substances actives, pour tous les usages agricoles, à l'exception du désherbage des lentilles, de la canne à sucre, de la banane et de l'ananas (la date limite d'utilisation des spécialités concernées est fixée au 30 juin 2003). De plus, la réglementation (Journal Officiel du 19 mai 2002) interdit l'utilisation des produits phytopharmaceutiques contenant du diuron, en utilisation non agricole (Brignon and Gouzy, 2007).

D'après la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau établie par le Parlement Européen et du Conseil du 20 novembre 2001 selon la [Décision-2455/2001/CE](#), le diuron a été classé comme substance à considérer en révision pour sa possible identification comme « substance dangereuse prioritaire ». D'après la décision N° 2007/417/CE de la commission européen il a été imposé aux états membres de veiller à ce que les autorisations accordées aux produits phytopharmaceutiques contenant du diuron soient retirées avant le 13 décembre 2007 et, par ailleurs, à ce qu'à compter du 16 juin 2007, aucune autorisation ne soit accordée ni reconduite pour les produits phytopharmaceutiques contenant du diuron. Cependant, il est à nouveau autorisé par la décision N°2008/91/CE du 29 septembre 2008.

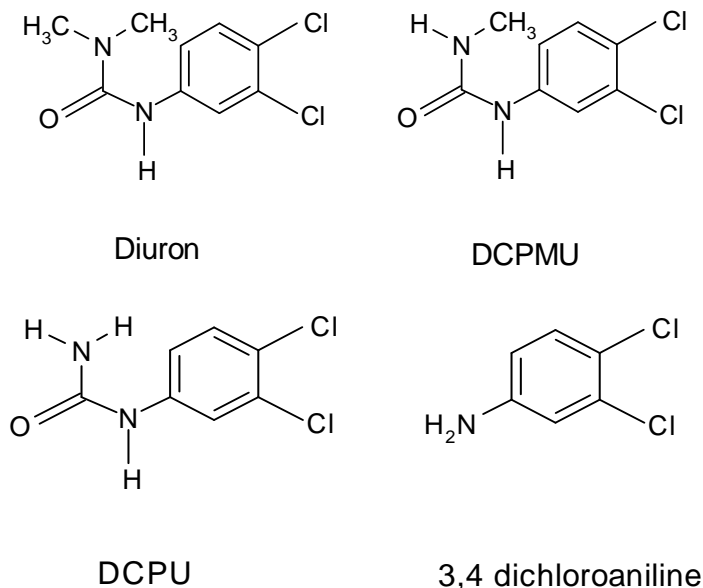


FIGURE 1.4 – Diuron et ses produits de dégradation.

L'OMS fixe à $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ la valeur sanitaire maximale pour le diuron dans l'eau destinée à la consommation. Les préparations commerciales autorisées en France contenant le diuron comme substance active seule ou en mélange sont reportées dans le tableau 1.7.

Produit actif	Nombre de préparations	Exemples de préparations commerciales
Diuron	2	le Karmex, le Novex Flo 80
Mélangé avec aminotriazole	15	Arlen D, Arlen DC, Granusol 725 hertog G4, Mitchell 480, entre autres
Mélangé avec thiocyanate d'ammonium	10	Amigo, D-Zerban 480, Glavie Millesime EV, Remuron Pro, entre autres.
Mélangé avec glyphosate et Diflufénicanil	6	Canyon, Herbatak plus, Likid allées, Pistol EV, Suzatol, etc..
Mélangé avec glyphosate et 2,4-MCPA	7	Glyphostop L, Herbamide, Jardiflow Elegia, Herbivil EV, etc..
Mélangé avec glyphosate	11	Agri-Total, Glifuron, No-Herb 2000 Nomix TH 20, Occi Total Herbes Pro, entre autres.
Mélangé avec Oryzalin	2	Dirimal et Quintet
Mélangé avec Oryzalin et Dichlorprop-p	2	Arlen EV P, Compo Désherbant PJT

TABLE 1.7 – Préparation homologuées en France contenant le diuron seul ou en mélange ([Brignon and Gouzy, 2007](#))

Glyphosate

Le glyphosate ou N-(phosphonométhyl)-glycine est un herbicide systémique à pénétration foliaire de large spectre, utilisé abondamment en agriculture, horticulture, sylviculture et en zones urbaines pour l'aménagement des espaces verts et le contrôle de la végétation des voiries (routes et voies ferrées) ([Blanchoud, 2001](#); [Patterson, 2004](#); [Mamy, 2004](#); [Candela et al., 2007](#)). Le mode d'action du glyphosate repose sur l'inhibition d'une enzyme appelée 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase (EPSPS) qui est essentielle pour la synthèse d'acides aminés aromatique chez les plantes et les micro-organismes ([Patterson, 2004](#); [Mamy, 2004](#)). Selon l'EPA, le glyphosate est l'herbicide le plus utilisé dans le monde.

Le glyphosate présente une solubilité assez élevée et une pression de vapeur négligeable, par conséquent il n'est pas susceptible de se volatiliser directement à partir des surfaces traitées. Cependant, des études récentes ont montré que le glyphosate peut être transféré à l'atmosphère pendant les applications de cultures par vaporisation de gouttelettes entre la rampe d'application et le sol, ou lors des applications sur les surfaces imperméables en milieu urbain ([Quaghebeur et al., 2004](#)). Le potentiel de dispersion du glyphosate dans l'atmosphère va dépendre des conditions climatiques locales et du type d'équipement utilisé ([Mamy, 2004](#)).

Le glyphosate possède plusieurs constantes d'ionisation (Figure 1.5). Il est considéré modérément persistant avec un temps de demi-vie entre 1 et 100 jours (moyenne 47 jours). La dégradation du glyphosate est principalement due aux processus biologiques en conditions aérobies ou anaérobies. Cette dégradation est fonction de la température et du type de sol. Le principal produit de dégradation du glyphosate est l'AMPA ou acide aminométhylphosphonique qui résulte de la perte du groupe acétate (Figure 1.6). L'AMPA est également dégradé par

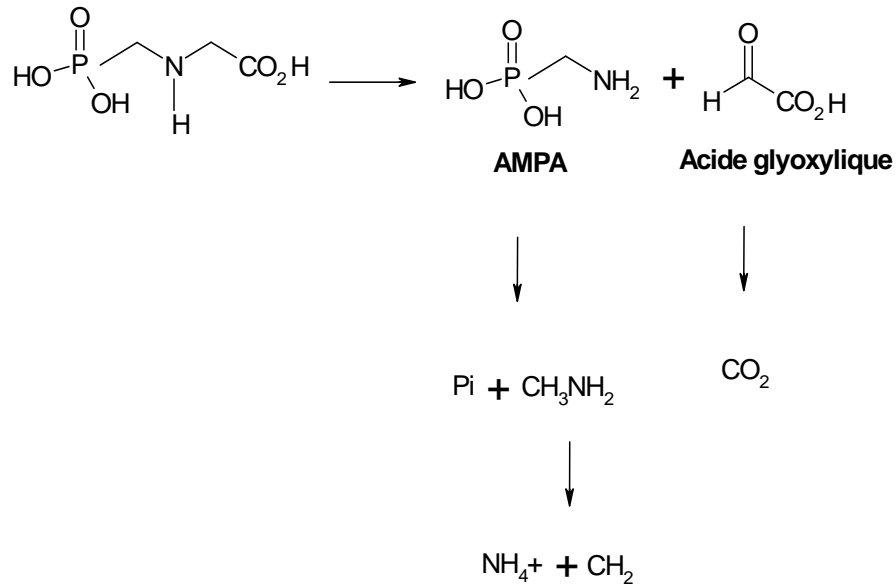
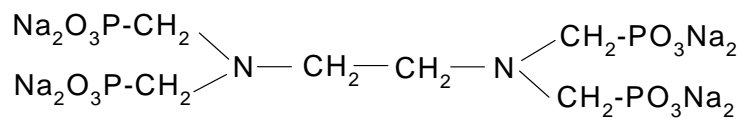
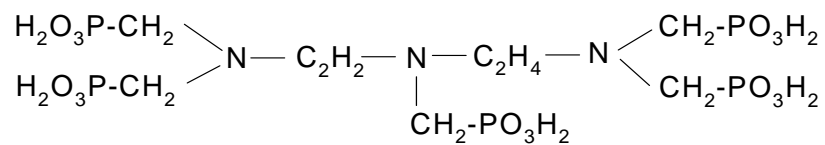


FIGURE 1.6 – Dégradation du glyphosate dans les sols.



Structure chimique EDTMP



Structure chimique DTPMP

FIGURE 1.7 – Structure chimique des acides phosphoniques responsables de la présence d'AMPA dans les eaux usées par dégradation de détergents.

court terme à des concentrations supérieures à la concentration maximale admissible (CMA) peut être responsable de gênes respiratoires et induire des problèmes pulmonaires. L'exposition à long terme à des concentrations supérieures à la CMA peut produire des lésions au niveau des reins et du système reproducteur.

Réglementation

En France d'après le catalogue des produits phytopharmaceutiques homologués et répertoriés par le Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, près de 400 préparations contenant du glyphosate sous différentes formes sont autorisées à la vente. Parmi elles, le produit le plus connu est le Roundup[®] qui contient 360 gL^{-1} de glyphosate (principe actif). Le tableau 1.8 présente le nombre de préparations phytopharmaceutiques homologuées en France renfermant seules ou en mélange du glyphosate en fonction de l'état chimique de la substance active (<http://e.phy.agriculture.gouv.fr/>).

Forme chimique du Glyphosate	Nombre de préparations	Exemples de préparations commerciales
Sel d'isopropylamine	362	Barclay, Buggy Plus, Charleston, Gallut, Glyfos, Roundup, entre autres
Sel de monosodium	2	Roundup plus, Roundup Geoforce, etc..
Sel d'ammonium	8	Buggy, Roundup Ecodry, Roundup 680,
Acide	14	Granex, Kid, parcours, . . .

TABLE 1.8 – Préparation homologuées en France contenant le glyphosate seul ou en mélange.

Mécoprop

Le mécoprop (MCCP) est un chlorophénoxy herbicide systémique à pénétration foliaire sélective. C'est un mélange 50 : 50 de deux isomères (R et S). Cependant, quand l'isomère R se trouve en majorité il est connu comme MCCP-p. Il est rapporté que l'isomère R présente la plus forte activité comme herbicide. C'est la raison pour laquelle les produits fabriqués à base de mécoprop contiennent entre 93 et 95% d'isomère (R), comme matière active (EPA, 2007). Le MCCP-p a une pression de vapeur faible et une forte solubilité (tableau 1.6), son pKa est de 3,7 ce qui indique qu'en solution il se trouve principalement sous forme ionisée. Les études environnementales réalisées sur le MCCP-p ont montré que sa persistance dans l'environnement est faible à modérée. Les principales voies de dégradation du MCCP-p sont la dégradation bactérienne dans les sols et la photodégradation dans l'eau (7,2 jours). La demi-vie dans les sols est de 19,4 jours. Plusieurs auteurs ont observé la dégradation du mécoprop dans l'eau par l'ozone et les procédés avancés d'oxydation (Flox et al., 2007). Le produit de dégradation du MCCP-p est le 4-chloro-2-méthylphénol (figure 1.8). Le MCCP-p est mobile dans les sols et les environnements aquatiques.

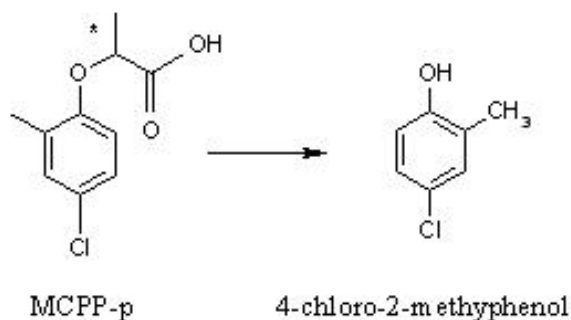


FIGURE 1.8 – Dégradation du Mecoprop-p.

La présence du MCCPP-p dans l'environnement est due à son utilisation en mélange avec d'autres phénoxy herbicides pour les traitements de post-émergence, ainsi que pour l'élimination des mauvaises herbes dans les espaces verts, l'ornementation, les allées de terrains de sport (particulièrement les terrains de golf), et les cultures céréalières (Khan et al., 2007; Flox et al., 2007). Le MCCPP peut rejoindre l'environnement également lors de son relargage des toits-terrasses en bitume, suite à l'hydrolyse du Preventol B2, produit compris dans les matériaux bitumineux (Bucheli et al., 1998a).

Le mode d'action du MCCPP-p est basé sur l'augmentation de l'élasticité des parois cellulaires, de la biosynthèse de protéines et de la production de l'éthylène. L'augmentation anormale de ces processus génère une division cellulaire excessive et endommage les tissus vasculaires. Les tissus les plus affectés sont ceux qui contrôlent la division cellulaire et leur croissance (EPA, 2007).

Toxicité

Le MCCPP-p est considéré comme étant peu ou modérément toxique pour les mammifères (LD50 orale rat = 775 mg.kg^{-1} ; LD50-dermale- rat > 2000 mg.kg^{-1}). L'exposition au MCCPP-p peut causer l'irritation des yeux, des narines, de la gorge et de la peau. Des expositions prolongées ou répétées peuvent conduire à des rougissements de la peau, des éruptions cutanées, des dermatites ou d'autres réactions de la peau. La surexposition peut causer l'anorexie, l'intoxication, la léthargie et des faiblesses musculaires, ainsi que des lésions au système nerveux central (EPA, 2007).

Réglementation

En France existent plusieurs préparations contenant du MCCPP sous différentes formes : acides, sels de diméthylamine, esters de butoxyéthanol, sels de potassium et de sodium, entre autres. Le tableau 1.9 présente une liste des préparations commerciales distribuées en France selon la forme active du MCCPP (<http://e.phy.agriculture.gouv.fr/>).

Forme chimique	Nombre de préparations	Exemple de préparations commerciales
MCPP	4	Gutal, Lazeril, Dicotex Royal No 2, Vilmorin, Desherdant, Gazon V.
Sel de diméthylamine MCPP	14	Green Turf, Green Turf 3, Diptyl, Fabrimouss 1, Hedonal MPD, ect.
Sel de diméthylamine MCPP-p	1	Evergreen Extra JD
Esters de butoxyethanol MCPP	1	Xokko Gazon Star
Esters de butoxyethanol MCPP-p	10	Image, Image NF, Kenax, Magenti, Mextre, Quattro II
Sel de potassium MCPP	2	Cepedic MP, Chimac COD
Sel de potassium MCPP-p	6	Alibi, charade, Foxpro DT, Foxtar DT, Kalao DT, Turtnet
Sel de sodium MCPP	1	Mexiron

TABLE 1.9 – Préparation homologuées en France contenant le MCPP et MCPP-p.

1.2 Origine des eaux de ruissellement et leur pollution en milieu urbain

Les eaux de ruissellement prennent leur origine lors du contact de la pluie avec les surfaces urbaines qui sont pour la plupart imperméables. Les dernières décennies ont été témoins de l'augmentation du pourcentage des surfaces imperméables, conséquence de la concentration de la population dans les zones urbaines, ce qui a conduit à une modification des flux hydrologiques et à une dégradation de la qualité des cours d'eau. En effet, le remplacement du sol et de la végétation par des surfaces imperméables, diminue l'infiltration de l'eau dans les nappes phréatiques et augmente les quantités d'eaux et de polluants introduits dans les cours d'eau.

Depuis les années 60, de nombreuses recherches ont été conduites en Europe et aux États-Unis sur la caractérisation et la quantification des polluants transportés dans les eaux de ruissellement urbaines (Yaziz et al., 1989; Rossi, 1998; , EPA-US; Gromaire et al., 2001; Eriksson et al., 2007). Ces recherches ont eu pour objectif de déterminer les impacts environnementaux que les eaux de ruissellement peuvent occasionner lors d'une introduction directe aux milieux naturels (cours d'eau, nappes, sols et sédiments), ainsi que d'évaluer les risques sanitaires qu'elles peuvent engendrer, lors d'une éventuelle réutilisation pour les usages domestiques (arrosage, alimentation des toilettes, lavages de voitures) et usages récréatifs en zones urbaines (fontaines, canaux et lacs artificiels). Les résultats de ces études ont mis clairement en évidence que les eaux de ruissellement sont une des principales sources de pollution des cours d'eau à cause des fortes concentrations en polluants qu'elles transportent.

Parmi les différents types de polluants présents dans les eaux de ruissellement on peut néanmoins faire un classement en 7 familles (Tassin and Thevenot, 1993) :

- i). Les déchets solides flottants, pollution visuelle,
- ii). la matière oxydable entraînant une désoxygénation brutale des eaux de surface,
- iii). les matières en suspension (MES),
- iv). les sels nutritifs (ammonium, nitrate, entre autres) entraînant une eutrophisation des eaux de surface,
- v). les micropolluants minéraux essentiellement constitués des métaux lourds comme Zn, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, entre autres,
- vi). les micropolluants organiques qui représentent une grande diversité : hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, composés de synthèse comme les pesticides, les polychloro byphényles (PCB), les phtalates (plastifiants), les solvants organiques volatiles.
- vii). et enfin, les micro-organismes éventuellement pathogènes contenus dans les déchets fécaux apportés par les animaux domestiques.

La pollution des eaux de ruissellement provient d'une part du lessivage de l'atmosphère, et d'autre part du lessivage des surfaces imperméables (chaussées, toits, trottoirs et parkings) contaminées par la pollution atmosphérique et par la pollution liée aux activités humaines (industries, circulation routière,..). Les polluants transportés par les eaux de ruissellement urbaines sont très variables et dépendent considérablement :

- de la qualité atmosphérique,
- des caractéristiques spécifiques des événements pluvieux,
- de la taille et du type de la zone d'étude,
- du type d'activités développées dans le secteur,
- et de la composition des surfaces imperméables.

1.2.1 Pollution apportée par l'atmosphère

Les sources de polluants présents dans l'atmosphère sont de deux types : naturels ou anthropiques. Parmi les sources anthropiques se trouvent le trafic automobile (échappement du moteur, abrasion des pneus, des freins, des embrayages et du revêtement routier, poussières soulevées par le passage des véhicules), les transports ferroviaire et aérien, les installations de combustion et de chauffage, les industries, les chantiers, les sites agricoles, et les usines d'incinération des déchets. Parmi les sources naturelles, on compte les volcans, les océans (aérosols marins des zones côtières), l'érosion des sols dans les régions sèches (poussières minérales formées par la désagrégation de roches et de sables sous l'effet du vent), les sols utilisés à des fins non-agricoles et les feux de forêt. Une fois les polluants émis dans l'atmosphère, ils sont transportés par les aérosols sur de longues distances et viennent se déposer sur les sols via les retombées atmosphériques qui peuvent être de deux types : retombées sèches et retombées humides (CFHA, 2007).

Les retombées sèches constituent les particules atmosphériques tombées au sol en l'absence de précipitation sous l'effet de la gravité, du vent et des turbulences. Les retombées humides correspondent aux particules fines piégées soit par les gouttelettes d'eau des nuages en cours de formation, soit par la chute des gouttes entre l'atmosphère et le sol lors d'événements pluvieux, lessivant ainsi l'atmosphère. Des études menées sur la caractérisation de la pollution présente dans les retombées atmosphériques sèches ou humides mettent en évidence des écarts importants dans les flux de polluants d'un site à l'autre. Ces variations sont notamment dues aux sources locales de pollution atmosphérique, aux conditions météorologiques et aux techniques d'échantillonnage et d'analyse (Azimi et al., 2003).

De nombreuses études ont évalué les concentrations et les flux des micro-polluants dans les retombées atmosphériques totales (Golomb et al., 1997a,b; Dubus et al., 2000; Garnaud et al., 2001; Gryniewicz M, 2002; Wong et al., 2003; Quaghebeur et al., 2004; Azimi et al., 2005; Motelay-Massei et al., 2006; Scheyer et al., 2007). Parmi les différents micro-polluants présents dans l'atmosphère, les éléments métalliques, les HAP, les PCBs, les dioxines, les furanes et les pesticides ont été les plus couramment mesurés dans les études environnementales.

Eléments traces métalliques

Les études réalisées sur la caractérisation des ETM dans les retombées atmosphériques ont permis de mettre en évidence que l'atmosphère est la principale voie de transport de ces éléments, ainsi que l'entrée principale des métaux bio-disponibles dans l'environnement (Azimi et al., 2005; Sabin et al., 2005). Le tableau 1.10 présente les flux d'éléments métalliques dans les retombées atmosphériques recensées dans la littérature pour différents sites urbains.

Site	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Référence
Chine	70	6 430	18 600	8 350	12 700	104 000	(Wong et al., 2003)
Chatou	340	-	7 900	-	32 500	71 100	
Paris	1 090	-	24 700	-	39 100	112 900	(Garnaud et al., 2001)
Créteil	200	-	9 400	-	30 500	46 100	
Etats-Unis	260	2 900	2 400	1 700	2 300	7600	(Golomb et al., 1997b)
	280	2 500	2 600	1 400	1 400	8 000	
Los Angeles(E.U)	-	460	3 400	1 300	2 000	14 500	(Sabin et al., 2005)
Yougoslavie	-	-	17 900	-	23 000	44 200	Vukmirovic et al, 1997*

*Cité Garnaud et al. (2001)

TABLE 1.10 – Flux de retombées atmosphériques totales des éléments métalliques ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)

A partir des valeurs de flux relevées dans la littérature, nous observerons que le zinc est l'élément métallique majoritaire suivi de $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} \approx \text{Ni}$ et Cd. Cependant, il est important de signaler que les études conduites pendant les années 90 ont mesuré des flux plus importants en plomb qu'en cuivre. Une étude conduite à Paris entre 1994 et 2002 (Azimi et al., 2005) met

clairement en évidence la variation en abondance de ces métaux, ainsi que la diminution des flux de métaux cette dernière décennie. La variation dans l'abondance relative du plomb a été attribuée à l'utilisation de carburants sans plomb à partir des années 2000. Concernant l'évolution des flux de métaux, lors de cette étude trois sites en région Parisienne ont été suivis : Créteil, Chatou et Paris (figure 1.9). Pour le site de Créteil, il a été observé un facteur de diminution de 16, 2,5, 4 et 7,5 dans le flux de Cd, Cu, Pb et Zn respectivement. Sur Chatou, la diminution a été d'un facteur 7, 6 et 4,5 pour Cd, Pb et Zn, respectivement. En revanche, à Paris, la diminution a concerné uniquement Cd et Pb avec un facteur de 2,5 et 3.

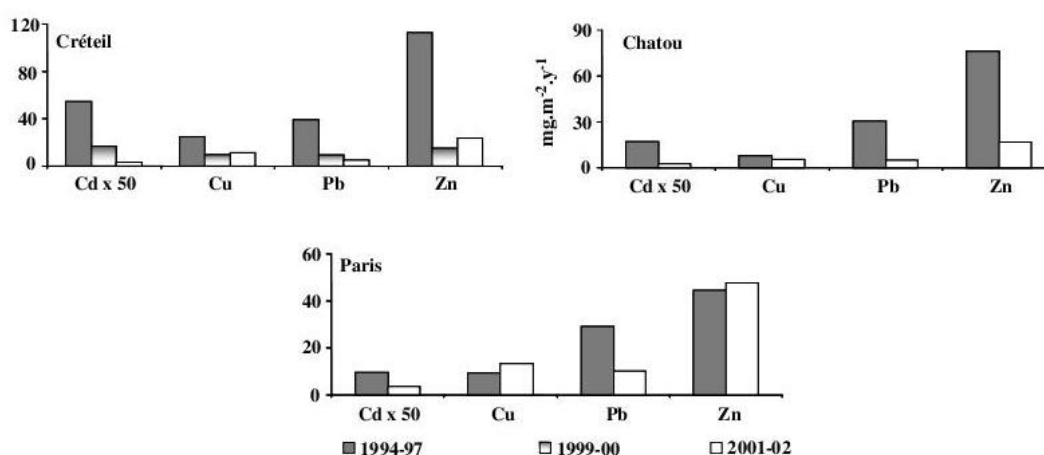


FIGURE 1.9 – Flux annuels de dépôts atmosphériques sur Créteil, Chatou et Paris, de 1994 à 1997, 1999 à 2000 et de 2001 à 2002 (Azimi et al., 2005).

Micropolluants organiques (HAP et pesticides)

Les études conduites sur la détermination des HAP dans les retombées atmosphériques, ont mis en évidence une variation de leur concentration et de leur flux au cours de l'année. D'importants pics -notamment pendant les périodes froides- ont été mesurés (Golomb et al., 1997b; Gryniewicz M, 2002; Azimi et al., 2005; Motelay-Massei et al., 2006). Plusieurs études rapportent des flux de HAP entre 1,5 et 2 fois plus importants en périodes froides (automne-hiver) qu'en périodes chaudes (printemps - été) (Golomb et al., 1997b; Azimi et al., 2005; Ollivon et al., 2002). Les auteurs considèrent que cette augmentation du flux pendant les périodes froides est due principalement aux apports du chauffage urbain. Ainsi, selon Ollivon et al. (2002) le pourcentage de HAP apporté par le chauffage à l'échelle annuelle peut varier entre 21 et 41%. Concernant les émissions des véhicules, qui sont présentes tout au long de l'année, Motelay-Massei et al. (2006) ont estimé une contribution en HAP de 15 à 35%. Le tableau 1.11 présente le flux des HAP estimés pour les retombées atmosphériques lors des études conduites en différentes zones urbaines.

L'introduction des pesticides dans l'atmosphère se produit lors de l'épandage par volatilisation ou dispersion des substances, par érosion éolienne des sols traités et par des phénomènes

plus complexes de transferts sous forme gazeuse et d'entraînement par la vapeur d'eau. L'érosion des sols est produite par le vent qui remet en suspension les particules et poussières des sols chargées en pesticides (Dijk and Guicheit, 1999; Briand et al., 2002). Les quantités de pesticides transférées dans l'atmosphère vont dépendre essentiellement des propriétés physico-chimiques de la substance (solubilité, pression de vapeur), des conditions météorologiques (vitesse du vent, température, humidité, concentration des particules dans l'air), des modes d'application, nature des cultures et du sol, et du pourcentage de produits phytosanitaires qui va être effectivement déposé sur la surface à traiter, variable entre 25 et 75 %.

Site	HAP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)	Référence
Etats-Unis	900	(Golomb et al., 1997b)
France	234	(Ollivon et al., 2002)
France (Paris)	P-E : 184 - 216 A-H : 92 - 144	(Azimi et al., 2005)
France (Havre)	209	(Motelay-Massei et al., 2006)

TABLE 1.11 – Flux de retombées atmosphériques totales en HAP en zones urbanisées

P=printemps, E= été, A= automne, H= hiver.

Dans l'atmosphère, les pesticides se partagent entre les phases gazeuse, aqueuse et particulaire. Les plus stables vont être transportés sur de longues distances par les vents et ainsi polluer des zones très éloignées. Par contre les composés non-stables pourront suivre des processus de dégradation chimique ou photochimique, et participer ainsi au mécanisme réactionnel atmosphérique en se fixant aux aérosols et en produisant des polluants secondaires. Une fois que les pesticides sont présents dans le compartiment atmosphérique, leur transport va dépendre des conditions atmosphériques, de la rémanence du composé dans l'atmosphère, de sa répartition dans les phases gazeuses et particulièrement du taux de particules présentes dans l'atmosphère. De façon générale, les pesticides sont présents dans l'atmosphère rurale comme dans l'atmosphère urbaine (Dijk and Guicheit, 1999; Blanchoud, 2001).

Bien que les caractéristiques physico-chimiques des molécules choisies dans cette étude, notamment pour le glyphosate et le diuron, ne soient pas favorables à la volatilisation, la présence de diuron, glyphosate et mécoprop dans les eaux de pluie et les retombées atmosphériques totales a été observée dans plusieurs études. Depuis les années 80, de nombreuses études conduites dans différentes régions d'Europe se sont intéressées à la quantification des pesticides dans l'air et dans les retombées atmosphériques humides et sèches. Dubus et al. (2000) recensent différents travaux réalisés en Europe qui reportent la présence du mécoprop dans les eaux de pluie. Ce travail recense 28 projets dans 10 pays européens (Allemagne, Angleterre, Croatie, Italie, Suède, Norvège, Suisse, France, Royaume-Uni et Finlande). Le tableau 1.12 présente les concentrations et les sites recensés par Dubus et al. (2000) où a été détecté le mécoprop.

Site	Concentration ($ng.L^{-1}$)	Référence
Danemark (Ulborg)	119	Kirkinel et Fleding (1995)
Finlande	32	Hirvi et Rekolainen (1995)
France	60 000	Millet et al., 1997
Allemagne (Hailfingen)	410	Oberwalder et al., (1991)
Allemagne (Hohenheim)	150	Oberwalder et al., (1991)
Allemagne (Seven sites)	140	Stähler (1993)
Suède (Ekeöd)	46	Kreuger (1995)
Suède (Lurbo)	32	Kreuger (1995)

TABLE 1.12 – Concentration en mécoprop dans les eaux de pluie (Dubus et al., 2000)

Les études qui ont détecté la présence du diuron dans l'eau de pluie sont très récentes, par conséquent les données recensées dans la littérature ne sont pas abondantes. L'étude conduite par Quaghebeur et al. (2004) en Flandres (Belgique) a mis en évidence l'influence des sites urbains traités sur les concentrations de diuron dans les eaux de pluie. Les concentrations obtenues lors des campagnes conduites en 2001 ont varié entre 23,4 et 1 467 $ng.L^{-1}$. Duyzer et Vonk (2003) cité par Plagellat (2004) lors d'une étude sur les dépôts atmosphériques aux Pays Bas, ont également détecté le diuron dans les échantillons de pluie à des concentrations allant de 18 à 32 $ng.L^{-1}$. En France, plus précisément dans la région d'Alsace, une étude conduite par Scheyer et al. (2007) dans une zone urbaine à Strasbourg, et dans un site rural localisé à 25 Km au sud-est de Strasbourg, a montré que le diuron ne présente pas de caractère saisonnier, c'est-à-dire que la molécule est détectée systématiquement tout au long de l'année. En moyenne, le diuron y a été détecté dans 95% des pluies échantillonnées entre mars 2002 et juillet 2003. La quantité totale de diuron mesurée lors des périodes de collecte a été de 4 721 et 5 025 $ng.L^{-1}$ pour les zones urbaine et rurale respectivement, montrant une certaine similitude entre les deux sites. Les auteurs ont expliqué cette similitude par les usages urbains et la persistance élevé du diuron.

Pour ce qui concerne le glyphosate, les études qui ont suivi sa présence dans les retombées atmosphériques ne sont pas nombreuses. Le glyphosate en raison de sa faible volatilité, élevé solubilité et polarité est très difficile à échantillonner et à analyser. Le glyphosate n'est censé se retrouver dans l'atmosphère que sous forme particulaire.

L'étude conduite entre 1997 et 2001 en milieu urbain par Quaghebeur et al. (2004) dans les Flandres (Belgique) a rapporté des concentrations élevées en glyphosate et AMPA dans les eaux de pluie en 2001, principalement après épandage sur des surfaces imperméables. Les gammes de concentrations pour le glyphosate en 2001 varient entre 2,8 et 483 $ng.L^{-1}$. En termes de concentration moyenne annuelle les concentrations pour le glyphosate et l'AMPA ont été évaluées à 78 et 20 $ng.L^{-1}$. Bien que les plus fortes concentrations aient été mesurées après épandage, cette étude a mis en évidence que des résidus de glyphosate peuvent être détectés dans les retombées atmosphériques même après 3 mois d'application du produit contenant le glyphosate comme substance active.

Caractérisation des particules atmosphériques au microscope électronique à balayage

Plusieurs études sont recensées dans la littérature scientifique concernant la caractérisation des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage (Turnbull and Harrison, 2000; Putaud et al., 2004; Ebert et al., 2004; Xie et al., 2005; Ho et al., 2005; Hueglin et al., 2005; Shi et al., 2003). La caractérisation des particules atmosphériques a été conduite principalement sur des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 et 2,5 μm (PM10 et PM2,5). Le diamètre aérodynamique correspond à celui d'une sphère ayant la même vitesse de chute qu'une particule de masse spécifique égale à 1 g.cm^{-3} . Les études se sont focalisées sur les PM10 et PM2,5 en raison de leur incidence sur la santé, l'influence sur la visibilité, la formation des nuages, les précipitations et le climat. Les particules présentes en suspension dans l'atmosphère peuvent être réparties en trois catégories de taille : ultrafines pour les particules d'un diamètre aérodynamique de moins de 100 nm, fines pour les particules de moins de 2,5 μm et grossières pour celles dont le diamètre dépasse 2,5 μm .

Les études réalisées sur la caractérisation des particules atmosphériques principalement sur le PM10 et PM2,5 ont montré que ces particules présentent une grande diversité de taille, morphologie et composition chimique. La nature des particules est fortement liée à la nature de la source et à la typologie du site de prélèvement. Parmi les principaux composants des particules atmosphériques se trouvent le carbone élémentaire (suies), les composés organiques tels que les hydrocarbures aliphatiques, HAP, dioxines, furannes (entre autres), les sulfates et nitrates d'ammonium, le chlorure de sodium, les silicates d'aluminium, le carbonate de calcium, les oxydes et hydroxydes de métaux. Une part importante de la matière particulaire comprend également l'eau et des substances non-identifiées (Putaud et al., 2004). La figure 1.10 présente la composition chimique des PM10 et des PM2,5 relevées par 24 stations de mesure européennes situées dans différents environnements (naturel, agricole, péri-urbain, urbain et en bord de route).

L'utilisation de MEB-EDS pour l'analyse individuelle des particules a permis dans certains cas de corrélérer la morphologie des particules avec leur composition chimique ou d'associer à une composition chimique donnée la forme et la morphologie de surface d'une certaine particule. Ainsi, les cendres volantes générées lors du processus de combustion des carburants, huiles de moteur ou du charbon (figure 1.11), les particules issues des processus biologiques ou les particules d'origine minérale peuvent de nos jours être identifiées (figure 1.12).

Cette nouvelle technique d'analyse permet également la différenciation entre l'origine naturelle et anthropique pour des particules à composition chimique similaire mais de morphologie différente. C'est le cas des particules riches en aluminium et silicium pour lesquelles l'identification de leur origine est réalisée à partir de leur morphologie (figure 1.12 g et h). Ainsi, les particules provenant du sol ont une forme très irrégulière, tandis que les particules d'origine anthropique ont une forme sphérique (Esbert et al., 2001; Ebert et al., 2004; Choël et al., 2007).

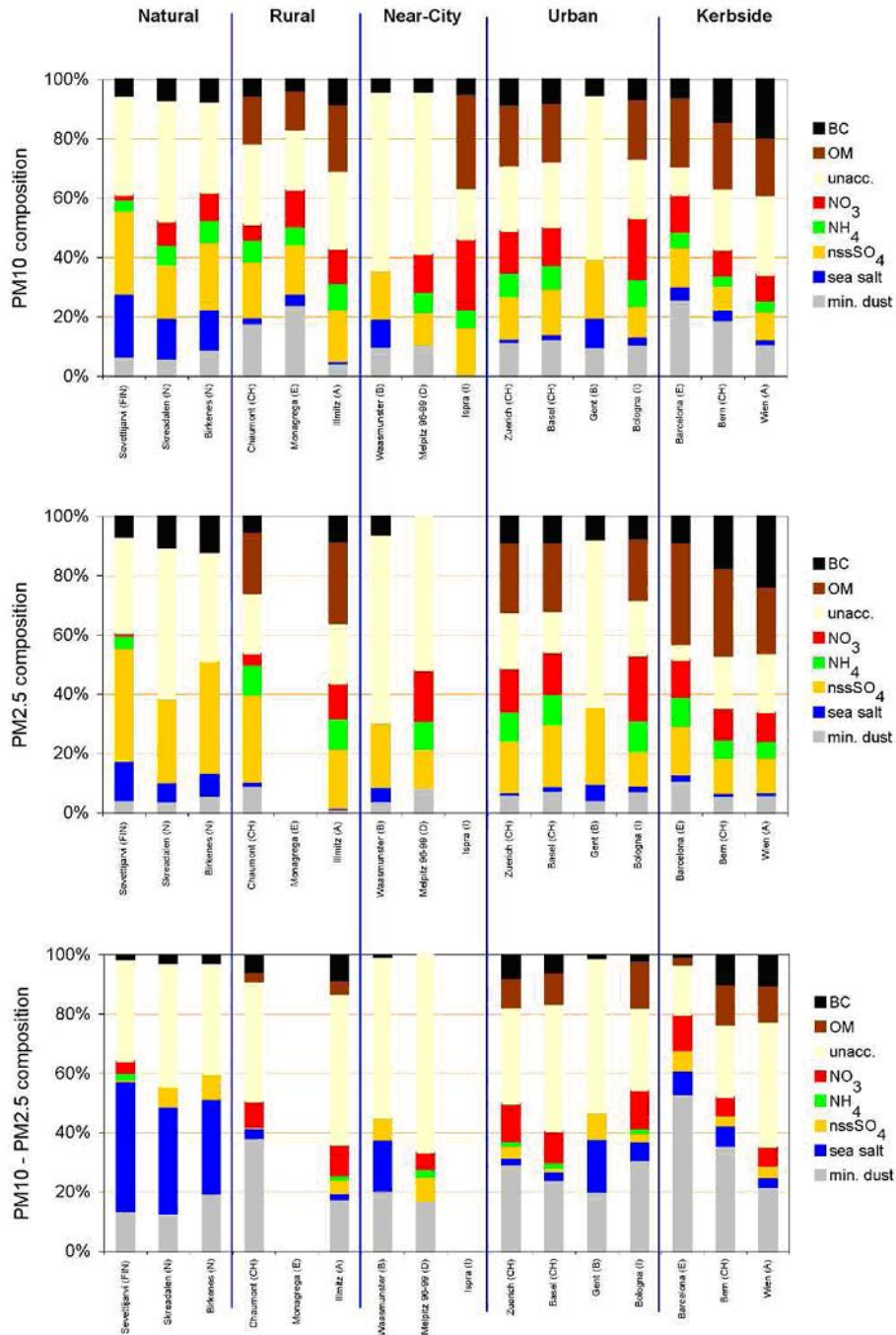


FIGURE 1.10 – Composition chimique des PM10 (en haut), PM2,5 (au milieu) et PM10-PM2,5 (en bas). Les sigles *BC* représentent le carbone élémentaire, *OM* la matière organique, *unacc.* les particules inconnues, *nssSO₄* le sulfate ne provenant pas du sel de mer, *sea salt* le NaCl, et *min. dust* les poussières minérales (source (Putaud et al., 2004))

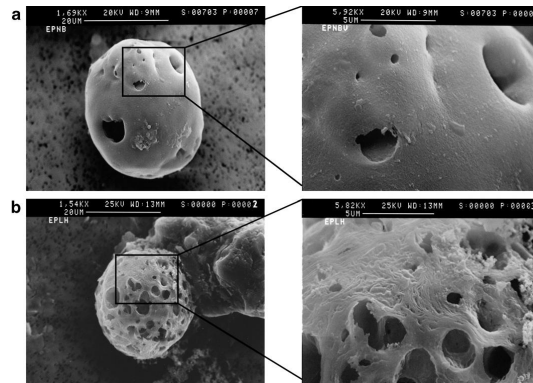


FIGURE 1.11 – Particules organiques d'origine anthropique (Motelay-Massei et al., 2006)

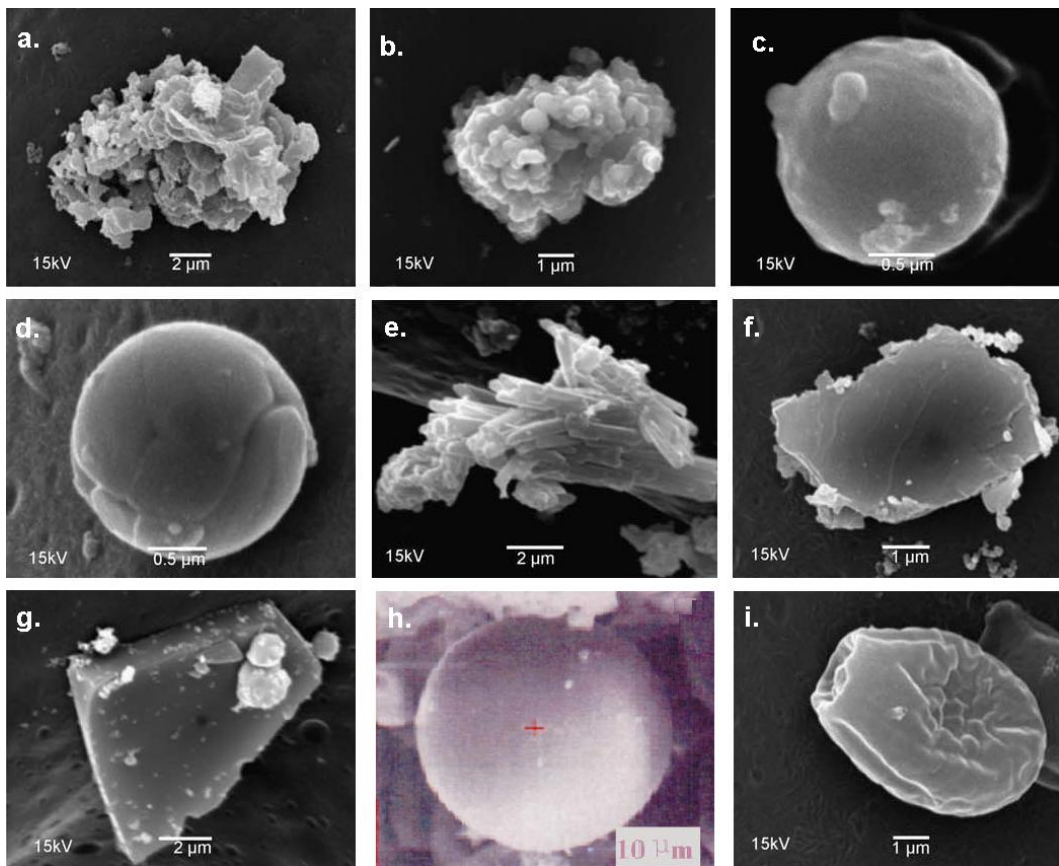


FIGURE 1.12 – Particules identifiées lors des observation au MEB des poussières atmosphériques. a. Agglomérats de kaolinite, b. scorie de Silicomanganèse, c. Particule riche en Si et Mn, d. Particule riche en fer, e. Agglomérats de gypse, f. Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)$), g. Aluminosilicate d'origine naturelle, h. Aluminosilicate d'origine anthropique, i. Pollen ou spore. (Xie et al., 2005; Esbert et al., 2001)

1.2.2 Pollution apportée par les surfaces imperméables

1.2.2.1 Eaux de ruissellement de toiture

Parmi les surfaces imperméables présentes en milieu urbain, les toitures ont été considérées comme les surfaces génératrices de plus du 50% du volume total d'eau de ruissellement, et comme une des principales sources non-ponctuelle des polluants (Chang and Crowley, 1993; Förster, 1996a; Chebbo and Gromaire, 2004). Au cours des dernières années, les études conduites sur les eaux de ruissellement de toiture ont montré que ces eaux sont caractérisées par de faibles concentrations en matières en suspension et en matières organiques, mais par de fortes concentrations en métaux (tableau 1.13) dues au lessivage et à la corrosion des matériaux de toiture et de leurs accessoires. La pluie joue un rôle fondamental dans la qualité des eaux de ruissellement de toiture. De ce fait, le lessivage des matériaux de toiture est favorisé par le pH acide de la pluie qui peut aider à la désorption et la solubilisation de certains éléments, notamment les éléments métalliques (King et Bedient, 1982 cité Chang and Crowley (1993)).

Éléments traces métalliques

Les polluants les plus couramment mesurés dans les échantillons d'eaux de ruissellement de toiture sont les métaux tels le zinc, le cuivre, le plomb et le cadmium. D'après une étude menée par Gromaire-Mertz (1998) sur 11 toitures dans le bassin versant du Marais (Paris-France), les apports des toitures aux concentrations totales des métaux dans les eaux de ruissellement urbaines ont été estimées à 64% pour le cuivre et à plus de 85% pour le cadmium, le plomb et le zinc. Pour les concentrations en MES, MVS, DCO et DBO_5 les apports ont été estimés à moins de 30%.

Gnecco et al. (2005), à partir d'une étude sur les eaux de ruissellement de toitures et de chaussées d'un bassin versant à Gênes (Italie), estiment que les concentrations en Zn dans les eaux de ruissellement de toiture sont environ 10 fois supérieures à celles des eaux de ruissellement de chaussées. Sur les études au bassin versant du Marais, les concentrations en Zn ont été estimées 4 fois supérieures dans les eaux de toitures par rapport aux eaux de ruissellement de chaussées (Gromaire et al., 2001).

Gromaire-Mertz (1998) a également montré que les apports en zinc par les toitures entièrement revêtues de zinc sont de 5 à 60 fois supérieures à celles de toitures qui ne présentent aucune partie ou accessoire en zinc. Les concentrations en zinc relarguées par les toitures dotées de gouttières et de descentes en zinc se trouvent dans un niveau intermédiaire. Un phénomène similaire a été observé pour le plomb et le cuivre qui ont été détectés à des concentrations plus fortes dans les eaux ayant ruisselé sur des toits munis de descentes et gouttières en cuivre ou d'accessoires fabriqués en plomb comme les étanchéités, les faitages, les entourages de fenêtres, etc. Le cadmium se trouvant comme impureté dans les matériaux à base de zinc est également présent dans les eaux de ruissellement mais à faibles concentrations (tableau 1.13). Le graphique

1.13 montre les concentrations moyennes en zinc et en plomb pour différentes toitures étudiées dans le bassin versant du Marais.

Parametre	Xanthopoulos et Hahn 1993	Boller 1997	Zobrist et al., 2000	Gromaire et al., 2001*	Chang et al., 2004	Gnecco et al., 2005
pH	6,2	5,2-7,7	-	-	3,3-8,25	-
MES ($mg.L^{-1}$)	60	21	3,0 - 64	17	-	0 - 42
COD ($mg.L^{-1}$)	72	4,3	4,3-14	27	-	-
Pb ($\mu g.L^{-1}$)	104	16	2,7-410	392	25-700	2,4-7,3
Cd ($\mu g.L^{-1}$)	1	0,17	11	-	0,40	0,7
Zn ($\mu g.L^{-1}$)	24	42	9-115	2998	0.04 - 212 330*	212-759
Cu ($\mu g.L^{-1}$)	235	225	18-304	43	1-5 410	0,6 - 18

* $mg.L^{-1}$

TABLE 1.13 – Concentration en polluants dans les eaux de ruissellement de toitures

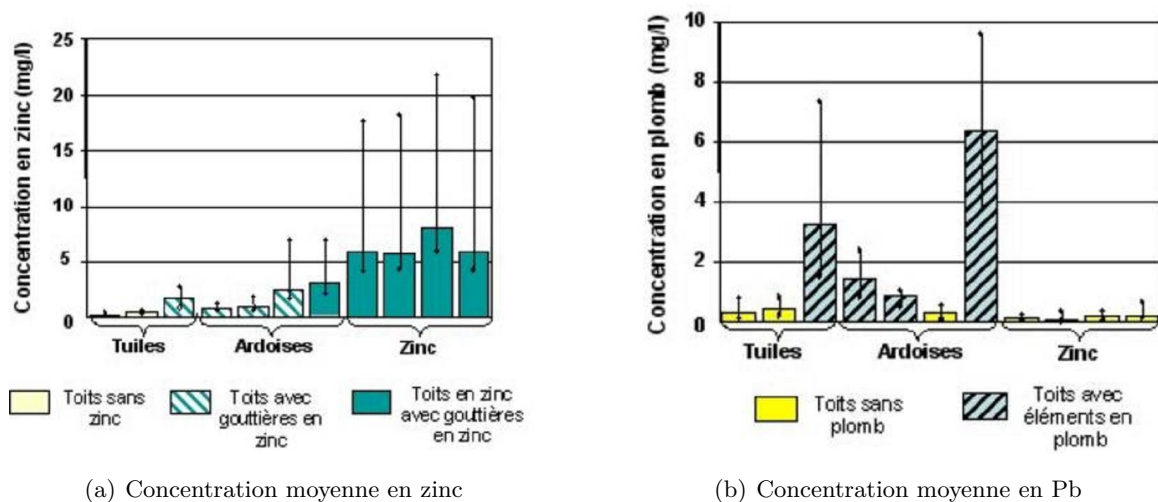


FIGURE 1.13 – Concentration en zinc et plomb dans les eaux de ruissellement de différentes toitures au bassin versant (B.V) du Marais (Gromaire-Mertz, 1998)

Actuellement, les recherches sur la qualité des eaux de ruissellement de toiture s'orientent vers les études en conditions contrôlées, c'est à dire à partir de toitures expérimentales disposées en laboratoire. Ces études sont réalisées dans le but de déterminer plus exactement les apports en polluants des différents types de matériaux de couvertures de toit et des accessoires, ainsi que pour évaluer l'influence de l'orientation de la toiture, l'inclinaison, l'âge, la rugosité, entre autres (Chang et al., 2004; Robert-Sainte, 2009). Chang et al. (2004) ont réalisé une étude à Nacogdoches (Texas-E.U) sur 4 matériaux de toitures (bardeaux en bois, bardeaux composés, aluminium et acier galvanisé) représentatifs des matériaux les plus répandus dans la ville. Ils ont évalué l'influence des matériaux et de l'orientation sur la concentration en métaux dans les eaux de ruissellement de chaque toiture. Pour chaque type de matériel, une structure composée par deux couvertures a été installée dans deux directions : nord-est et sud-est. Au total 32 toitures

ont été étudiées. Les résultats de cette étude ont montré que les concentrations en cuivre des eaux de ruissellement de 4 matériaux ne présentent pas une différence significative par rapport aux concentrations des eaux de pluie. Par contre pour le zinc et le plomb, les concentrations mesurées dans les eaux de ruissellement des toitures sont plus élevées que celles mesurées dans la pluie. Des concentrations plus importantes en zinc et en plomb ont été mesurées dans les eaux de ruissellement des toits en bois et en acier galvanisé respectivement. Le tableau 1.14 présente les concentrations moyennes en métaux déterminées dans cette étude.

En ce qui concerne le transport des métaux dans les eaux de ruissellement de toiture, le transport du cadmium et du zinc semble se faire principalement dans la phase dissoute (Förster, 1996a; Gromaire-Mertz, 1998), en revanche, le plomb est essentiellement présent dans la phase particulaire et le cuivre est réparti équitablement entre les deux phases. Selon Gromaire-Mertz (1998) les pourcentages de Zn, Cd, Cu, et Pb liés aux particules sont 9, 28, 58 et 87% respectivement.

Paramètre	Bois	Bardeau composé	Aluminium	Galvanisé	Pluie
pH	5,0	6,7	6,2	6,6	5,6
Cu $\mu g.L^{-1}$	29	25	26	28	43
Pb $\mu g.L^{-1}$	45	38	37	49	34
Zn $\mu g.L^{-1}$	16 300	1 400	3 200	11 800	140

TABLE 1.14 – Concentration en métaux dans les eaux de ruissellement de toitures expérimentales

Micropolluants Organiques (HAP et Pesticides)

Des études récentes menées sur la caractérisation des HAP dans les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement de toiture, ont montré que les matériaux de toitures ne contribuent pas aux teneurs en HAP transportés par les eaux de ruissellement de toiture (Grynkiewicz M, 2002; Van Metre P.C, 2003; Rocher et al., 2005). Il semble donc que les HAP présents dans ces eaux proviennent essentiellement des retombées atmosphériques.

En ce qui concerne les pesticides, des études conduites sur les eaux de ruissellement provenant de toits-terrasses en bitume ont mis en évidence la présence constante du (R-S) mécoprop. La présence de cet herbicide est due à l'hydrolyse du Préventol B2, produit incorporé aux matériaux bitumineux utilisés pour la construction des toits-terrasses (Bucheli et al., 1998a,b). Bucheli et al. (1998b) dans leur étude, ont mesuré des concentrations en mécoprop dans les eaux de ruissellement du toit en bitume entre 1,5 et 4 $\mu g.L^{-1}$, excepté pour un événement pluvieux précédé d'une longue période de temps sec (18 jours) pour lequel les concentrations ont atteint 500 $\mu g.L^{-1}$. Les auteurs estiment à 2,4 $mg.m^{-2}$ le flux annuel du lessivage de mécoprop, soit 0,1% du Préventol B2 total. Gerecke et al. (2002) ont également observé la présence de (R-S) mécoprop dans les effluents des stations d'épuration par suite d'apports d'eaux de ruissellement de toits-terrasses en bitume.

Variation de la concentration en polluants

Les différentes études conduites sur les eaux de ruissellement de toitures (Yaziz et al., 1989; Mottier and Boller, 1992; Gromaire-Mertz, 1998; Förster, 1999; Chang et al., 2004) ont permis d'identifier les différents facteurs qui peuvent intervenir dans la variation des concentrations en polluants des eaux de toitures. Ces facteurs sont les suivants :

- La nature de la toiture (type de matériel de la toiture et des gouttières, type d'accessoires présents dans la toiture, âge et degré de corrosion du toit),
- les dépôts atmosphériques de temps sec,
- les caractéristiques de l'événement pluvieux (intensité, antécédent de temps sec),
- la météorologie (saison, direction du vent, vitesse du vent),
- les propriétés physico-chimiques des polluants (solubilité, Kow, constante de Henry...).
- et la qualité de l'eau de pluie.

De ce fait, de fortes variations dans les concentrations en polluants ont été observées d'une étude à l'autre, d'une pluie à une autre et au cours d'un même événement pluvieux. Les variations aux cours d'un événement pluvieux ont été largement étudiées (Yaziz et al., 1989; Förster, 1996a, 1999; Schriewer et al., 2008). Les études conduites sur ce sujet ont montré la présence de fortes concentrations en polluants au début de la pluie. Ce phénomène est connu sous le nom de premier flot ou « first flush ». Ainsi Yaziz et al. (1989), à partir d'une étude effectuée en Malaisie sur la qualité des eaux de ruissellement de toitures a montré que la conductivité, les matières en suspension ainsi que la turbidité diminuent tout au long de l'événement. Förster (1999), lors d'une étude conduite sur 5 matériaux de toitures différents (zinc, fibro-ciment, béton, argile, goudron), a également observé des concentrations en MES, fluoranthène, pyrène et lindane plus importantes au début de certains événements pluvieux et pour certains types de matériaux de toiture. Schriewer et al. (2008) observent le phénomène de premier flot en termes de masse en zinc pour 93% des événements pluvieux parmi 29 étudiés. Selon Zinder et al., (1988) cité par Zobrist et al. (2000) l'origine du premier flot est due à une combinaison de trois processus :

- la quantité de matière déposée sur le toit pendant la durée de temps sec précédent et qui est lessivée lors de la pluie tombée,
- la quantité de polluants produits par la corrosion des surfaces de la toiture et qui sont également lessivés par la pluie,
- la concentration en polluants présents dans l'atmosphère qui diminue lorsque la pluie augmente en raison du lessivage des particules, des aérosols et des gaz piégés par les gouttes de pluie.

Il existe cependant un certain nombre de substances qui vont présenter une concentration constante durant le ruissellement, c'est le cas des substances présentes dans la phase dissoute

(Mottier and Boller, 1992) ou des substances qui ne sont entraînées qu’au bout d’un certain temps, comme le mécoprop qui ne se dissout que lorsque le toit est suffisamment humide (Boller, 2003).

1.2.2.2 Eaux de ruissellement de chaussées

Les problèmes environnementaux produits sur les eaux de ruissellement de chaussées ont fait l’objet de nombreuses recherches. La pollution des eaux de ruissellement de chaussées est due majoritairement à la dégradation des matériaux de construction des chaussées, aux dépôts atmosphériques (retombées sèches et humides), au trafic automobile et aux activités humaines. Parmi ces sources de pollution, le trafic automobile est considéré comme une des principales, en raison de l’abrasion des pneumatiques au contact de la chaussée, de l’abrasion des garnitures de freins, de la corrosion de la carrosserie et autres pièces métalliques, des émissions de gaz d’échappement, de la combustion des carburants, des fuites de fluides (carburant, huile moteur, liquide de freinage, entre autres) et de la dégradation des pots catalytiques (considérés comme la principale source d’émission de platine, palladium et rhodium).

Une étude réalisée par Legret and Pagotto (1999) a estimé les concentrations en métaux présents dans les carburants, les matériaux des véhicules et les produits de dégivrage (tableau 1.15). Selon cette étude le plomb, le cuivre et le zinc présents dans les eaux de ruissellement de chaussées proviennent principalement des garnitures freins.

Source	Pb($mg.kg^{-1}$)	Cu($mg.kg^{-1}$)	Cd($mg.kg^{-1}$)	Zn($mg.kg^{-1}$)
Essence avec Pb	200	-	-	-
Essence sans Pb	17	-	-	-
Garnitures de freins	3 900	142 000	2,7	21 800
Gomme des pneumatiques	6,3	1,8	2,6	10 250
Produits de dégivrage	3,3	0,5	0,2	0,5

TABLE 1.15 – Concentrations en métaux dans les carburants et matériaux de véhicule (Legret and Pagotto (1999))

Selon Davis et al. (2001), l’apport en métaux provenant de l’abrasion de freins des automobiles est de 89, 75, 3 et 0,5 $\mu g.km^{-1}.veh^{-1}$ pour Zn, Cu, Pb et Cd respectivement. Ces dernières années, une diminution des concentrations en Pb et en Zn relarguées par les garnitures de freins et les gommes de pneumatiques a été observée par Hjortenkrans et al. (2007). Le tableau 1.16 présente la comparaison entre les émissions de métaux des garnitures de freins et des gommes de pneumatiques générées dans les années 1995/1998 et 2005 à Stockholm.

Les eaux de ruissellement de chaussées sont caractérisées par la présence de fortes concentrations de matières en suspension (Xanthopoulos and Hahn, 1990; Barrett et al., 1998), de métaux et hydrocarbures (Zobrist et al., 2000), raison pour laquelle ces polluants ont été les plus couramment recensés dans la littérature relative à ce sujet. Cependant, de nouvelles recherches ont

été orientées vers la détermination des pesticides en raison de leur fréquente utilisation sur les chaussées urbaines et routières afin de prévenir la détérioration des surfaces et améliorer la visibilité pour les conducteurs.

Métaux	G.F 1998	G.F 2005	G.P 1995	G.P 2002	G.P 2005
Cd	-	0,026 - 0,096	0,2 - 32	0,050 - 0,89	
Cu	3 731	1 600 - 6 000	200	1,1	0,74 - 9,9
Pb	549	13 - 57	300	2,7	0,56 - 6,8
Zn	771	460 - 1 500	10 000	6 200	720 - 7 700

TABLE 1.16 – Emissions en métaux des garnitures de freins (G.F) et gommes de pneumatiques (G.P) en 1995, 1998 et 2005 ($kg.an^{-1}$)

Xanthopoulos and Hahn (1993) ont estimé que la concentration en MES dans les eaux de ruissellement de chaussées est en moyenne 10 fois supérieure à celle des eaux de ruissellement de toiture. Des résultats similaires ont été obtenus par Gromaire-Mertz (1998) dans son étude sur le bassin versant du Marais, où il a été observé que les concentrations en MES sont environ 6 fois supérieures dans les eaux de ruissellement de chaussées. Le tableau 1.17 présente les concentrations en MES et DCO répertoriées dans la littérature sur les eaux de ruissellement de chaussées urbaines et autoroutières. En raison de la forte absorption des métaux et des hydrocarbures sur les matières en suspension, ces dernières sont considérés comme le vecteur principal de pollution des eaux de ruissellement (Boller, 1997; Gromaire-Mertz, 1998).

Site	Type de chaussées	MES	DCO
		($mg.L^{-1}$)	($mg.L^{-1}$)
Austin Texas (E.U) ¹	Autoroute trafic élevé	129	130
	Autoroute trafic faible	91	39
Nantes France ²	Autoroute	47	80
Paris France ³	Chaussée urbaine	97	135
Allemagne ⁴	Chaussée urbaine	564	49
Genoa, Italie ⁵	Chaussées urbaine	140	29
Saint Gall, Suisse ⁶	Chaussée	240	7
Charlotte ⁷ (E.U)	Autoroute Trafic moyenne	283	70

TABLE 1.17 – Concentrations moyennes en MES et matières organiques (DCO) dans les eaux de ruissellement de chaussées urbaines et autoroutières. ¹Barrett et al. (1998), ²Legret and Pagotto (1999), ³Gromaire et al. (2001), ⁴Xanthopoulos and Hahn (1993), ⁵Gnecco et al. (2005), ⁶Boller (1997), ⁷Wu et al. (1998)

Eléments traces métalliques

Les concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn rapportées dans différentes études menées sur les eaux de ruissellement de chaussées urbaines et routières sont présentées dans les tableaux 1.18

Site	Type de chaussées	Cd	Cu	Pb	Zn
Texas	Autoroute trafic élevé	-	37	53	222
E.U ¹	Autoroute trafic faible	-	7	15	44
Nantes France ²	Autoroute	0,74	33	43	254
Paris France ³	Voirie	0,5	63	138	560
Allemagne ⁴	Chaussée urbaine	6,4	108	311	603
Genoa, Italie ⁵	Chaussée urbaine	-	19,4	13,2	81,1
Saint Gall, Suisse ⁶	Chaussée	4	150	300	500
Charlotte(E.U) ⁷	Autoroute Trafic moyenne	2,5	24,2	21	-
Suede ⁸	Chaussée trafic moyenne	0,08-0,35	14-85	5,1-3,0	42-358

TABLE 1.18 – Concentration en métaux ($\mu\text{g.L}^{-1}$) des eaux de ruissellement de chaussées urbaines et routières. ¹Barrett et al. (1998), ²Legret and Pagotto (1999), ³Gromaire et al. (2001), ⁴Xanthopoulos and Hahn (1993), ⁵Gnecco et al. (2005), ⁶Boller (1997), ⁷Wu et al. (1998), ⁸Westerlund and M.Viklander (2006)

Les résultats obtenus à partir des études conduites pendant les années 90 montrent que l'abondance relative pour ces éléments est la suivante : Zn > Pb > Cu > Ni > Cd. Cependant, les études réalisées dans les années 2000, après l'interdiction de l'utilisation du plomb dans l'essence, montrent un changement dans cette abondance relative (Zn » Cu > Pb > Ni > Cd).

A l'heure actuelle, les émissions de plomb issues du trafic automobile ont considérablement diminué, ce qui se reflète nettement dans les résultats des études environnementales. Par exemple Massadeh and Snook (2002), lors de leur étude réalisée entre 1999 et 2000 à Manchester (Royaume-Uni) sur la détermination du Pb dans les poussières provenant de 3 chaussées avec une densité de trafic diverse, ont montré une diminution de 50% dans les concentrations du plomb pendant la période d'étude. Ainsi, les concentrations en plomb sont passées de 450 à 215, 467 à 247 et 451 à 216 $\mu\text{g.g}^{-1}$. La figure 1.14 montre la diminution du plomb dans les poussières des chaussées pour 3 chaussées (CHRD, WWSD et OXRD) et 2 parkings (UCPD et yCPD) étudiés.

Concernant le transport des métaux dans les eaux de ruissellement de chaussées, il a été observé que le plomb est présent principalement dans la phase particulaire (Gromaire-Mertz, 1998). Pour le cadmium, le zinc et le cuivre les résultats diffèrent d'un auteur à l'autre. Selon Sansalone et Bucheberger, 1997 cité par Prestes et al. (2006) le cadmium et le cuivre semblent être transportés principalement dans la phase dissoute. A l'inverse Gromaire-Mertz (1998) observe que ces métaux sont présents principalement dans la phase particulaire, avec des pourcentages en Cu, Zn, Cd et Pb associés à la phase particulaire estimés à 72, 75, 80 et 97% respectivement.

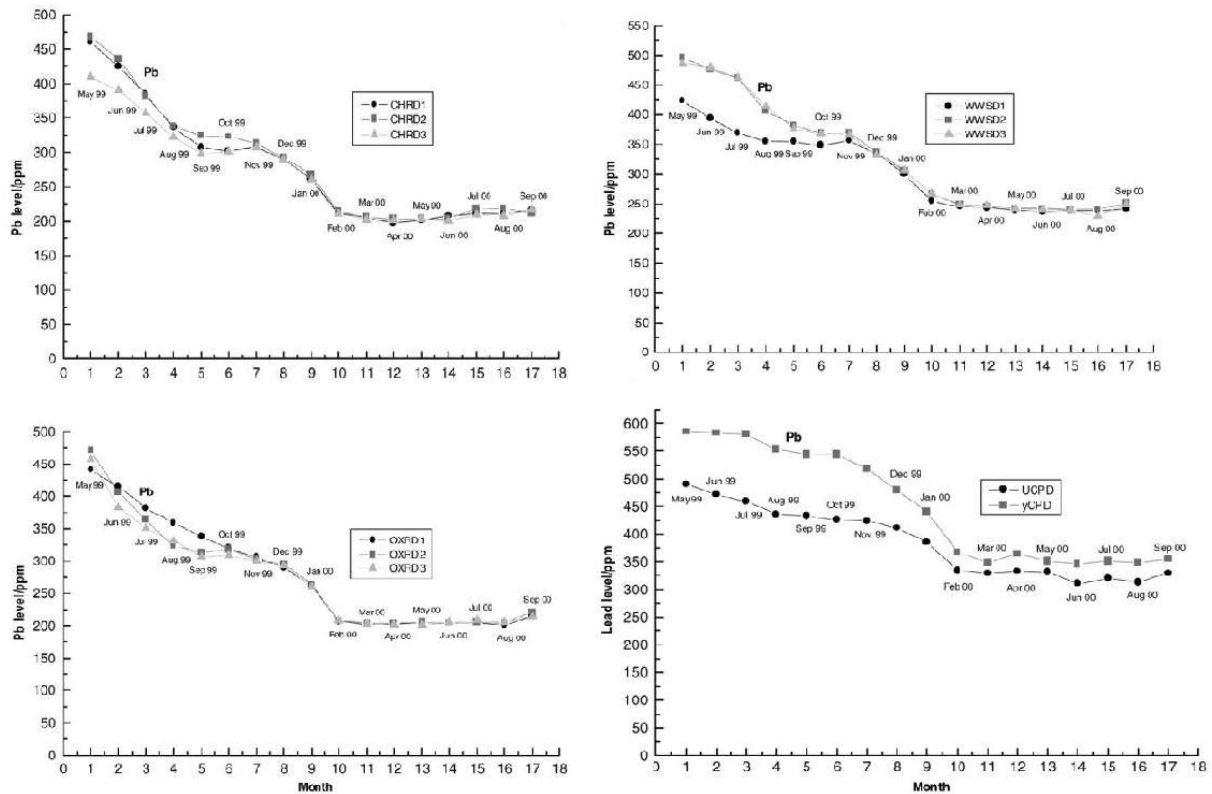


FIGURE 1.14 – Diminution des concentrations du plomb entre mai 1999 et septembre 2000 dans les poussières des chaussées et parkings (Massadeh and Snook, 2002)

Micropolluants organiques (HAP et Pesticides)

A la différence des eaux de ruissellement de toiture, les eaux de ruissellement de chaussées présentent de fortes concentrations en HAP et en pesticides. La présence des HAP est due principalement aux dépôts générés par le trafic routier provenant de la combustion des carburants ou de fuites d'huiles et graisses (tableau 1.19). Par ailleurs, la présence des pesticides est liée à l'application des herbicides sur les routes.

Huang et al. (2004) ont mesuré le diuron et le glyphosate dans les eaux de ruissellement de 2 autoroutes en Californie (Etats-Unis). 11 pluies ont été analysées en suivant les applications des herbicides, cependant ces molécules n'ont pas été détectées systématiquement. Pour le diuron, les concentrations mesurées ont varié entre 0,08 et 10,78 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pour le glyphosate entre 1,36 et 9,44 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pourcentage d'herbicide appliqué et postérieurement lessivé lors des événements pluvieux échantillonnés a été estimé à 0,11% pour le glyphosate et entre 0,57 à 4,44% pour le diuron.

Les concentrations en pesticides dans les eaux de ruissellement vont dépendre des caractéristiques de la pluie (intensité et durée), des propriétés physico-chimiques des pesticides (solubilité,

coefficient de partition octanol/eau), des conditions du sol ainsi que des conditions d'application (temps, mode et vitesse) (Huang et al., 2004). En milieu urbain, les pourcentages élevés de zones imperméables et les caractéristiques hydrologiques représentent des conditions idéales pour le ruissellement des pesticides. Ainsi, le coefficient de ruissellement des herbicides appliqués sur les surfaces imperméables comme les chaussées peut être assez différent de celui appliqué sur les sols pour l'agriculture du fait de la faible concentration en matière organique et du matériel de construction des chaussées (asphalte, graviers entre autres). Blanchoud et al. (2007) ont déterminé le coefficient de ruissellement pour le diuron et glyphosate après des expériences d'application de ces herbicides sur différentes surfaces imperméables (bitume, dalles ciment, gravier et sable). Les coefficients déterminés sont 60% pour le diuron et 25% pour le glyphosate. Cette étude a donc mis en évidence que la contamination des eaux de surface par les pesticides n'est pas uniquement liée aux quantités de produits employés mais aussi aux quantités effectivement transférées.

Pays	Type de chaussées	HAP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Référence
Etats Unis	Rue	3,3-54,3	Walker et al., 1999
Espagne	Rue	15-36	Bomboni et Hernandez, 1991
	Rue	0,001-0,22	Gonzalez et al., 2000
France	Chaussée	0,8 - 1,4 - 2,4*	Gasperi 2006
	Rue	0,2 - 1,5 - 15,9*	Montelay-Massei et al., (2006)
Allemagne	Rue	2.6	Krein et Schorer (2000)
Pologne	Rue	1,5-2,7	Grynkiewicz et al 2002
France (Nantes)	Autoroute	0,01-0,47	Legret et Pagotto (1999)
Allemagne	Rue	2-15	Xanthopoulos et Hahn (1992)
	Rue	2,9-3,1	Xanthopoulos et Hanh(1990)

TABLE 1.19 – Gammes de concentrations en HAP des eaux de ruissellement de chaussées urbaines et routières. *Valeurs pour les centiles à 10, 50 et 90 %.

Les concentrations des herbicides dans les eaux de ruissellement diminuent généralement avec le temps d'application. Cette diminution est due à leur dégradation (biotique ou abiotique), au lessivage (lors des événements pluvieux précédents) et à leur disponibilité (limitée par la vitesse de désorption).

Variation de la concentration en micropolluants.

De la même manière que dans les retombées atmosphériques et dans les eaux de ruissellement de toiture, les concentrations en polluants des eaux de ruissellement de chaussées varient d'un site à un autre. Les auteurs s'accordent à dire que les variations de concentrations en polluants vont dépendre des caractéristiques de la chaussée (état d'usure, entretien), du mode d'utilisation de la chaussée, de l'environnement, des caractéristiques de la pluie et la densité du trafic (Barrett et al., 1998; Huang et al., 2004).

1.2.3 Conclusions

Au travers de cette synthèse bibliographique, nous avons pu analyser les diverses études effectuées ces dernières décennies en ce qui concerne l'identification des sources de pollution des eaux de ruissellement en milieu urbain, ainsi que la forte variabilité des concentrations et des flux des substances polluantes rapportée entre les études. En effet, cette variation a été largement expliquée par les différences dans la qualité atmosphérique, les caractéristiques de la zone d'étude, de la nature des surfaces imperméabilisées ainsi que par les protocoles de collecte et d'analyses.

Le trafic automobile, le chauffage, les industries, les usines d'incinération, la corrosion des matériaux utilisés en construction et l'application des pesticides sur les surfaces imperméables ont pu être identifiés comme les principales sources anthropiques d'émission des substances polluantes faisant l'objet de notre étude (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, HAP, glyphosate, AMPA, diuron et mécoprop).

Dans les eaux de pluie, les HAP présentent un caractère saisonnier très marqué. En effet, lors des périodes froides des flux jusqu'à 2 fois plus importants sont observés en raison des apports du chauffage urbain. Les surfaces imperméables telles que les toitures ne semblent pas contribuer aux teneurs en HAP transportées par les eaux de ruissellement. En revanche, les eaux de ruissellement de chaussées présentent de fortes concentrations en HAP due aux dépôts générés par le trafic routier provenant de la combustion des carburants ou de fuites d'huiles et graisses.

Pour les pesticides, des pics importants de concentration sont observés dans les eaux de pluie et les eaux de ruissellement notamment lors des périodes d'application. Cependant, en dehors de ces périodes ils peuvent être détectés du fait de la persistance dans l'environnement de certains d'entre eux et des apports dus aux relargages des surfaces préalablement traitées (cas des toits-terrasses en bitume).

Concernant les éléments traces métalliques, bien qu'ils soient présents naturellement dans l'environnement, les émissions anthropiques sont plus importantes. Avant les années 90, l'abondance relative déterminée pour les 6 métaux étudiés ici a pu être déterminée comme suit : $Zn \gg Pb > Cu > Ni > Cd$. Cependant, suite à l'interdiction de l'utilisation du plomb dans l'essence depuis l'année 2000, un changement dans cette abondance relative a été observé ($Zn \gg Cu > Pb > Ni > Cd$).

1.3 Transport des eaux de ruissellement et des polluants au sein des réseaux d'assainissement

La mise en place des systèmes de canalisation dans les zones urbaines a eu comme objectif d'amener la majeure partie des eaux usées le plus rapidement possible en dehors des villes et ainsi diminuer les problèmes d'hygiène publique. Les eaux récupérées par les canalisations étaient déversées directement au cours d'eau, provoquant souvent des épidémies (peste, choléra et typhus) et dégradation des milieux aquatiques récepteurs. Les conditions d'hygiène publique se sont améliorées à la fin de XIXe siècle avec la conception moderne de l'assainissement. Les villes ont été assainies par la réalisation de réseaux d'égouts destinés à recevoir et à transporter l'ensemble des eaux, y compris les eaux de pluie. Le « tout-à-l'égout » est donc un réseau unitaire de larges dimensions qui a amélioré les conditions de vie des villes tout en les protégeant des inondations.

Les systèmes d'assainissement destinés à la collecte des eaux usées et des eaux pluviales sont de deux types : les réseaux séparatifs et les réseaux unitaires. Le réseau d'assainissement unitaire est constitué de canalisations communes qui drainent les eaux pluviales et les eaux usées urbaines, et qui les transportent jusqu'à la station d'épuration (STEP). Ce système présente plusieurs inconvénients, en particulier le dimensionnement des canalisations, qui doit être suffisamment important pour éviter les inondations et permettre d'évacuer un débit pluvial important, au moins jusqu'au bassin d'orage. De plus, ce type de réseau génère, lors des événements pluvieux forts, une pollution ponctuelle du milieu récepteur. Cette pollution est causée par les effluents qui ne sont pas traités par la STEP en raison d'un surplus de sa capacité. Ainsi les effluents en excès vont être détournés vers le déversoir d'orage pour être ensuite soit partiellement traités, soit directement rejetés dans le cours d'eau récepteur. Un autre inconvénient des réseaux unitaires est la diminution de l'efficacité du traitement de la STEP, suite à la dilution des eaux usées par les eaux de pluie.

Les réseaux d'assainissement séparatifs ont été conçus pour ne pas introduire dans la station d'épuration la charge polluante provenant du flux pluvial pour laquelle elle n'a pas été dimensionnée, et ainsi réduire les rejets en temps de pluie occasionnés par les réseaux unitaires. Ces réseaux sont donc composés de canalisations qui drainent séparément les eaux pluviales et les eaux usées urbaines (ménages privés, artisanats et industries). Les eaux usées sont drainées jusqu'à la STEP, alors que les eaux de pluie sont déversées dans le milieu naturel. Les réseaux d'assainissement séparatifs ont été conçus pour être étanches et sélectifs, mais on constate régulièrement la présence d'eaux parasites (ensemble des effluents qui transitent dans un réseau de collecte qui n'a pas été conçu pour les recevoir) en quantité non négligeable, provenant des eaux d'infiltrations et de branchements non-conformes qui auraient dû se faire sur le réseau pluvial, mais qui ont été réalisés sur le réseau d'eaux usées et inversement ([Aumond and Joannis, 2006](#); [Raynaud et al., 2007](#)).

Les recherches menées ces dernières années ont mis en évidence la forte charge en polluants qui est introduite au cours d'eau par les réseaux séparatifs (Rossi, 1998; Ruban et al., 2005; Brombach and Fuchs, 2005). De plus elles ont montré que pour certains types de polluants, les charges peuvent être plus importantes que celles des rejets de temps de pluie des réseaux unitaires. Ainsi Brombach and Fuchs (2005), à partir d'une comparaison des charges en polluants générées par les rejets de temps de pluie des deux types de réseaux d'assainissement, ont montré que les rejets directs des eaux de ruissellement des réseaux séparatifs présentent une charge plus élevée de matières en suspension, de demande chimique en oxygène, et de métaux que les rejets de temps de pluie des réseaux unitaires. Par contre, les rejets de temps de pluie des réseaux unitaires libèrent généralement des charges plus élevées en phosphore et en azote en raison des apports des matières fécales et des détergents (cas du phosphore).

Afin de diminuer la charge en polluants introduite dans le milieu aquatique par les eaux de ruissellement, des techniques alternatives telles que les bassins de rétention enterrés ou à ciel ouvert, bassins d'infiltration à ciel ouvert, puits d'infiltration, fossés et noues, toits stockants et techniques de phytoremediation, ont été conçus et font partie d'un grand nombre de projets sur les nouvelles techniques d'aménagement en milieu urbain.

En France, depuis le début des années 60, plusieurs réglementations ont été mises en place afin d'obtenir une meilleure qualité des cours d'eau. Le 16 décembre 1964 apparaît la loi 64-1245 sur le régime et la répartition des eaux et la lutte contre la pollution. Cette loi fixe des objectifs de qualité par cours d'eau dans chaque département. Vingt ans après, la loi du 29 juin 1984 apparaît, avec objectif de préserver les milieux aquatiques et protéger le patrimoine piscicole. Quelque temps après, le 3 janvier 1992 la « loi sur l'eau » est publiée. Cette loi reconnaît les ressources d'eau comme « patrimoine commun de la nation ». Elle renforce la compétence des communes dans la gestion de l'eau, et impose à toutes les communes de plus de 2 000 habitants d'avoir un système de collecte et d'épuration des eaux résiduaires. Aujourd'hui, la directive cadre sur l'eau (DCE 2000/60/CE) mise en vigueur en octobre 2000 a instauré une politique communautaire de l'eau en rappelant que « l'eau appartient au patrimoine commun des nations », et que « sa gestion rationnelle et participative est un des facteurs essentiels de la démocratie et du développement durable ».

C'est ainsi que, suite à la mise en vigueur progressive des différentes lois sur l'eau et l'amélioration des performances en aménagement urbain, une amélioration importante de la qualité des grands cours d'eau a été progressivement observée par la Direction de l'eau via une étude menée entre 1985 et 1995. Cependant la qualité est moins satisfaisante pour les petits cours d'eau, notamment à cause des déficiences d'assainissement en milieu rural et des pollutions diffusées, en conséquence des efforts vis-à-vis des collectivités restent encore à faire.

1.3.1 Pollution transportée par les effluents à l'exutoire des réseaux d'assainissement en temps de pluie

1.3.1.1 Réseaux séparatifs

Un grand nombre d'études ont été faites dans le monde entier sur la caractérisation des polluants transportés par les eaux de ruissellement collectées par les réseaux séparatifs. Rossi (1998) a recensé les résultats de 17 études menées en Europe (Suède, France, Suisse) et aux Etats-Unis sur des bassins versants de réseaux séparatifs. Les travaux pris en compte pour cette synthèse proviennent des études réalisées sur des bassins versants de taille différente et d'occupation de sol très diverses les unes des autres.

Les données des bassins versants français ont été obtenues à partir de la base de données QASTOR entre 1974 et 1982. Les données suédoises correspondent à une étude menée par l'Université Technologique de Chalmers entre 1975 et 1977 (Malmquist., 1983). Concernant les études recensées aux Etats-Unis, les données ont été obtenues à partir d'un rapport publié par l'EPA en 1983 (UNURP) qui a regroupé les résultats des études conduites en réseaux séparatifs entre 1978 et 1983. Enfin pour la Suisse, les résultats ont été obtenus à partir de l'étude CIPEL entre 1994 et 1995 (Rossi, 1998). Cette synthèse bibliographique est utilisée dans notre étude bibliographique et complétée avec les résultats des recherches menées ces 10 dernières années au sein de la division eau et environnement du LCPC sur des bassins versants drainés par des réseaux séparatifs localisées à Nantes (bassins versants du Rezé et de Saint-Joseph)(Figures 1.15 et 1.16).

Ainsi que cela a été présenté aux cours de cette étude bibliographique sur la pollution urbaine (Section 1.2), les études menées sur la pollution transportée par les eaux de ruissellement collectées par des réseaux d'assainissement séparatifs montrent une forte variation des concentrations en polluants d'une pluie à l'autre et d'un bassin versant à l'autre. Les auteurs s'accordent à dire que les variations en concentrations sont fortement liées aux caractéristiques du site d'étude telles les conditions de vie des habitants, les habitudes, la nature des surfaces imperméables, les activités développées à l'intérieur du bassin, et les types d'activités développées dans les environs (EPA 93, Rossi (1998), Ruban et al. (2005)). Par exemple, l'étude CIPEL réalisée en Suisse sur 5 bassins versants séparatifs de différente taille et occupation du sol, a montré de fortes concentrations en cuivre pour les zones à caractère typiquement résidentiel, en raison de la présence du cuivre dans la ferblanterie des toitures, des teneurs en Zn très élevées pour les zones industrielles, et de fortes concentrations en HAP dans les zones où le trafic automobile est élevé. Les figures 1.15 et 1.16 montrent la variation des concentrations en MES, Zn, Cu et Pb (polluants détectés à plus fortes concentrations dans les eaux de ruissellement urbaines) pour les différents travaux recensés par Rossi (1998) et complétées dans cette synthèse bibliographique.

En comparant les résultats des études menées dans les années 70 et 80 avec ceux des études réalisées dans les années 90 et 2000, on observe globalement une sensible baisse de la concentration des polluants ces 20 dernières années. Les études conduites en suisse (CIPEL) et à Nantes

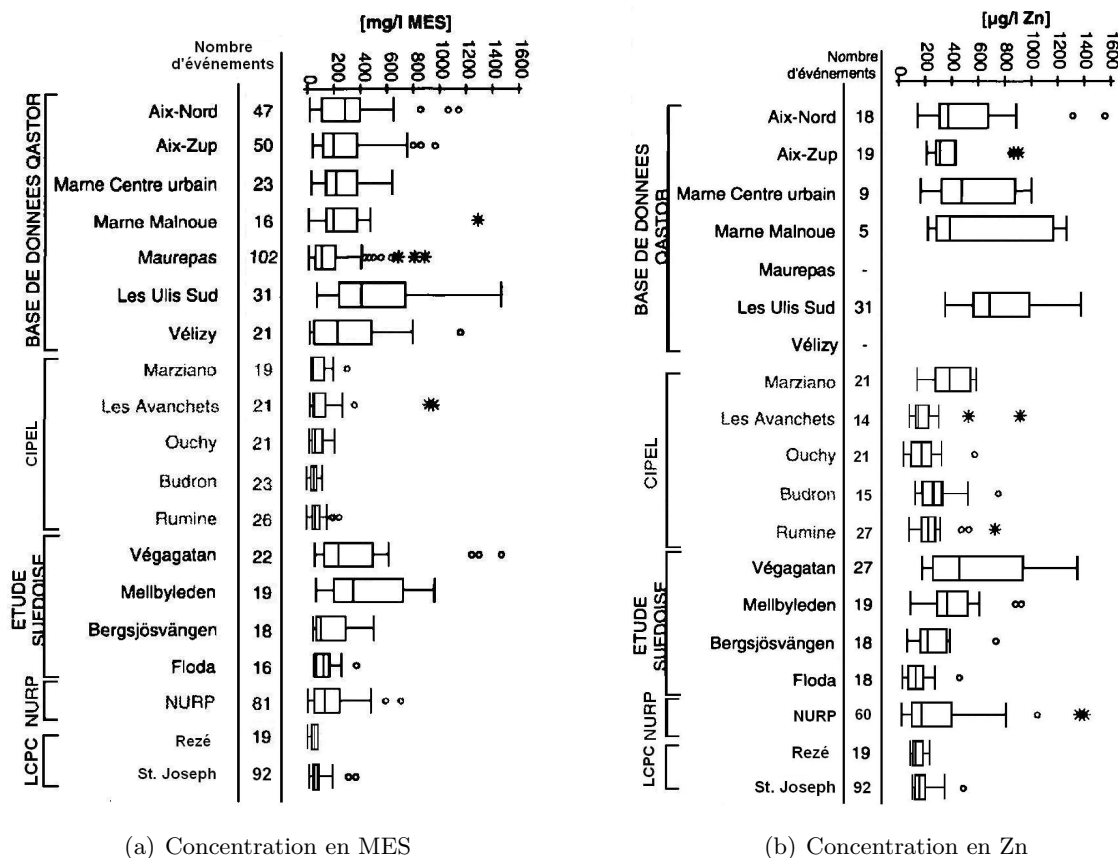


FIGURE 1.15 – Récapitulatif des concentrations en MES et Zn dans les eaux de ruissellement collectées par des réseaux séparatifs

(LCPC) sont les études qui présentent les plus faibles concentrations en polluants, notamment en ce qui concerne le plomb, probablement suite à la baisse de l'utilisation de l'essence plombée. Pour ces deux études l'abondance relative des métaux suit l'ordre suivant : $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd$. Le tableau 1.20 présente la gamme de concentrations de polluants mesurée dans les eaux de ruissellement collectées dans les bassins versants nantais (LCPC) et suisses (CIPEL).

En ce qui concerne les pesticides, les études conduites sur la caractérisation de ces substances à l'exutoire des réseaux d'eaux pluviales séparatifs sont moins courantes. Ainsi, le diuron a été détecté sur une étude conduite par (Revitt et al., 2002) à l'exutoire d'un réseau pluvial séparatif qui draine un sous-bassin versant urbain de 150 ha au nord de la ville de Londres. La concentration en diuron a été mesurée au cours de 2 événements pluvieux. Les pluies analysées sont tombées 218 et 24 jours après l'application du diuron sur différentes surfaces imperméables du bassin (chaussées, autoroutes, voies ferrées, parcs). Les concentrations moyennes en diuron étaient de $0,66 \mu g.L^{-1}$ et $142 \mu g.L^{-1}$. La plus forte concentration en diuron a été mesurée au début de la pluie, une diminution de la concentration a été observée au cours de l'événement (phénomène de premier flot). Les concentrations en diuron récupérées dans les eaux de ruissellement par rapport à la quantité totale épandue sur les surfaces traitées sont de 0,29% et 45%

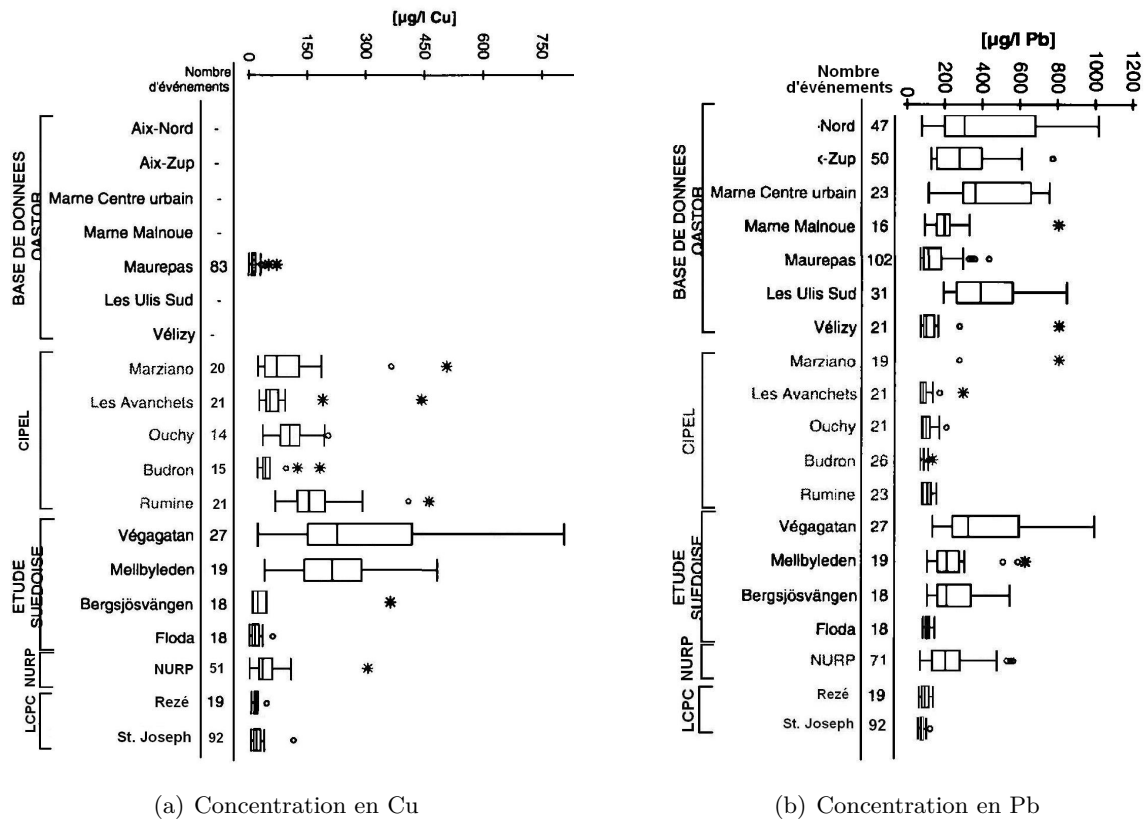


FIGURE 1.16 – Récapitulatif des concentrations en Cu et Pb dans les eaux de ruissellement collectées par des réseaux séparatifs

pour la première et la deuxième pluie respectivement. A Nantes, l'étude conduite par [Ruban et al. \(2004\)](#) sur une zone péri-urbaine résidentielle a rapporté de concentrations en Diuron glyphosate et AMPA dans les eaux de ruissellement qui varient respectivement entre 0,5 et 3,0, 0,2 et 3,0 et 0,1 et 0,8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentration les plus élevées ont été mesurées en période estivale.

1.3.1.2 Réseaux unitaires

Comme dans le cas des eaux de ruissellement collectées par les réseaux séparatifs, les études menées sur la caractérisation des effluents de temps de pluie à l'exutoire des réseaux unitaires sont nombreuses. Le tableau 1.21 montre les ordres de grandeur des paramètres globaux, ETM et HAP référencés dans la littérature.

Dans ces études, les mêmes variations de pollution à l'échelle d'un événement pluvieux ou entre bassins versants ont été observées ([Gromaire-Mertz, 1998](#); [Gasperi, 2006](#); [Rule et al., 2006a,b](#)). Ces variations selon les auteurs s'expliquent non seulement par le type d'activités développées au sein du bassin, la densité du trafic automobile et des types de surfaces imperméables existantes, mais également par la qualité des eaux usées urbaines et la quantité des sédiments remis en suspension lors d'un événement pluvieux. Les sédiments présents à l'inté-

rieur des collecteurs des réseaux unitaires sont formés par les matières en suspension décantées pendant les périodes de temps sec. De ce fait, pour déterminer la pollution apportée lors des événements pluvieux dans les effluents unitaires, il est nécessaire de caractériser préalablement la pollution transportée par les eaux usées résiduelles urbaines.

Paramètre	France				Suisse		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
pH	7,3	6,2-8,1	7,3-8,1	6,8-7,7	6,7-8,0	7,3-8,0	7,1-8,0
MES ($mg.L^{-1}$)	112	5,0-86,1	5-130	10-204	7-173	28-960	34-308
Cd ($\mu g.L^{-1}$)	0,39	0,3-32	1,0-18	1,8-2,2	0,5-2,2	0,6-3,8	0,5-19
Cu ($\mu g.L^{-1}$)	28	4,5-44	25-188	71-469	41-197	30-451	25-514
Pb ($\mu g.L^{-1}$)	21	6-63	14-91	19-113	17-170	9,2-281	10-1729
Zn ($\mu g.L^{-1}$)	183	110-229	137-763	98-541	52-502	98-924	151-3023
Cr ($\mu g.L^{-1}$)	4	-	4,8-18	2,0-68	3,0-195	2,2-37	1,9-36
Ni ($\mu g.L^{-1}$)	8	-	-	-	-	-	-
15 HAP ($\mu g.L^{-1}$)	0,14	-	0,2-3,2	0,3-9,2	0,80-13,95	0,33-1,31	0,31-3,23

(1) Nantes 42 ha, zone péri-urbaine résidentielle [Ruban et al. \(2005\)](#).

(2) Nantes 2 ha, zone pavillonnaire [Colandini \(1997\)](#).

(3) Lausanne 12,7 ha, zone industrielle [Rossi \(1998\)](#).

(4) Lausanne 8,3 ha, zone urbaine résidentielle [Rossi \(1998\)](#).

(5) Lausanne-Ouchy 5,25 ha, zone urbaine résidentielle [Rossi \(1998\)](#).

(6) Genève 13,5 ha, habitat locatif [Rossi \(1998\)](#).

(7) Genève 5,5 ha, Zone industrielle avec secteur secondaire relativement importante. [Rossi \(1998\)](#)

TABLE 1.20 – Concentrations en polluants à l'exutoire du réseaux d'eau pluviales séparatifs.

Paramètre	Paris	Ile de France	Angleterre ³	Suède ⁴	EU ⁵
	Marais ¹	Zone OPUR ²			
MES ($mg.L^{-1}$)	221 (87-874)	281 (173-405)	- -	152 (5-857)	305 -
Cd ($\mu g.L^{-1}$)	1,5 (0,5-4,9)	1,2 (0,62-2,12)	0,05-0,13	43 -	23 8,7-350
Cu ($\mu g.L^{-1}$)	117 (31-269)	130 (64-235)	(6,1-15,9)	180 50-570	384 (250-600)
Pb ($\mu g.L^{-1}$)	211 (77-505)	98 (54-290)	(2,02-7,86)	100 10-360	510 (140-1 280)
Zn ($\mu g.L^{-1}$)	1 530 (817-3502)	1 140 (756-1 832)	(11,7-37,5)	350 (80-2 100)	560 (460-1 000)
HAP ($\mu g.L^{-1}$)	1.4	2,1	0,4-2,8	-	-

TABLE 1.21 – Concentration en polluants dans les effluents de temps de pluie de réseaux unitaires.

¹Gromaire-Mertz (1998). ²Gasperi (2006)(valeur de concentration correspondant aux centiles à 10, 50 et 90%). ³Rule et al. (2006a), Rule et al. (2006b). ⁴ et ⁵ Hoagland et al., 84 cité par Gromaire-Mertz (1998)

1.3.1.3 Eaux résiduaires urbaines

Les eaux résiduaires urbaines ou eaux usées urbaines sont des eaux chargées de résidus solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. On distingue deux types d'eaux résiduaires, les eaux d'origine domestique constituées essentiellement des rejets liés aux activités naturelles des hommes (alimentation, hygiène, excréctions, etc.) et les eaux d'origine industrielle correspondant aux eaux utilisées dans le cadre d'une production industrielle. A ces deux types d'eau se rajoutent les eaux de lavage des voiries et les eaux claires (fuites de réseau d'eau potable, eaux d'infiltration, eaux de fontaines). Les eaux usées urbaines ont une composition moins constante que les eaux domestiques. D'une manière générale, les eaux urbaines sont plus diluées que les eaux domestiques.

L'écoulement des eaux usées urbaines transitant dans les réseaux d'assainissement est globalement reproductible dans le temps, cependant il a été observé des cycles journaliers, hebdomadaires et annuels à partir de suivis de longue durée du débit de temps sec. Ces cycles sont évidemment fonction des activités humaines développées dans les bassins étudiés ([Bertrand-Krajewski et al., 2000](#)). Dans le cas d'un bassin principalement résidentiel, le cycle journalier est marqué par deux pics, un le matin entre 7h et 9h, et un autre le soir entre 17h et 22h. Les volumes d'eau passés par les collecteurs pendant la nuit sont généralement très faibles, ce qui permet d'estimer les eaux parasites d'infiltration dans les réseaux.

Pour les bassins versants concernés par des activités résidentielles et industrielles, les variations en volume sont plus difficiles à prévoir puisque les rejets industriels dépendent de la production. Par ailleurs, l'ampleur de cette variation est évidemment différente selon le type de réseau, séparatif ou unitaire.

Concernant la charge en polluants transportée par les eaux usées urbaines, la variation est fonction des usages de l'eau, des spécificités du bassin versant et des caractéristiques du réseau d'assainissement (pente, longueurs) qui peuvent favoriser la formation de dépôts dans le réseau. Par ailleurs, il faut noter que les caractéristiques des eaux usées d'origine domestique ont tendance à prédominer dans le cas des eaux usées urbaines, malgré la présence des rejets industriels. En effet les industries épurent (ou devraient épurer) leurs effluents avant raccordement au réseau d'assainissement, par ailleurs une partie des eaux industrielles est mélangée avec les eaux sanitaires.

Dans les eaux d'origine domestique, les principaux apports de matières en suspension et matières organiques sont les eaux de vannes (eaux provenant des sanitaires) suivies des eaux de machine à laver et des eaux de cuisine. D'après la littérature, les volumes d'eaux usées et MES produits quotidiennement par un habitant sont de l'ordre de 80 à 100 $L.hab^{-1}.j^{-1}$ et de 30 et 46 $g.hab^{-1}.j^{-1}$ respectivement ([Gasperi, 2006](#)).

Eléments traces métalliques

La présence de micropolluants métalliques dans les eaux usées domestiques est liée à la qualité des eaux potables, à l'usage de produits cosmétiques et d'entretien, aux onguents, médicaments et aliments, ainsi qu'aux apports d'urines et matières fécales (Thornton et al. (2001)). Cependant, la concentration de polluants varie d'un site à l'autre en fonction des styles de vie, des types de matériaux de constructions du secteur, des usages de produits chimiques pour l'entretien des maisons, et finalement des dégradations chimiques et biologiques qui se déroulent à l'intérieur du réseau d'assainissement. Le tableau 1.22 présente les flux en métaux pour les sources telles que l'eau potable, les détergents, les aliments et la plomberie estimés à l'échelle de quatre villes suédoises (Sörme and Lagerkvist, 2002).

Métaux ($\mu\text{g}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$)	Eau Potable	Détergents	Aliments	Plomberies
Cu	610	1,8	1 200	12 500
Zn	406	45	11 000	2 100
Pb	6	2,1	20	-
Cr	20	0,55	30	-
Ni	610	0,55	80	-
Cd	-	1,1	10	-

TABLE 1.22 – Flux en métaux pour différentes sources d'eaux usées domestiques (Sörme and Lagerkvist, 2002)

Dans les eaux potables, la présence de Cu, Pb et Zn est due principalement à la corrosion des canalisations et tuyaux utilisés dans les habitations. L'eau dure (pH élevé) est potentiellement plus agressive pour les tuyauteries en cuivre et zinc, en augmentant ainsi le lessivage de ces métaux. Pour le plomb présent dans les tuyauteries, l'effet est inverse, il se dissout plus facilement dans l'eau acide (Thornton et al., 2001). Le tableau 1.23 présente quelques ordres de grandeur des concentrations de métaux dans les eaux usées de temps sec transportées à l'exutoire de réseaux unitaires.

Micropolluants organiques (HAP et pesticides)

La présence des HAP dans les eaux usées urbaines a été observée dans plusieurs études (Palmquist and Hanaeus, 2005; Gasperi, 2006; Rule et al., 2006b). Gasperi (2006), à partir d'une étude conduite sur le bassin versant du Marais (Paris) sur des effluents d'eaux usées urbaines de différents origines (domestiques, domestiques plus eaux de parkings et domestiques plus eaux de restauration), a souligné que les effluents domestiques constituent les principaux apports en HAP des eaux usées urbaines. A l'échelle de ce bassin versant, il a estimé à 89% l'apport d'eaux domestiques au flux total des HAP transportés dans les eaux usées urbaines.

Métaux ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Gromaire 1998 ⁽¹⁾	Gasperi 2006 ⁽²⁾	Rule et al., 2006 ⁽³⁾	
	Domestique	Domestique	Domestique	Commerciale
Pb	5 - 21	18 - 38	2,19 - 7,65	1,29 - 7,69
Cu	35 - 133	61 - 110	103 - 274	54,4 - 234
Zn	63 - 199	136 - 369	60,7 - 137	40,8 - 351
Cd	0,1 - 0,5	0,30-2,00	< 0,1 - 0,51	0,13 - 0,72
Cr	-	-	< 3,0 - 6,74	< 3,0 - 3,08
Ni	-	-	4,13 - 32,4	4,15 - 10,2

⁽¹⁾Paris, France : 42 ha activités diverses ⁽²⁾Paris, France : Zone OPUR : tailles 42 -2580 ha, activités diverses ⁽³⁾Angleterre : 6 km, 79000 ha.

TABLE 1.23 – Concentrations en métaux dans les eaux usées domestiques et commerciales

Parmi les principales sources de HAP des effluents domestiques se trouvent les graisses animales (beurres, margarine, etc..), les huiles végétales et la cuisson des aliments qui par oxydation à hautes températures des acides gras saturés, produit des radicaux qui vont conduire à la formation de HAP dont les principaux sont composés de 2 à 4 cycles benzéniques (Moret et Cohte 2000 cité par [Zhu and Wang \(2003\)](#)). Les HAP typiquement détectés dans les eaux usées d'origine domestique sont le naphthalène, l'acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène ([Palmquist and Hanaeus, 2005](#); [Rule et al., 2006b](#); [Gasperi, 2006](#))

Mattson et al.,1991(cité par [Eriksson et al. \(2002\)](#)) ont estimé que les apports domestiques fournissent de 50 à 60% de la charge totale en pyrène et phénanthrène des eaux usées urbaines et 20 à 70% pour le naphthalène. Cette tendance peut varier selon les habitudes et les pratiques culinaires employées dans les familles. Ainsi, [Zhu et al., 2003](#) révèlent que les concentrations en HAP varient selon la méthode de cuisson des aliments. [Gasperi \(2006\)](#), après comparaison entre l'abondance relative en HAP détectés dans les effluents des eaux usées strictement domestiques et les effluents provenant d'un mélange entre eaux domestiques et eaux de restauration, a observé une augmentation de l'abondance en fluoranthène et pyrène de 7,5 à 14 % dans les effluents domestiques mélangés avec eaux de restauration. Le tableau 1.24 recense les résultats de certaines études menées sur la caractérisation des HAP dans les eaux usées d'origine domestique et le mélange des eaux domestiques et industrielles à l'exutoire du bassin versant et à l'entrée des stations d'épuration.

En ce qui concerne les pesticides, la présence de diuron, mécoprop, glyphosate et son métabolite AMPA dans les eaux usées urbaines est due aux apports des eaux de ruissellement et aux activités domestiques ou professionnelles développées dans chaque bassin versant. Cependant pour le métabolite du glyphosate, sa présence est attribuée également à la dégradation des acides phosphoniques présents dans les détergents ([Skark C, 1998](#); [Kolpin et al., 2006](#)). La plupart des études sur les pesticides dans les eaux usées ont été réalisées à l'entrée des stations d'épuration. Cependant, pour le glyphosate et l'AMPA les études rapportées dans la littérature sont peu nombreuses en raison de leur haute polarité et solubilité qui rend les analyses difficiles.

Site	Zone	Collecte	16 HAP EPA-US ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Référence
Angleterre ¹	Domestique	Exut. B.V	0,4-1,7	Rule et al. (2006b)
	Domestique et industrielle		0,4 - 2,8	
France ²	Domestique	Exut B.V	0,8 - 1,3 - 1,7*	Gasperi (2006)
Jordanie ³	Domestique	Entré STEP	0,5 - 1,3	Jiries et al., 2000
France ⁴	Domestique et industrielle	Entré STEP	1,2 - 3,2	Blanchard et al. (2001)
Italie ⁵	Domestique et industrielle	Entré STEP	3,5 - 3,7	Buseti et al. (2006)

¹ Angleterre : 600 ha, 79000 hab. ²Paris, France : 42 ha (valeur de concentration correspondant aux centiles 10, 50 et 90 %). ³Karak, Jordanie : 90000 hab (Cité par Gasperi (2006)). ⁴Paris, France 8000000 hab. ⁵Venise, Italie.

TABLE 1.24 – Concentrations en HAP dans les eaux usées

La présence du glyphosate et de l'AMPA dans les effluents à la sortie de 11 stations d'épuration aux Etats-Unis ainsi que dans les cours d'eau récepteurs de ces effluents a été observée et quantifiée par Kolpin et al. (2006). Dans cette étude la fréquence de détection de l'AMPA est supérieure à celle du glyphosate, à cause de la dégradation du glyphosate et de l'apport des détergents lors de leur dégradation. Le pourcentage de détection pour l'AMPA et le glyphosate a été estimé à 67,5% et 17,5% respectivement. Les concentrations de glyphosate et AMPA ont été très faibles. Pour le glyphosate la concentration maximale mesurée a été de $2,2 \mu\text{g.L}^{-1}$, et pour l'AMPA de $3,9 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Dans le cas du diuron, Nitschke and Schüssler (1997) ont détecté des concentrations dans les effluents des stations d'épuration de zones urbaines et rurales allant de $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le diuron est le principal pesticide détecté dans les effluents des zones rurales et le deuxième dans les effluents des zones urbaines. Ces auteurs ont estimé la charge en diuron pour un an à 1640 g pour les eaux usées d'une zone urbaine (180 000 équivalent habitant) et 38 g pour celles d'origine rurale avec un équivalent habitant de 3 500.

Caractérisation des particules en suspension et sédiments des eaux transportées en réseau unitaires au MEB

La nature des ETM et la caractérisation des particules présentes dans les effluents de rejets de temps de pluie et sédiments d'un réseau d'assainissement unitaire ont été étudiés par El-Samrani et al. (2004). La caractérisation fine des particules et la spéciation des métaux ont été réalisées en utilisant des techniques micro-analytiques telles que la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB), couplées à une sonde de dispersion d'énergie de rayons X (EDS). Près de 1 250 particules minérales ont été examinées lors de cette étude. Le tableau 1.25 présente la nature des éléments traces identifiés dans les sédiments formés dans les collecteurs lors des périodes de temps sec et dans les effluents de

temps de pluie.

El-Samrani et al. (2004), ont montré que les particules d'origine anthropique tels les alliages peuvent être facilement détectés par ces méthodes. Par exemple ils ont identifié des particules d'acier inoxydable utilisé dans les ustensiles de cuisine (figure 1.17a), des alliages entre Pb et Sb (figure 1.17b) généralement TiO_2 , TiO et Ti_2O_3 utilisés comme pigments, et des zéolites présentes dans les détergents.

Nature de l'échantillon	Particules	Eléments traces métalliques
Sédiments en période de temps sec	Alliages et métaux	Pb, Ag, (Fe,Cr), (Fe, Ni, Cr)
	Oxyhydroxides de fer	Pb, Cu, Cr, Mn, (Cr,Mn), (Zn, Cu)
	Carbonates	(Fe,Pb)
	Phosphates	Fe, Zn
	Sulfures (sulfites)	Zn, Pb, Fe, Ag, Cu, (Cu, Cr, Fe), (Cu, Sn, Fe), (Cu, Fe, Sb, Zn), (Ag, Hg)
	Sulfates	Ba, (Ba, Sr)
	Argiles	Zn
	Rejets urbains de temps de pluie	Alliages et métaux
Oxyhydroxides de fer		(Fe, Zn), (Fe, Zn, Mn), (Fe, Zn, Cr), (Fe, Pb, Cu)
Carbonates		Pb
Phosphates		(La, Ce) (Zn, Fe) (Zn, Pb) (Y, Br, Tb)
Sulfures (sulfides)		Zn, Pb, Fe, Ag, Cu, (Zn, Pb), (Fe, Cu), (Fe, Mn), (Cu, Zn, Fe), (Ag, Hg, Sn, Cu)
Sulfates		Ba, (Ba, Sr)
Argiles		Zn

TABLE 1.25 – Nature des éléments traces métalliques dans les sédiments et RTP provenant d'un réseau unitaire

Concernant les particules apportées par les surfaces imperméables urbaines lors des événements pluvieux, les auteurs ont caractérisé différents types des particules tels des particules de sulfate de baryum de taille entre 10 et 20 μm , des grains composés par W-Cr-Co, des particules riches en La-Ce, en Pb ou en oxydes de cuivre (Figures 1.18, 1.19.a).

Les sources potentielles de sulfate de baryum sont probablement les freins des automobiles et la peinture des chaussées. Pour les grains de W-Cr-Co, les auteurs attribuent comme source probable les surfaces de chaussées, en raison de l'utilisation de particules de même composition chimique comme couverture des véhicules pour prévenir l'abrasion et la corrosion. Les particules riches en La et Ce proviennent vraisemblablement des pots d'échappement des voitures. Ces éléments sont en effet utilisés pour leurs excellentes propriétés catalytiques. Pour les particules riches en plomb ou en oxydes de cuivre, les principales sources identifiées sont les peintures et la corrosion des toitures ayant des accessoires en cuivre.

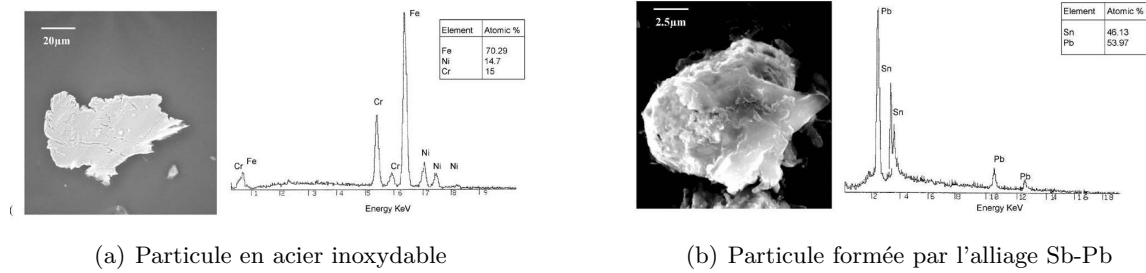


FIGURE 1.17 – Alliage identifiés dans les sédiments provenant d'un réseau unitaire (source [El-Samrani et al. \(2004\)](#))

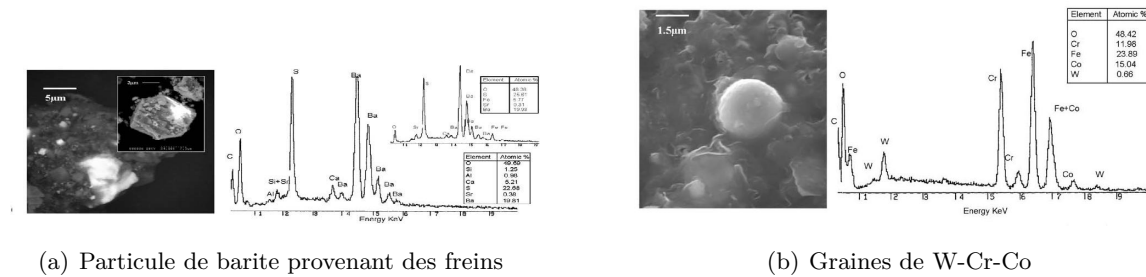


FIGURE 1.18 – Particules identifiées dans les effluents de temps de pluie de réseau unitaire (source [El-Samrani et al. \(2004\)](#))

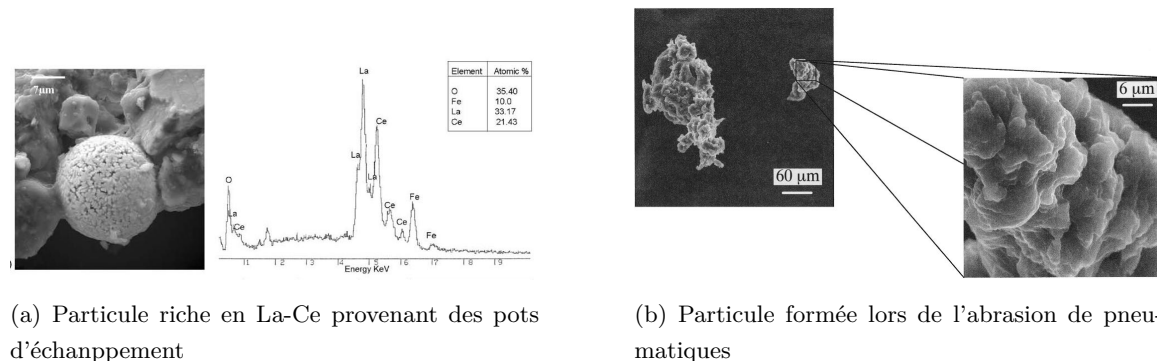


FIGURE 1.19 – Particule issues du trafic automobile

La morphologie et la composition chimique des particules formées lors de l'abrasion de pneumatiques a été caractérisée lors d'une étude conduite par [Camatini et al. \(2001\)](#) (figure 1.19.b). Les éléments zinc et soufre identifiés dans cette particule peuvent être éventuellement utilisés comme traceurs pour la caractérisation des particules lors d'une analyse sur des échantillons environnementaux. Le zinc et le soufre sont des adjuvants utilisés lors de la vulcanisation du caoutchouc. Le Fer, Ti et Si sont également des éléments détectés dans ce type de particules.

La contribution des sédiments aux effluents de rejets de temps de pluie a été observée également par [El-Samrani et al. \(2004\)](#) à partir de particules considérablement enrichies par le monosulfite. Les monosulfites de Zn, Pb et Fe ont été les plus fréquents avec une abondance de

48,6, 22,4 et 9,3% respectivement. Ces composés sont probablement formés suite à la réaction entre les métaux lourds dissous et des espèces réductrices de sulfure formées par la réduction microbienne du sulfate.

1.3.2 Milieu aquatique récepteur

La pollution transportée par les rejets de temps de pluie se trouve principalement dans les matières en suspension, ce qui favorise le stockage des polluants introduits aux cours d'eau dans les sédiments. Les altérations des milieux aquatiques récepteurs lors de l'introduction des rejets de temps de pluie sont classées en cinq types ([Namour et al. \(2007\)](#)),

- Altérations mécaniques dues aux rejets de boues et particules entraînées depuis les surfaces lessivées ou arrachées dans le réseau.
- Altérations trophiques causées par la matière organique et les éléments fertilisants rejetés par le réseau,
- Altérations toxiques métalliques provenant principalement des surfaces lessivées par les pluies,
- Altérations toxiques organiques regroupant : les HAP provenant de la combustion de substances organiques et du lessivages par la pluie, les substances pharmaceutiques et leur métabolites provenant des eaux-vannes et les pesticides divers,
- Altérations microbiennes d'origine fécale qui peuvent être source de *Vibrio* (gastro-entérites, choléra), *Salmonella* (fièvres, salmonelloses), *Clostridium* (botulisme) sans oublier les virus (poliomyélite, hépatites, gastro-entérites).

[Walker et al. \(1999\)](#) ont évalué l'impact des eaux de ruissellement sur la qualité des sédiments de la rivière Passaic (Etats-Unis). Cette étude a montré que la quantité de métaux lourds apportée par les eaux de ruissellement est assez significative. Il a été estimé que 23% du Ni et 50% du Pb présents dans les sédiments proviennent des eaux de ruissellement. Une autre étude réalisée sur la rivière de Harbor (New Jersey - Etats-Unis) a mis en évidence que l'eau de ruissellement apporte 58, 39 et 30% de la concentration totale en Cu, Ni et Pb dans les sédiments de cette rivière.

[Miguel et al. \(2005\)](#) ont conduit une étude le long de la rivière Manzanares (Espagne), qui reçoit des effluents de stations d'épuration et des rejets directs d'eaux de ruissellement. Ils ont observé une augmentation de la concentration en Cr, Cu, Pb et Zn des sédiments exposés à des rejets chargés en polluants provenant des stations d'épuration.

En France, le suivi des impacts anthropiques sur la qualité des eaux et des sédiments de la Seine est conduit depuis 1930 ([Meybeck et al., 2007](#)). Le dernier rapport publié par [Gasperi et al. \(2009\)](#) sur l'analyse de la qualité de ces effluents entre juillet 2006 et septembre 2007 montre des concentrations en métaux lourds du même ordre de grandeur que celles rapportées par d'autres

études conduites sur des rivières en milieu urbain. Le tableau 1.26 présente les concentrations en métaux dans les sédiments de rivières urbaines.

Sité	Cr	Cu	Fe(%)	Ni	Pb	Zn	
Henares Espagne	97-180	7-270	0,8-3,2	-	11-128	17-1 280	
Seine, France*	43-92	32-250	-	19-41	34-204	176-1 240	
	Amont	-	15,1	-	40,9	120	343
Sowe, UK	Zone urbaine	-	47,9	-	164	411	786
	Aval	-	19	-	103	234	496
Semarang, Indonesia	-	12,3-448	-	-	5,2-2 666	54-1 257	
Danube, Autriche	-	43,5	-	-	54	187	
Tibre, Italie	18-54	13-45,5	4,5-5,2	3,6-34	12,4-43,1	53,4-418	
Pô, Italie	118-233	45-180	-	99-237	39.3-72	127-519	
Sherbourne	-	7,1-270	-	30-843	45,7-957	114-1 586	
Manzanares, Espagne	18-126	11-347	1,9-9,1	5-47	42-371	70-591	

TABLE 1.26 – Concentrations des éléments traces métalliques ($\mu g.g^{-1}$) dans les sédiments de rivières urbaines. (Miguel et al. (2005), Gasperi et al. (2009)*)

Le tableau 1.26 met en exergue l'abondance des métaux lourds dans les sédiments de rivières réceptrices de fortes charges en polluants provenant des bassins versants avec une forte activité anthropique est la suivante : $Zn \gg \gg Pb \cong Cu > Cr > Ni$ et Cd. Cette tendance à l'abondance relative des métaux est en accord avec l'abondance établie pour ces métaux dans les études environnementales menées sur la pollution atmosphérique et dans les eaux de ruissellement en milieu urbain. Comme cela a été montré tout au long de cette recherche bibliographique, le zinc, le cuivre et le plomb sont les éléments métalliques dominants dans les rejets de temps de pluie et ils sont associés aux particules ou matières en suspension.

Les sédiments des rivières proches du point de rejet des eaux de ruissellement semblent avoir de fortes concentrations en HAP en raison de la sédimentation des particules en suspension qui sont les vecteurs des HAP (Walker et al., 1999). Les concentrations en HAP dans les sédiments des rivières urbaines sont assez élevées. Par exemple dans la Seine, les concentrations pour la somme des 16 HAP de la Liste de l'EPA varient entre 2,01 et 17,31 $mg.kg^{-1}$ (Gasperi et al., 2009).

La qualité des cours d'eau vis-à-vis des pesticides s'est vue également affectée par l'introduction de rejets de temps de pluie et d'effluents de stations d'épuration. Etant donné leur vaste utilisation dans les zones urbaines, leur persistance dans l'environnement et leur faible taux d'élimination lors du passage dans les stations d'épuration (cas des eaux usées urbaines), la concentration en pesticides dans les cours d'eau français est assez élevée. De ce fait, un suivi de la contamination des eaux superficielles et souterraines par les pesticides en France est réalisé depuis 1998 par l'IFEN (Institut Français de l'Environnement). Dans son dernier bilan (août 2006) l'IFEN rapporte -après information recueillie en 2004- que des pesticides ont été trouvés

dans 96% des points de mesure des cours d'eau et 61% des points de mesure des nappes souterraines. Les niveaux de contamination évalués par le SEQ-eau en termes de qualité globale pour les eaux superficielles et usage eau potable pour les eaux souterraines sont souvent significatifs : 49% des points de mesure en eaux de surface ont une qualité moyenne à mauvaise, et 27% des eaux souterraines ont une qualité médiocre à mauvaise. Des 607 points de mesures interprétables dans les eaux superficielles, 58 points présentent des concentrations qui peuvent perturber les milieux aquatiques ou ont dépassé les seuils admissibles pour la production d'eau potable sans traitement spécifique des pesticides. Ce même dépassement des seuils est observé pour 10 des 910 points de mesure des eaux souterraines. Les principaux pesticides responsables des déclassements en mauvaise qualité en 2003 et 2004 sont : l'AMPA, le diuron, le glyphosate, l'isoproturon et l'aminotriazole. Pour les eaux souterraines il s'agit du glyphosate, de l'atrazine et du chlortoluron. La gamme des concentrations en diuron, glyphosate et AMPA pour les analyses déclassantes des eaux superficielles et souterraines en 2003 et 2004 est présentée dans le tableau 1.27.

Substance	Eaux superficielles			Eaux souterraines		
	Min	Méd	Max	Min	Méd	Max
Diuron	2,1	3,9	43	-	-	-
Glyphosate	2,0	3,6	165	2,4	3,9	6,8
AMPA	2,1	3,0	48,	-	-	-

TABLE 1.27 – Gamme des concentrations en diuron, glyphosate et AMPA pour les analyses déclassantes des eaux superficielles et souterraines. Selon IFEN., 2006

Dans le cas des rivières urbaines, telle la Seine, le diuron a été de loin le pesticide le plus couramment détecté avec des concentrations qui varient entre $< 0,05$ et $0,99 \mu g.L^{-1}$ pour des échantillons d'eau collectés entre juillet 2006 et novembre 2007, et entre $< 0,02$ et $0,06 mg.kg^{-1}$ pour des sédiments collectés entre avril 2007 et mai 2008. Le pourcentage de détection du diuron va de 60% dans les échantillons d'eau à 94% dans les sédiments (Gasperi et al., 2009).

1.4 Conclusions

La dégradation des milieux aquatiques conséquence du développement conjoint de l'urbanisation et l'industrialisation, a conduit à la mise en place des réglementations visant la réduction des émissions et des rejets des substances polluantes au milieu naturel. Les rejets de temps de pluie issus des réseaux d'assainissement séparatifs ou unitaires sont considérés parmi les principales sources de pollution des milieux aquatiques en raison des fortes charges en polluants qu'ils transportent. Cette charge polluante est très variable dans l'espace et dans le temps. Les recherches conduites sur ce sujet considèrent que ces variations sont fortement liées aux caractéristiques du site d'étude telles les conditions de vie des habitants, les habitudes, la nature des surfaces imperméables, les activités développées à l'intérieur du bassin et ces environs, le

trafic automobile et dans le cas des effluents provenant des réseaux unitaires, à la qualité des eaux usées urbaines ainsi qu'aux sédiments remis en suspension à l'intérieur des collecteurs. Les substances polluantes transportées par les rejets de temps de pluie se trouvent majoritairement dans les matières en suspension. Les sédiments des milieux aquatiques deviennent donc le lieu de stockage des polluants. Afin de réduire la charge polluante introduite au cours d'eau par les rejets de temps de pluie, des techniques visant la rétention des matières en suspension sont de plus en plus conçues.

Les eaux usées urbaines se caractérisent par de fortes concentrations en matières organiques phosphore et azote en raison des apports des matières fécales et des détergents. La présence d'éléments métalliques et de HAP est également observée. Pour les éléments métalliques leur présence est liée à la qualité de l'eau potable, à la corrosion des canalisations et tuyaux, à l'usage de produits d'entretien, aux aliments et dans une moindre mesure aux apports des matières fécales. Les apports en HAP proviennent notamment des effluents domestiques. Les graisses animales et les huiles végétales sont les principales sources. Les effluents transportés par temps de pluie se caractérisent par des concentrations élevées en matières en suspension et en micropolluants tels que Zn, Cu, Pb, HAP et pesticides. Les principales sources de ces substances sont les retombées atmosphériques, le lessivage des surfaces imperméables, le trafic automobile et les pratiques de désherbage.

Chapitre 2

Méthodologie

2.1 Description des sites expérimentaux

Pour satisfaire les objectifs définis pour cette thèse, un ruisseau (Ruisseau des Gohards) et deux bassins versants drainés par des réseaux séparatifs classiques (Pin Sec et Gohards) avec des caractéristiques spatiales et d'occupation des sols différentes ont été retenus. Ces deux bassins versants font partie d'un grand bassin versant appelé « Grands Gohards », localisé à l'est de la ville de Nantes, entre la Loire et l'Erdre (figure 2.1). L'exutoire des eaux pluviales générées à l'intérieur du bassin des Grands Gohards est le ruisseau des Gohards. Les bassins versants du Pin Sec et des Gohards font partie du Secteur Atelier Pluridisciplinaire (SAP) mis en place par l'Institut de Recherche en Sciences et Techniques de la Ville (IRSTV) dans le cadre d'un projet de recherche fédératif ayant pour objectif d'étudier les interactions entre le milieu urbain et son environnement. Les limites des bassins versants ont été déterminées par les offices d'assainissement et d'urbanisme de Nantes Métropole à partir de la vérification des données de branchement des canalisations, des pentes, du sens d'écoulement des chaussées et des plans du cadastre.

2.1.1 Bassin versant du Pin Sec

Le bassin versant du Pin Sec a une surface totale de 31 ha. Il est majoritairement résidentiel avec 2 500 habitants (données calculées à partir de la quantité totale d'eau potable consommée dans le bassin, soit $100.180 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$, et de la consommation moyenne d'eau potable par habitant, soit $40 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$). Le bassin du Pin Sec draine les eaux pluviales et les eaux usées du quartier du Pin Sec à Nantes. Le réseau d'assainissement des eaux usées a une longueur de 7,3 km et un diamètre à l'exutoire de 600 mm. La partie du réseau qui collecte les eaux de ruissellement est visitable seulement à l'exutoire où son diamètre est de 1 200 mm. La longueur totale du réseau est de 4,0 km. La surface imperméable du bassin déterminée à partir de l'information cadastrale est de 15 ha avec un coefficient d'imperméabilisation de 0,49. La pente moyenne de ce bassin est de 1,1%. Les exutoires des eaux usées et des eaux de ruissellement sont situés au niveau de la rue Urbain le Verrie et de la rue Colines respectivement (figure 2.2(a)).

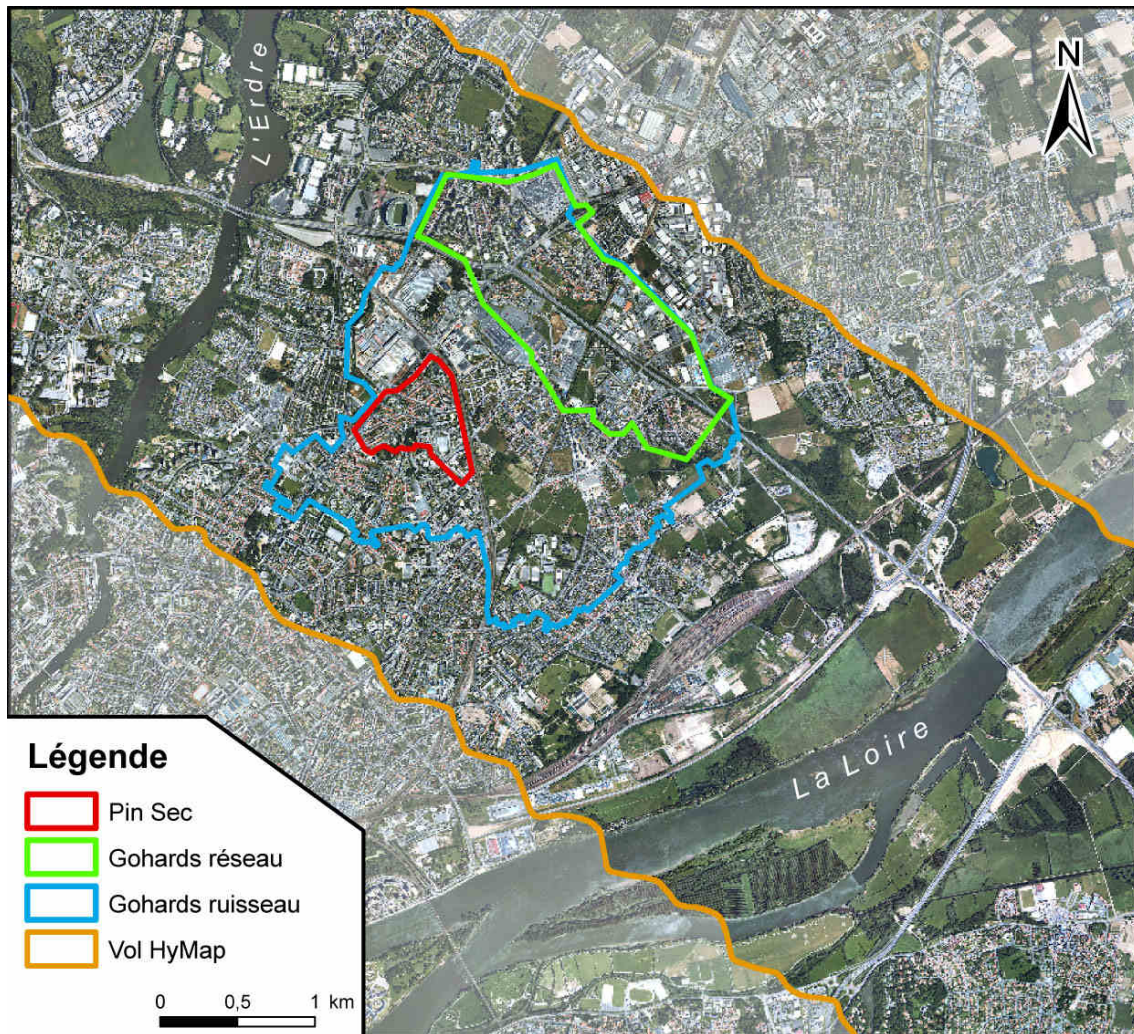
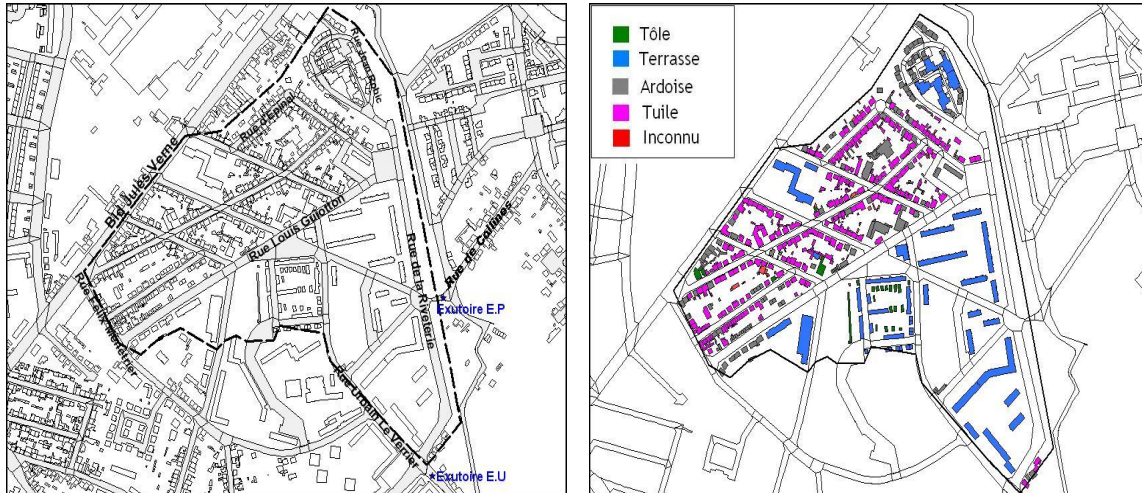


FIGURE 2.1 – Localisation des sites d'étude (Nantes, France)

L'occupation du sol est principalement de type résidentiel avec habitats collectifs et maisons individuelles. Des petites zones de commerce (restauration et garages) se situent sur le boulevard Jules Verne. Un centre socioculturel, une salle municipale et des zones de récréation intègrent également le bassin versant. Une ligne de tramway traverse le côté sud du bassin versant.

Caractérisation et distribution des surfaces urbaines

Deux types de surfaces sont présentes en milieu urbain, les surfaces perméables et les surfaces imperméables. Dans le bassin versant du Pin Sec 51% de la surface totale est de type perméable. Elle est constituée principalement d'espaces verts comme les jardins privés, squares et parcs publics. Les toitures, trottoirs, chaussées et zones de parking représentent l'essentiel des surfaces imperméables du bassin versant, ce qui correspond à 49% de la surface totale.



(a) Avenues principales du bassin et localisation des exutoires

(b) Distribution spatiale des toitures

FIGURE 2.2 – Localisation des exutoire et distribution des surfaces imperméables

Les toitures représentent 18 % de la surface totale du bassin versant. Quatre types de toitures (ardoise, tuile, toit terrasse et tôle galvanisée) ont été identifiés à partir de photos aériennes, plans de cadastre intégrés dans le logiciel Mapinfo (système géographique) et visites sur le terrain. L'ardoise et la tuile sont les matériaux les plus répandus sur les toitures des maisons individuelles avec des surfaces respectivement de 22,3 et 37,2 % par rapport à la surface totale des toitures. On rencontre plutôt les toits terrasses sur les immeubles et ils correspondent dans ce bassin versant à 35,6 % de la surface totale des toitures. La tôle galvanisée est la moins répandue avec 1,7% de la surface totale. Les 3,3% restant correspondent aux tôles en zinc, plastique ou aux petites surfaces d'environ 7 et 20 m^2 qui n'ont pas été identifiés en raison de la difficulté d'accès aux zones privées. La figure 2.2(b) présente la répartition spatiale des toitures à l'intérieur du bassin versant du Pin Sec.

La voirie représente 23% de la surface totale du bassin. A partir de visites de terrain et d'informations données par Nantes Métropole, nous avons constaté que toutes les avenues ont des places de parkings latérales et que le trafic automobile est faible, avec une densité de trafic moyen de 1 200 $véh.j^{-1}$ à l'exception du boulevard Jules Verne pour lequel la densité du trafic a été estimée en moyenne à 9 400 $véh.j^{-1}$. Le tableau 2.1 présente la répartition des différentes surfaces identifiées et leur pourcentage par rapport à la surface totale du bassin (S.T.B.V).

2.1.2 Bassin versant des Gohards

La surface totale du bassin versant des Gohards est de 178 ha. Il a une forme allongée de 2,5 km de long et 0,9 km de large. La surface imperméable du bassin est de 48,4 ha, le coefficient d'imperméabilisation déduit à partir d'une estimation cadastrale est de 38% et la pente moyenne est estimée à 1,1% (Rodriguez, 1999). L'occupation du bassin des Gohards est assez

Type de surface		Surface (ha)	% ST.BV
Espaces verts		15,9	51
Toitures	Ardoises	1,3	4,0
	Tuiles	2,1	6,7
	Terrasse	2,0	6,4
	Tôle galvanisée	0,1	0,3
	Autres	0,2	0,6
Voiries	Chaussées	6,7	21,3
	Trottoirs et parkings	3,1	9,9

TABLE 2.1 – Répartition des surfaces sur le bassin versant du Pin Sec

variée. D'une part, il est compris entre deux axes routiers (les routes de Paris et de Ste. Luce) de densité de trafic moyenne de 9 300 véh.j^{-1} . D'autre part, il est découpé par le boulevard périphérique qui a un trafic élevé (44 200 véh.j^{-1}). Les voies ferroviaires SNCF et le tramway sectionnent également cette zone. De nombreuses activités commerciales sont présentes le long de la voie du tramway. Les habitations sont principalement des maisons individuelles anciennes et sont localisées le long des deux axes routiers principaux. Les réseaux d'assainissement des eaux usées et des eaux pluviales sur ce bassin ne sont pas superposables, c'est à dire qu'ils n'intègrent pas le même bassin. Dans le cadre de ce travail, ce bassin versant fera l'objet d'un suivi de la pollution uniquement pour les eaux de ruissellement à l'exutoire du réseau des eaux pluviales. Le réseau d'assainissement des eaux pluviales a une longueur totale de 14,3 km avec une diamètre à l'exutoire de 1 600 mm. [Rodriguez \(1999\)](#) à déterminé un coefficient d'écolement moyen de 0,31 lors de son étude hydrologique entre 1998 et 1999.

Caractérisation et distribution des surfaces urbaines

La surface perméable du bassin versant des Gohards est de 62,1%, cette surface est constituée principalement d'espaces verts comme les jardins privés, parcs publics et parcelles maraîchères. La surface imperméable correspond à 38,8% de la surface totale du bassin, elle est composée principalement de toitures, avenues, trottoirs et grandes zones de parking notamment du côté des zones commerciales. Ainsi, comme sur le bassin versant du Pin Sec, les différents types de toitures dans le bassin versant des Gohards ont été identifiés à partir de photos aériennes, plans de cadastre et visites de terrain. Parmi les toitures identifiées (figure 2.3.b), les toits terrasses et les tôles en zinc sont les plus représentatifs de la zone avec 6,5 et 3,3% par rapport à la surface totale du bassin. Ces toitures se trouvent principalement sur les immeubles des zones commerciales.

En ce qui concerne la surface totale de la voirie (42,6 ha), les parking et trottoirs représentent 7,9% de la surface totale du bassin et les chaussées et grandes avenues 16,6%. La répartition des différentes surfaces à l'intérieur du bassin des Gohards est présentée dans le tableau 2.2.

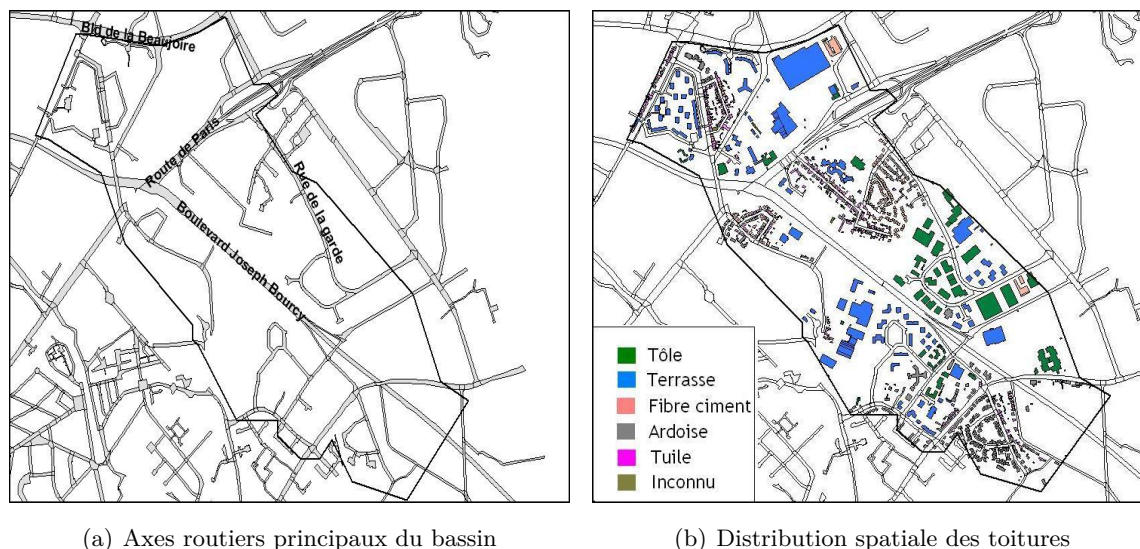


FIGURE 2.3 – Surfaces imperméables du bassin versant des Gohards

Type de surface		Surface (ha)	% ST.BV
Espaces verts		106,3	62,1
Toitures	Ardoises	4,2	2,4
	Tuiles	2,0	1,2
	Terrasse	11,2	6,5
	Tôle	5,7	3,3
	Fibro-ciment	1,8	1,0
	Autres	0,2	0,1
Voiries	Chaussées	28,8	16,6
	Trottoirs et parkings	13,8	7,9

TABLE 2.2 – Répartition des surfaces sur le bassin versant des Gohards

2.1.3 Ruisseau des Gohards

Le ruisseau des Gohards est un affluent de l'Aubinière qui se déverse ensuite dans la Loire. Le ruisseau des Gohards comporte une partie canalisée (3 à 4 km) et une autre à ciel ouvert (1,5 km). Cet affluent est l'exutoire des réseaux d'eaux pluviales générées par un bassin versant de 458 ha appelé « Grands Gohards » qui regroupe les bassins versants du Pin Sec et des Gohards (figure 2.1). Le bassin versant des « Grands Gohards » a une longueur dans l'axe Nord-Sud de 3 km et une largeur de 2,5 km. Le réseau des eaux pluviales fait 34,5 km de long et le plus long chemin hydraulique mesure 3 525 m. La pente moyenne est de 0,69%. A l'intérieur de ce bassin, se réalise actuellement dans le cadre d'un projet de développement urbain un modèle d'éco-quartier sur une surface de 35 ha. Le coefficient d'imperméabilisation des Grands Gohards est estimé à 0,34.

Lors de ce travail nous nous sommes intéressés uniquement à l'étude de la qualité de l'eau et des sédiments du ruisseau à ciel ouvert. Étant donné que le ruisseau des Gohards est un exutoire



FIGURE 2.4 – Points d'arrivée des eaux de ruissellement au ruisseau des Gohards



FIGURE 2.5 – Photographies du ruisseau des Gohards. Amont du ruisseau : partie à ciel ouvert (à gauche). Exutoire des eaux de ruissellement B.V des Gohards (à droite)

des eaux pluviales, l'amont du tronçon à ciel ouvert débute par la sortie de deux collecteurs des eaux de ruissellement, l'un circulaire de diamètre 1 600 mm, et l'autre rectangulaire de dimensions 200 mm par 300 mm (figure 2.5(a)). Le ruisseau reçoit également des eaux de ruissellement du bassin versant des Gohards (figure 2.5(b)) et des axes routiers (Boulevard Joseph Bourcy et Chemins de Chaupières) respectivement à environ 430 et 700 m de l'amont. La figure 2.4

présente la localisation de chaque point de prélèvements.

2.2 Instrumentation des sites

L'instrumentation du bassin versant du Pin Sec a débuté en janvier 2006 dans le cadre du projet fédératif SAP de l'IRSTV par la mise en place d'un pluviomètre, de deux débitmètres et de deux préleveurs installés à l'exutoire de chaque réseau (eaux pluviales et eaux usées), de deux mâts météo et de 11 piézomètres. Dans le cadre de cette étude, un collecteur d'eaux de pluie et l'instrumentation d'une chaussée et de 4 toitures ont complété l'instrumentation du bassin entre 2007 et 2008.

Des études en hydrologie urbaine ont été réalisées sur le bassin des Gohards depuis l'année 1998 à la division Eau et Environnement du LCPC. Un débitmètre (placé à l'exutoire du réseau des eaux pluviales) et deux pluviomètres sont installés en permanence sur le site et sont gérés depuis 1998 par les agents du LCPC. Cette instrumentation a été retenue pour notre étude. La mise en place d'un préleveur à l'exutoire des eaux pluviales a été réalisée au début de l'année 2007.

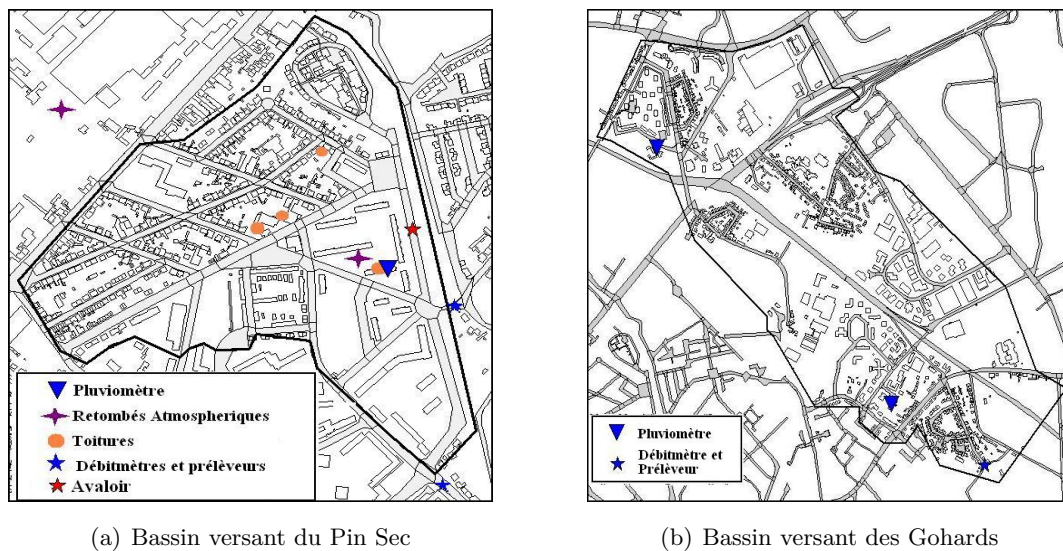


FIGURE 2.6 – Instrumentation des bassins versants

2.2.1 Mesures de pluie

Les mesures de pluie sont faites à l'aide de trois pluviomètres à augets d'une capacité de 20 cm^3 et avec une surface de collecte de 1000 cm^2 , soit une résolution de $0,2 \text{ mm}$ par basculement. La localisation des pluviomètres sur les deux bassins versants est la suivante : un pluviomètre placé à l'intérieur du bassin du Pin Sec sur le toit terrasse d'un bâtiment de 4

étages situé au nord-est de l'exutoire des eaux pluviales, deux pluviomètres placés dans le bassin des Gohards, un situé au nord-est du bassin sur le toit d'une bibliothèque municipale et un autre près de l'exutoire des eaux pluviales placé sur le toit de la cantine municipale (figure 2.6). Les pluviomètres sont reliés à une centrale d'acquisition qui enregistre le nombre de basculements des augets au pas de temps d'une minute. L'eau de pluie est recueillie dans un bidon, ce qui permet le contrôle du bon fonctionnement du pluviomètre lors de la récupération des données sur le terrain. Les données obtenues pour les trois pluviomètres sont comparées entre elles ce qui permet ensuite la validation des données. La gestion des données de pluie est faite à partir de l'introduction des données validées dans la base de donnée HYDRON.

Notion d'événement pluvial

D'une façon générale, l'identification d'un événement pluvial est très subjective et fonction de la nature des données et des objectifs de l'étude. Nos objectifs étant d'analyser la pollution transportée par les eaux de ruissellement dans différents environnements et de réaliser un bilan de pollution, pour la réalisation des campagnes de prélèvement des eaux de ruissellement nous définissons un événement pluvial comme tout événement qui produit un écoulement significatif à l'exutoire des bassins versants étudiés. L'écoulement est considéré significatif dès qu'une augmentation de la hauteur d'eau dans les collecteurs est observée et que le volume total écoulé est suffisant pour qu'au moins un prélèvement d'échantillon soit fait. C'est ainsi, que dans le cadre de ce travail nous avons considéré comme hauteur minimale d'eau précipitée (H_{min}) 0,8 mm et comme temps de séparation entre deux pluies 45 minutes. Dans le cas de collecte de pluies successives, les caractéristiques de la pluie ont été définies à partir de :

- La somme des hauteurs d'eau pour chaque pluie,
- la somme des durées de chaque pluie,
- l'intensité maximale mesurée au cours des pluies,
- la durée de temps sec précédant la première pluie.

2.2.2 Mesures de débit

Les mesures de débit à l'exutoire des réseaux d'assainissement des eaux pluviales et des eaux usées sont réalisées au moyen d'un débitmètre placé en permanence à l'intérieur de chacun des collecteurs. Les débitmètres installés sont : ISCO 4250 (à l'exutoire du réseau d'eaux usées B.V Pin Sec), SIGMA 950 (exutoire du réseau d'eaux pluviales B.V Pin Sec) et ISCO 4150 (à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales B.V des Gohards). Les mesures de vitesse d'écoulement et de hauteur d'eau sont faites par une sonde qui combine deux capteurs, soit capteurs de pression et de vitesse (cas de débitmètres ISCO 4250), soit capteurs d'ultrasons et de vitesse (cas de ISCO 4150). La vitesse d'écoulement d'eau est mesurée par effet Doppler et la hauteur, soit par pression hydrostatique, soit par temps de transit des ultrasons. La centrale d'acquisition calcule automatiquement le débit à partir des données de hauteur et de vitesse en utilisant la relation

suivante :

$$Q = S(H) * \nu \quad (2.1)$$

où Q est le débit en $m^3.s^{-1}$, S la section d'écoulement (m^2), H la hauteur d'écoulement (m) et ν la vitesse moyenne d'écoulement ($m.s^{-1}$).

Les données de débit dans tous les points de mesure sont acquises au pas de temps de deux minutes. Les données sont récupérées par ordinateur et transférées après validation à la base de données. La fiabilité des mesures de débit est assurée par la vérification régulière sur le terrain de la hauteur d'eau et de la vitesse d'écoulement. Lors des vérifications, la vitesse d'écoulement est mesurée à l'aide d'un courantomètre. La gestion des données de débit est faite à partir de l'introduction des données validées dans la base HYDRON pour les données du bassin versant des Gohards et MINAUTOR pour les données du bassin du Pin Sec.

En raison de la faible hauteur d'eau en temps sec dans le collecteur d'eaux pluviales du bassin du Pin Sec (inférieure à 50 mm en moyenne), des problèmes de détermination de la hauteur et des vitesses d'eau se sont présentés. Pour assurer les mesures de débit en temps sec (débit de base), un déversoir triangulaire en inox de hauteur totale 20 cm, hauteur de lame 10 cm et angle d'ouverture 70° a été installé à l'exutoire du réseau (figure 2.7). La sonde de mesure de hauteur et de vitesse d'eau a été placée à 5 m en amont du déversoir. Après l'installation du déversoir, les vitesses d'écoulement d'eau pour les hauteurs inférieures à 20 cm se sont affaiblies et elles ont été difficiles à mesurer avec précision. Le calcul de débit est donc réalisé en utilisant les données de hauteur d'eau et l'équation de Kindsvater applicable à un déversoir triangulaire (annexe A). Le débit pour les hauteurs d'eau supérieures à la hauteur totale du déversoir sont calculés selon la relation (2.1).

Dans le réseau d'eaux pluviales du bassin des Gohards, la hauteur et la vitesse d'eau en temps sec sont plus importantes que dans le réseau d'eaux pluviales du Pin Sec. Cependant, en certaines occasions, des vitesses et des hauteurs faibles sont mesurées. Pour ces périodes les mesures n'ont pas été validées.

Dans le réseau d'eaux usées du bassin versant de Pin Sec, un turbidimètre a été installé à l'exutoire du réseau. Afin d'assurer les mesures de turbidité (mesures qui ne seront pas prises en compte dans le cadre de cette étude) lors de faibles débits, une bouée pare-battage a été placée en amont du turbidimètre et de la sonde de mesure de hauteur et de vitesse d'eau. La bouée pare-battage agit comme un barrage permettant une augmentation de la vitesse d'eau.



(a) Réseau des eaux pluviales

(b) Instrumentation du déversoir triangulaire

FIGURE 2.7 – Réseau des eaux pluviales du bassin du Pin Sec avant et après l'instrumentation du déversoir



(a) Réseau d'eaux usées

(b) Instrumentation de la pare-battage

FIGURE 2.8 – Réseau d'eaux usées du bassin du Pin Sec avant et après l'instrumentation de la pare-battage

2.2.3 Prélèvements

2.2.3.1 Retombées atmosphériques totales

La collecte des retombées atmosphériques totales (sèches et humides) a été réalisée en collaboration avec Air Pays de la Loire. Deux collecteurs munis d'un entonnoir relié à un bidon de capacité de 10 litres ont été installés dans le secteur d'étude, plus exactement sur le terrain de l'entreprise GOSS « systèmes graphiques de Nantes » localisée à l'ouest du bassin du Pin Sec. Les matériaux des collecteurs ont été sélectionnés en fonction des paramètres à analyser, verre pour l'analyse des micropolluants organiques et polyéthylène pour l'analyse des métaux et des

paramètres globaux. La surface de collecte des entonnoirs en verre et en polyéthylène est de 0,034 et 0,066 m^2 , respectivement.

Parallèlement à la collecte des retombées atmosphérique totales sur Nantes, un collecteur de retombées atmosphériques en verre a été placé à l’Ile d’Yeu au pied du grand phare. Le placement du collecteur dans ce secteur côtier non influencé par la pollution urbaine a eu comme but d’évaluer la contribution de la pollution de fond en terme de ETM.

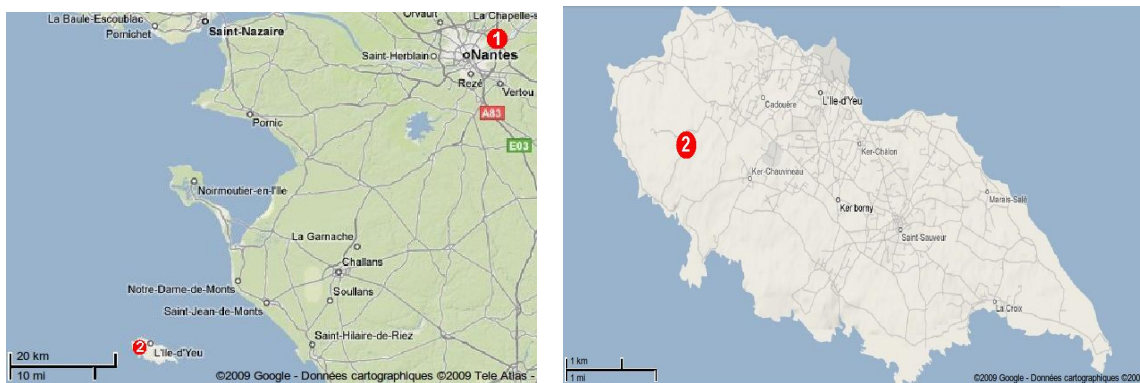


FIGURE 2.9 – Localisation du site de collecte des retombées atmosphériques à l’Ile d’Yeu (2)

La pollution présente dans les retombées atmosphériques totales a été mesurée à partir de la collecte et de l’analyse de 4 échantillons hebdomadaires, regroupés dans un échantillon moyen mensuel. Afin d’estimer l’évolution du flux des micropolluants lors des différentes périodes de mesure, une analyse des conditions météorologiques et de la qualité de l’air a été réalisée. Ainsi, lors des campagnes de collecte des retombées atmosphériques totales sur le site de GOSS, ont été installés un mât météo qui mesure en continu la vitesse et la direction des vents et un camion laboratoire équipé d’analyseurs automatiques de la concentration en monoxyde de carbone, en monoxyde d’azote, en dioxyde d’azote et en ozone. Les particules inférieures à 10 μm (PM 10) ont été récupérées également avec un Filter Dynamics Measurement System, Model 8500 en filtrant une masse d’air collectée à un débit de 2 litres par minute. Les particules inférieures à 10 μm sont piégées sur un filtre en borosilicate de diamètre effectif 13 mm. Par différence avec le poids du filtre, on estime la quantité de PM10 présentes par mètre cube d’air ($\mu g.m^3$).

Les données météorologiques sont collectées et validées par le laboratoire de Mécanique des fluides de l’Ecole Centrale de Nantes. Les mesures et la validation des données de qualité de l’air sont réalisées par Air Pays de la Loire.

2.2.3.2 Eaux de ruissellement de toitures

Quatre toitures de matériaux différents et représentatifs du bassin versant ont été instrumentées. Les matériaux de toits sélectionnés sont bitume, tuile, tôle en zinc et ardoise. Le toit

en bitume est situé dans un immeuble de 4 étages construit en 1959 et localisé rue Dunant. La surface totale de collecte est de 194 m^2 (figure 2.10(a)). Le toit en tuile a été instrumenté dans une maison construite en 1961 et situé rue Than. La partie instrumentée de ce toit a une surface totale de 39 m^2 et est constituée d'une fenêtre de type Vélux (figure 2.10(b)). Les eaux de ruissellement des toits en bitume et en tuile, sont recueillies par une canalisation et une gouttière en PVC.



(a) Toit terrasse en bitume



(b) Toiture en tuile

FIGURE 2.10 – Toitures en bitume et en tuile instrumentées dans le bassin versant du Pin Sec

Les maisons instrumentées portant un toit en ardoise et un autre en tôle de zinc sont localisées rue de Toul. La surface totale instrumentée est de 66 et 34 m^2 , respectivement (figure 2.11). Les deux toits ont des gouttières en zinc, ce type de gouttières est très utilisé dans la région et il est connu sous le nom de « dalles nantaises ». Les descentes des toits sont des gouttières galvanisées. L'âge de ces deux toitures est estimé à 48 ans.

La collecte de l'eau de ruissellement des toitures est réalisée au niveau de la gouttière. L'eau est collectée dans des bidons en polyéthylène de capacité 120 litres. Une sonde de pression a été introduite dans chaque bidon afin de mesurer la hauteur de remplissage du bidon et pouvoir ainsi déterminer la fraction de pluie collectée. La mesure de hauteur est réalisée au pas de temps de la minute avec une précision de 1 mm. Chaque sonde est reliée à une centrale d'acquisition. Les données sont récupérées par ordinateur et traitées au laboratoire. Le volume total d'eau ruissellée sur chacune des toitures est déterminé à partir de la hauteur d'eau précipitée et en prenant en compte un coefficient de ruissellement théorique de 0,9 (Gromaire-Mertz, 1998)



(a) Toit en ardoise

(b) Toiture en tôle de zinc

FIGURE 2.11 – Toitures en ardoise et en tôle instrumentées dans le bassin versant du Pin Sec

2.2.3.3 Eaux de ruissellement de chaussée

La rue de la Riveterie a été instrumentée en 2008 de façon à recueillir les eaux de ruissellement s'écoulant sur la chaussée du côté ouest de la ligne du tramway. La surface de collecte estimée est de 690 m^2 , soit un linéaire de route de 115 m et une pente moyenne de 0,9%. L'eau de ruissellement de cette partie de la chaussée arrive à un avaloir de 1,1 m de long, 0,30 m de large et 0,22 m de profondeur. L'avaloir est instrumenté avec une sonde de pression et un déversoir triangulaire à mince paroi. Le déversoir triangulaire a été fabriqué en inox, les dimensions sont : hauteur de 250 mm et angle d'ouverture de 75° .

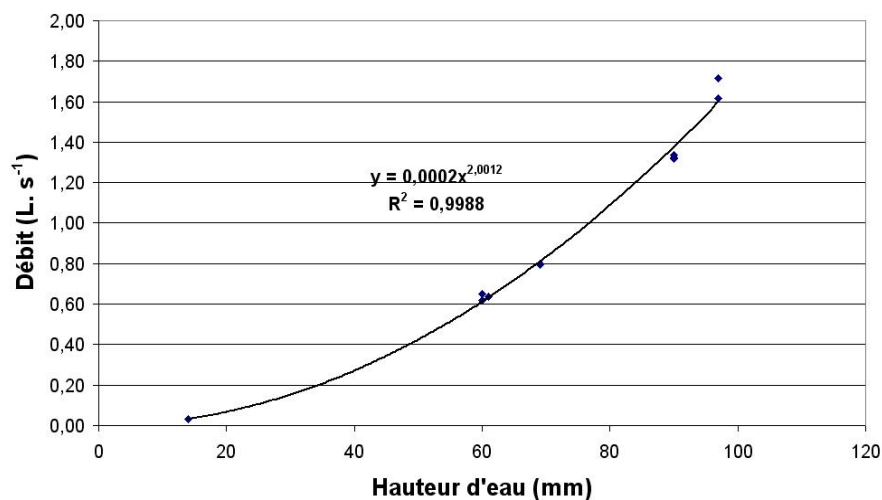


FIGURE 2.12 – Courbe d'étalonnage

La sonde de pression permet la mesure de la hauteur d'eau au pas de temps de la minute

avec une précision de 1 mm. La sonde est reliée à une centrale d'acquisition de données. Les données de hauteur sont acquises par ordinateur et transformées en débit à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée sur place en mesurant la hauteur d'eau en fonction du débit (graphique 2.12). Afin d'assurer la précision des données, chaque mesure de hauteur et de débit a été réalisée trois fois.

Les prélèvements d'eau de ruissellement de chaussées ont été réalisés manuellement à pas de temps constant (15 minutes). Les échantillons ont été collectés dans des flacons en polyéthylène de capacité de 1 litre. Un échantillon moyen par événement a été constitué au laboratoire à partir des données de débit.



FIGURE 2.13 – Instrumentation d'un des avaloirs collecteurs des eaux de ruissellement de la rue de la Riveterie

2.2.3.4 A l'exutoire des réseaux d'assainissement

Les prélèvements aux exutoires des réseaux ont été effectués avec des préleveurs automatiques non réfrigérés, munis de 24 flacons en polyéthylène de capacité de 1 litre. Afin d'assurer la représentativité des échantillons, tous les prélèvements ont été réalisés suivant les consignes d'installation des préleveurs automatiques données par [Bertrand-Krajeswski et al. \(2000\)](#) et le guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires selon la norme [ISO:5667-10 \(1992\)](#). Ainsi les préleveurs installés sont alimentés par batteries et dotés d'une pompe à vide ou péristaltique. La vitesse de prélèvement est de $0,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, le diamètre intérieur de tuyau est de 9 mm, la distance de prélèvement de 3,6 ; 3,5 et 2,5 m pour le réseau d'eaux usées Pin Sec, d'eaux pluviales Gohards et Pin Sec, respectivement. Le tuyau de prélèvement est situé au tiers de la colonne d'eau. L'échantillonnage a été réalisé en fonction du débit ou à pas de temps constant.

A l'exutoire du réseau d'eaux pluviales des deux bassins versants, les prélèvements ont été placés en permanence, par contre à l'exutoire du réseau d'eaux usées du bassin du Pin Sec le prélèvement a été placé la veille de la campagne d'échantillonnage. Les modèles de prélèvements utilisés dans cette étude sont ISCO ou SIGMA, placés dans chaque exutoire selon le modèle du débitmètre correspondant.

Consignes de prélèvement

Exutoire des eaux pluviales

Les consignes de début et fin de prélèvement aux exutoires des eaux pluviales ont été déterminées à partir d'un seuil de hauteur d'eau. Le seuil de hauteur a été défini en fonction du niveau d'eau écoulée dans chaque collecteur en période de temps sec. Ainsi, nous avons fixé une hauteur de déclenchement pour le bassin du Pin Sec qui a varié entre 18 et 22 cm. Pour le bassin des Gohards le seuil de hauteur a varié entre 12 et 16 cm. Après déclenchement, les prélèvements ont été effectués proportionnellement au volume d'eau écoulée. Un échantillon de 800 mL a été prélevé après 50 et 250 m^3 d'eau écoulée dans le collecteur du bassin du Pin Sec et des Gohards respectivement. Ce volume a été déterminé en utilisant la relation 2.2 dans laquelle nous avons considéré comme hauteur de pluie minimale (H) 0,5 mm (la plus petite pluie qui génère une augmentation de hauteur d'eau à l'exutoire des bassins), le coefficient de ruissellement moyen (C_{ruiss}) de 0,28 pour le bassin versant du Pin Sec (déterminé à partir des données de pluie et volume d'eau écoulé pendant 2006) 0,3 pour le bassin des Gohards et la surface du bassin versant (S_{bv}). Les valeurs des différents critères ont été définies volontairement afin de pouvoir collecter et analyser la majeure partie de l'eau de ruissellement arrivant aux exutoires des bassins versants.

$$V = S_{bv} * C_{ruiss} * H \quad (2.2)$$

Par temps sec, nous avons effectué six prélèvements ponctuels dans le collecteur du bassin versant du Pin Sec et quatre dans le collecteur du bassin versant des Gohards. Les prélèvements d'eau ont été réalisés à l'aide de bidons de capacité de 2,5 L en polyéthylène (pour l'analyse des paramètres globaux et métaux) et de 1 L en verre (pour analyses des micropolluants organiques). Lors de chaque campagne de prélèvement 4,5 L d'eau ont été collectés.

Exutoire des eaux usées

Pour les campagnes d'échantillonnage menées en temps sec, les prélèvements ont été réalisés à pas de temps constant pendant 24 heures. Un échantillon moyen horaire a été constitué à partir de six prélèvements de 120 mL d'eau prélevés au pas de temps de 10 minutes. Pour l'analyse, un échantillon moyen journalier a été constitué au laboratoire à partir des données de débit. Le volume d'eau prélevé dans chaque flacon a été proportionnel au volume d'eau écoulé dans le collecteur entre chaque échantillon horaire et le volume maximal d'eau passée pendant la journée.

Par temps de pluie, les échantillons d'eau usée à l'exutoire du réseau ont été collectés proportionnellement au débit. Les consignes de déclenchement ont été déterminées à partir du débit maximal écoulé dans le réseau lors des journées de temps sec précédant la campagne. Au cours de cette étude, le débit maximal défini pour le déclenchement du préleveur a varié entre 30 et 40 m^3 . Après déclenchement un échantillon est collecté chaque 30 m^3 d'eau écoulée dans le réseau.

2.2.3.5 Ruisseau des Gohards

L'étude de la qualité de l'eau et des sédiments du ruisseau des Gohards a été réalisée uniquement sur le tronçon à ciel ouvert. Les campagnes d'échantillonnages en temps sec et en temps de pluie ont été effectuées entre septembre 2007 et septembre 2008. Pour les campagnes menées en temps sec, six points de mesure ont été choisis :

- i). Amont du ruisseau, partie à ciel ouvert.
- ii). Amont du point d'arrivée des eaux de ruissellement du B.V des Gohards.
- iii). Aval du point d'arrivée des eaux de ruissellement du B.V des Gohards.
- iv). Au niveau de la rue des Chaupières.
- v). Amont du périphérique (Bld Joseph Bourcy)
- vi). Aval du périphérique (Bld Joseph Bourcy)

La figure 2.14 présente la localisation de chaque point de prélèvement. Les distances par rapport au point de sortie du ruisseau sont de 13, 337, 470, 650, 732, 964 m.

Par temps de pluie, deux campagnes de prélèvement d'eau ont été réalisées. 4,5 litres d'eau ont été collectés manuellement en amont du point d'arrivée des eaux de ruissellement du bassin des Gohards, ainsi qu'en amont et en aval du périphérique.

Les prélèvements d'eau pour les campagnes conduites en temps sec et en temps de pluie ont été faits dans des bidons de capacité de 2,5 L en polyéthylène (pour l'analyse des paramètres globaux et métaux) et de 1 L en verre (pour analyses des micropolluants organiques). Les sédiments ont été recueillis à l'aide d'une pelle en inox et stockés dans des bocaux en verre et des sacs en polyéthylène.

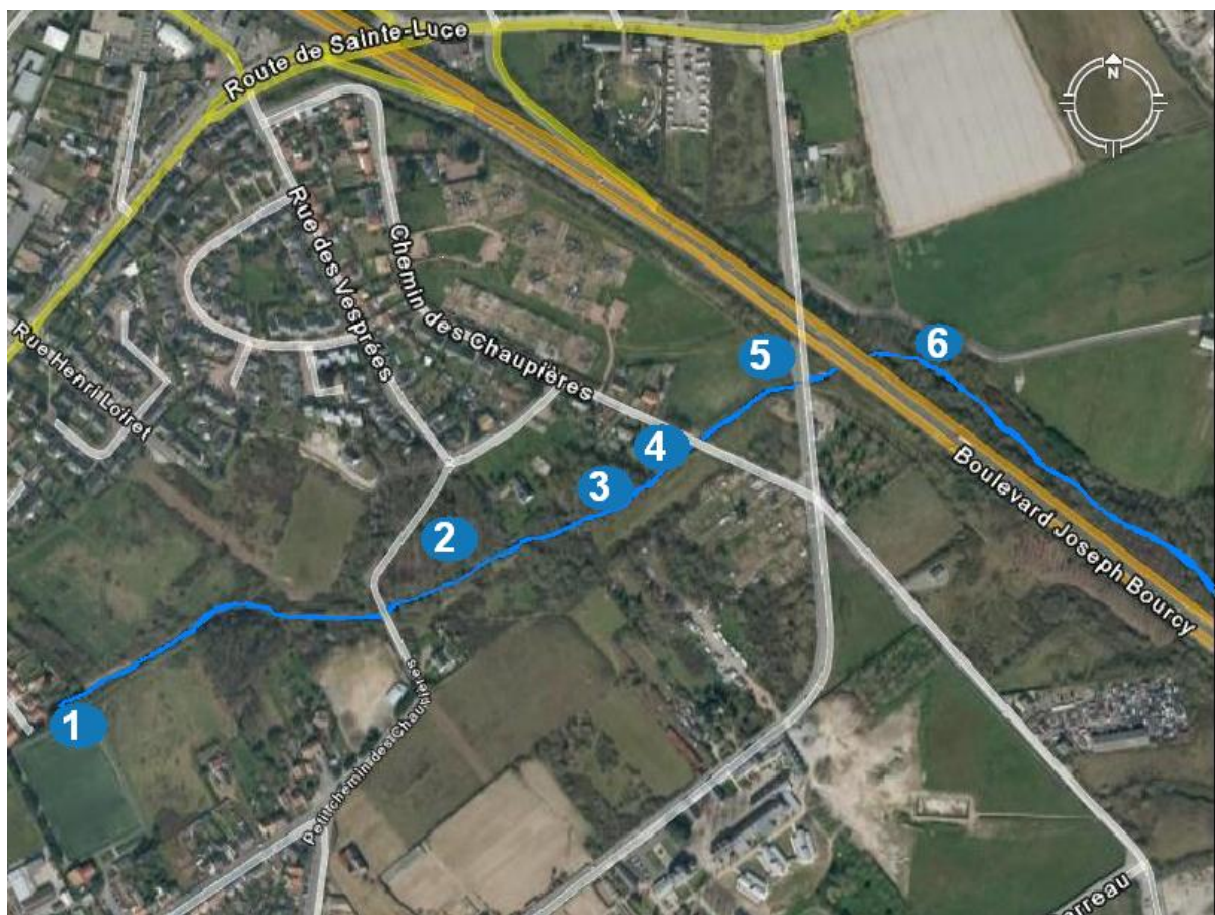


FIGURE 2.14 – Points de prélèvement en temps sec des eaux et sédiments du ruisseau des Gohards

Récapitulatif des campagnes d'acquisition des données

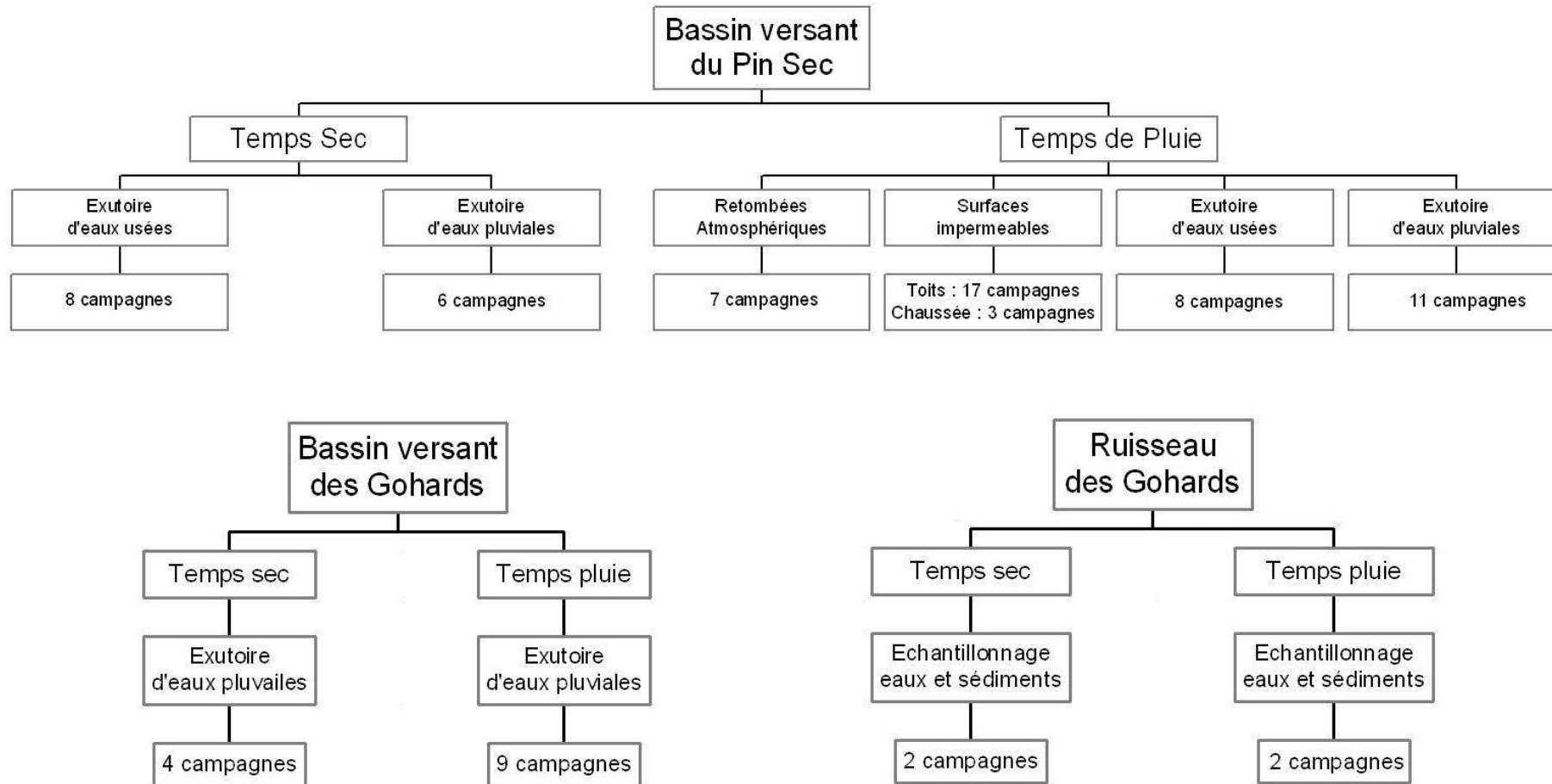


FIGURE 2.15 – Campagnes conduites dans les bassins versantes du Pin Sec, des Gohards et dans le ruisseau des Gohards

2.3 Analyses des échantillons

Lors de cette étude, les échantillons d'eau et de sédiments prélevés entre 2007 et 2008 ont été analysés en termes de paramètres globaux, concentrations en éléments traces métalliques tels que Cd, Cu, Cr, Ni, Pb et Zn et micropolluants organiques comme les HAP et les pesticides (diuron, mécoprop, glyphosate et sa molécule de dégradation AMPA). Selon la nature de l'échantillon, différentes analyses ont été réalisées.

Afin de garantir la bonne conservation des échantillons et la qualité des résultats, les analyses des échantillons d'eau comme pH, conductivité, matières en suspension, matières volatiles en suspension, filtration d'eau brute sur membrane Millipore à 0,45 μm et acidification de la fraction dissoute pour analyses des métaux, sont réalisées le jour même de réception des échantillons au laboratoire de chimie de la division Eau et Environnement du LCPC. Les échantillons destinés à l'analyse de NTK, phosphore total, DBO_5 , DCO et HAP ont été soustraits immédiatement au laboratoire IDAC « Institut Départemental d'Analyse et de Conseil » à Nantes et pour les pesticides au laboratoire IANESCO-CHIMIE à Poitiers. Les échantillons de sédiments, sont tamisés et analysés en termes de matière volatile totale, teneur en eau et pH dans un délai de temps court (2 à 3 jours). Après lyophilisation, les échantillons sont conservés au réfrigérateur à 4°C pour l'analyse des métaux ou envoyés à l'IDAC pour le dosage des HAP.

Par ailleurs, pour ne pas introduire de contamination au cours des analyses, toute la verrerie utilisée lors de la manipulation est rincée préalablement avec une solution d'acide nitrique (HNO_3) à 10% (préparée à partir d'acide nitrique à 35% pour analyse) et ensuite rincée à l'eau ultrapure trois fois. De plus, tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique reconnue Merck, Suprapur ou Pro Analysis.

La fiabilité des résultats obtenus est contrôlée à partir d'un système de qualité mis en place au sein du laboratoire de chimie du LCPC depuis l'année 2003 (ISO 9001). Ainsi, le contrôle de l'essai est suivi à partir de l'analyse d'un échantillon de contrôle qualité interne (CQI) certifié et de concentration connue. Le CQI est inséré dans la série de dosage et donc analysé en même temps et dans les mêmes conditions que la série d'échantillons.

2.3.1 Analyses des eaux

Les analyses effectuées sur les eaux échantillonnées et filtrées à 2 mm sont les suivantes :

- Détermination du pH
- Conductivité
- Matières en suspension (M.E.S)
- Carbone organique total (C.O.T)
- Carbone organique dissous (C.O.D)

- Phosphore total
- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)
- Pesticides (diuron, mécoprop, glyphosate et AMPA)

Les éléments traces métalliques sont analysés sous forme dissoute et particulaire à partir de la filtration de l'eau brute (tamisée à 2 mm) sur une membrane Millipore de 0,45 μm .

Pour les eaux usées, nous avons effectué des analyses complémentaires telles que les matières volatiles en suspension (M.V.S), la demande chimique en oxygène (D.C.O), la demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO_5) et l'azote trivalent par la méthode d'azote Kjeldahl (N.T.K).

Les différents analyses réalisées sur les échantillons d'eau sont détaillées ci dessous :

La détermination du pH est effectuée à l'aide d'une pH-mètre TIM 900 Titralab, selon la norme NFT 90-008. Le pH-mètre est étalonné quotidiennement avec des solutions étalon de pH 4, 7 et 9. La mesure s'effectue sous agitation, la lecture se fait après stabilisation.

La mesure de **conductivité** est réalisée suivant la norme NF EN 27888 avec un conductimètre CDM210 Meterlab. La sonde est étalonnée à l'aide d'une solution de KCl à 10^{-2} mole dont la conductivité est de 1413 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ à 25°C. La conductivité d'un liquide dépend largement de la température. De façon à effectuer des comparaisons, il est essentiel que les mesures soient corrigées à une température de référence de 25°C, même si la température de l'échantillon diffère légèrement de cette température. Une correction de chaque mesure est donc apportée en fonction de la température grâce à des abaques. La lecture se fait après stabilisation.

Les **Matières En Suspension (MES)** sont déterminées par filtration sur filtre en fibre de verre. La limite inférieure de dosage est d'environ 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Avant utilisation, les filtres sont lavés avec environ 150 mL d'eau ultrapure puis séchés à l'étuve à 105°C jusqu'à ce qu'ils atteignent une masse constante. Ils sont pesés à 0,1 mg près après passage au dessiccateur. Les filtres sont ensuite placés sur le dispositif de filtration, l'échantillon est homogénéisé puis filtré. La fiole ayant contenu l'échantillon et les parois de l'entonnoir du dispositif de filtration sont bien rincées à l'eau ultrapure. Le filtre est séché pendant au moins deux heures à 105°C et refroidi au dessiccateur puis pesé. Il est remis à l'étuve quelques heures puis à nouveau pesé pour vérifier que la masse est bien constante. Cette détermination a été réalisée en suivant la norme NF EN 872.

La détermination des **Matières Volatiles en Suspension (MVS)** est réalisée en utilisant les filtres ayant servi pour la détermination des MES. Les filtres sont placés dans un four dont la montée en température de 16 à 550 °C s'effectue en une heure puis la calcination à 550°C pendant 2 heures. Cette dernière étape entraîne la disparition de la matière organique et d'une

partie du filtre. La perte de masse engendrée par la calcination du filtre est déterminée par un filtre à blanc lavé à l'eau ultrapure (200 mL).

La Demande Chimique en Oxygène (D.C.O) est dosée par le laboratoire IDAC selon le protocole décrit par la norme NF T90-101. Le dosage est réalisé en introduisant dans l'appareil à reflux (constitué d'un tube de 250 mL et d'un réfrigérant) : 5 mL d'une solution de dichromate de potassium (0,040 M) , des granules régulateurs d'ébullition, 10 mL d'échantillon et 15 mL d'acide sulfurique-sulfate d'argent. L'ébullition à reflux est maintenue pendant 2 h à 155°C. L'excès de dichromate de potassium est titré avec une solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (0,12 M) en présence de 3 gouttes de ferroïne (indicateur). L'interférence des ions chlorure sur la méthode DCO est éliminée par l'addition de sulfate de mercure (II) (0,4g), agent complexant de l'ion chlorure. La limite de quantification est 20 mg.L^{-1} .

Le dosage de la **Demande Biochimique en Oxygène après 5 jours (DBO_5)** est réalisé également par le laboratoire IDAC par la méthode de dilution et ensemencement avec apport d'allyl-thio-urée suivant la norme norme NF EN 1899-1. La limite de quantification est de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

La détermination du **Carbone Organique Total (COT)** et du **Carbone Organique Dissous (COD)** s'effectue selon la NF EN 1484 à l'aide d'un analyseur de carbone O.I.Analytical modèle 1010. Les échantillons sont contenus dans des tubes en verre, préalablement pyrolysés pour éviter tout risque de contamination. Les échantillons destinés au dosage du COD sont préalablement filtrés sur une membrane de pores $0,45 \mu\text{m}$. Les résultats sont exprimés en mg de carbone par litre, la limite de quantification est d'environ 2 mg.L^{-1} .

Le dosage de l'azote à l'état trivalent négatif est réalisé par le laboratoire IDAC par la méthode du type **azote Kjeldahl** en suivant la norme NF EN 25663. La méthode est basée sur une minéralisation avec de l'acide sulfurique en présence de sélénium comme catalyseur. Cette méthode ne permet pas de doser l'azote organique de type azide, azine, azoïque, hydrazone, nitrite, nitrosé, oxime ou semicarbanzone. La limite de quantification est de 1 mg.L^{-1} .

Pour cette étude le dosage des **Eléments Traces Métalliques** a été réalisé dans la phase dissoute et dans la phase particulaire de l'échantillon. La distinction entre les phases dissoute et particulaire n'existe pas de façon absolue, mais il est généralement admis une séparation des deux phases à $0,45 \mu\text{m}$. Les analyses sont réalisées sur 100 mL d'échantillon filtrés à vide sur un filtre en microcellulose de pores $0,45 \mu\text{m}$. Le filtrat est récupéré et acidifié à $\text{pH} < 2$ avec HNO_3 . Il servira à doser les métaux dissous. Le filtre, quant à lui, est attaqué avec 4 mL HNO_3 et chauffé à 105°C pendant deux heures, puis à 140°C pendant trois heures. Un millilitre d'acide nitrique est ajouté à froid puis la solution est filtrée sur un papier filtre de pores de diamètre $40 \mu\text{m}$ et récupérée dans une fiole de 100 mL qui sera complétée au trait de jauge avec de l'eau ultrapure. Cette solution servira à doser les métaux en phase particulaire.

Les dosages des métaux sont effectués en fonction des concentrations dans l'échantillon. Ainsi les techniques analytiques utilisées sont :

- Spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (SSA) pour le dosage du cadmium, du plomb, du nickel, du chrome et du cuivre selon la norme NF EN ISO 15586.
- Spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-OES - Varian 720-ES) selon la norme NF EN ISO 11885.
- Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS - Varian 810/820-MS) (NF EN ISO 17294 (1 et 2)).

Compte tenu de l'appareillage et des conditions expérimentales utilisés au laboratoire, les limites de quantification pour les différents métaux sont indiquées dans le tableau 2.3

Dispositif analytique	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SAA four	0,1	0,5	2	1	2	-
ICP-OES	0,5	2	2	5	5	2
ICP-MS	0,02	0,02	0,02	0,05	0,2	0,3

TABLE 2.3 – Limites de quantification des métaux ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour les différents dispositifs analytiques utilisés

Les **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** suivants : naphthalène (Np), acénaphène (Ace), fluorène (F), phénanthrène (Ph), anthracène (An), fluoranthène (Fl), pyrène (Py), benzo(a)anthracène (B[a]An), chrysène (Chry), benzo(b)fluoranthène (B[b]Fl), benzo(k)fluoranthène (B[k]Fl), benzo(a)pyrène (B[a]Py), indéno(1,2,3-c,d)pyrène (I[1,2,3-cd]Py), benzo(g,h,i)perylène (B[ghi]Pe) et dibenzo(a,h)anthracène (Db[ah]An), sont dosés par le laboratoire IDAC par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide à l'hexane (Norme NF EN ISO 17993 (T90-150)). La limite de quantification des HAP est de $2,0 \text{ ng.L}^{-1}$, excepté pour Np, F, Ph, An où elle est de 10 ng.L^{-1} .

Le dosage du glyphosate, de l'AMPA, du diuron et du mécoprop a été réalisé par le laboratoire IANESCO-CHIMIE. L'analyse du glyphosate et de l'AMPA est réalisée par HPLC avec détection fluorimétrique. Avant analyse, 25 mL de l'échantillon homogénéisé sont dérivés en utilisant le 9-fluorenyl méthyl chloroformate (FMO-Cl) à pH 9. Pour l'analyse du diuron, 250 mL d'échantillon sont extraits par extraction liquide-solide en utilisant une cartouche polymérique (Envichrom P). L'extrait est analysé par HPLC couplée à un spectromètre de masse tandem (GC/MS/MS) sur colonne C18 avec gradient de solvant eau / acétonitrile. Le dosage du mécoprop est réalisé par chromatographie en phase gazeuse couplée au GC/MS/MS sur colonne capillaire apolaire avec gradient de température du four. Pour l'analyse du mécoprop, 500 mL d'échantillon sont hydrolysés puis extraits sur cartouche polymérique (Oasis). L'extrait est dérivé à l'aide du réactif MTBSTFA (N-tert-butyl diméthylsilyl-N-méthyltrifluoroacétamide). Les limites de quantification sont : $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le glyphosate et l'AMPA, $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le diuron et $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le mécoprop.

2.3.2 Analyses des sédiments

Les analyses de sédiments sont effectuées sur les échantillons bruts et tamisés à 2 mm. Les analyses réalisées sont les suivantes :

- Détermination du pH, norme NF EN 12176.
- Analyse granulométrique (tamis et laser) suivant la norme NF X 11-666.
- Détermination de la matière volatile (à 550°C) selon la norme NF EN 12879.
- Détermination de la matière sèche et teneur en eau selon la norme NF EN 12880.
- Lyophilisation suivant la norme NF ISO 11464.
- Mise en solution par attaque acide (HF, HClO₄), norme NF X 31-147.
- Dosage des éléments traces métalliques par S.A.A. au four en graphite, ICP-OES ou ICP-MS selon les procédures indiquées dans les normes NF ISO 11464 et NF ISO 11885
- Dosage des HAP, norme XP X33-012.

L'analyse granulométrique des échantillons est effectuée par tamisage pour les particules de taille supérieure à 500 μm et par granulométrie à diffraction laser pour les particules de taille inférieure à 500 μm (Malvern Master Sizer MS 1005). La mesure par diffraction laser repose sur la théorie de Fraunhofer qui nécessite des hypothèses assez fortes :

- particules sphériques, non poreuses et opaques,
- diamètre des particules supérieur à la longueur d'onde ($d > 5\lambda$),
- particules suffisamment éloignées les unes des autres (conditions vérifiées par le taux d'opacité),
- mouvement aléatoire des particules,
- et diffraction de la lumière par les particules avec la même efficacité.

Les résultats acquis lors de la granulométrie par diffraction laser sont reliés à ceux obtenus par tamisage en une seule courbe de répartition entre 1 et 2 000 μm . Les différents indices granulométriques (D10, D50 et D90) correspondant à la répartition des particules à 10, 50 et 90% sont fournis à la fin de l'analyse.

En ce qui concerne le dosage des métaux et des HAP, les analyses sont réalisées sur les sédiments préalablement tamisés à 2 mm, broyés et lyophilisés. Deux types de tamis sont utilisés (nylon et métal). Le type de tamis sélectionné va dépendre des l'analyses à réaliser sur l'échantillon par la suite (dosage des métaux ou des hydrocarbures) afin d'éviter une éventuelle contamination.

Pour le dosage des métaux, une minéralisation s'effectue après calcination à 550°C, dans une coupelle en téflon. Un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide perchlorique (HClO₄)

concentrés est ajouté à l'échantillon. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante jusqu'à obtention d'un résidu sec. Le cycle est répété deux fois, puis le résidu est repris par 2 mL HNO_3 à 65%, dilué au demi. La solution est filtrée et ajustée à 100 mL avec de l'eau déminéralisée dans une fiole jaugée. Les limites de quantification pour les différents métaux analysés sont indiquées dans le tableau 2.4.

Dispositif analytique	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SAA four	0,02	0,1	0,4	0,4	0,2	-
ICP-OES	0,1	0,4	0,4	1	1	0,4
ICP-MS	0,004	0,004	0,004	0,01	0,04	0,06

TABLE 2.4 – Limites de quantification des métaux ($mg.kg^{-1}$) dans les sédiments pour les différents dispositifs analytiques utilisés

Pour les analyses des HAP, un échantillon de sédiments a été soustraité au laboratoire IDAC qui a analysé l'échantillon en suivant la norme XP X33-012. Les HAP sont extraits de la matrice par Soxhlet en utilisant comme solvant un mélange hexane et acétone. Le solvant est évaporé sous jet d'air comprimé et le résidu est repris avec l'hexane avant d'être purifié sur colonne de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$). Le résidu purifié est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse tandem.

2.3.3 Estimation de l'incertitude des mesures

2.3.3.1 Analyses chimiques

Au sein de la section caractérisation et transfert des polluants, l'incertitude de mesure est estimée à l'aide de deux outils : les essais interlaboratoires gérés par l'organisme d'essai A.G.L.A.E. (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement) et les essais internes au laboratoire, grâce aux Contrôles Qualité Internes (CQI) et à l'établissement d'une carte de contrôle.

Contrôles Qualité Internes

Lors de la mesure d'un paramètre, un échantillon CQI de concentration connue est analysé en même temps que la série d'échantillons. Les résultats des CQI doivent suivre les caractéristiques de la distribution Normale c'est-à-dire que 67% des résultats sont dans l'intervalle $[-1\sigma, +1\sigma]$, 95% dans $[-2\sigma, +2\sigma]$ et 99% dans $[-3\sigma, +3\sigma]$. Ces résultats sont ensuite reportés sur un graphique appelé carte de contrôle, où figurent le nombre d'échantillons de CQI (en abscisse) et la concentration obtenue pour chacun des CQI (en ordonnée). La moyenne de l'ensemble des précédents résultats du laboratoire ainsi que l'écart type sont calculés, ce qui permet de placer les limites de surveillance et de contrôle sur la carte (figure 2.16).

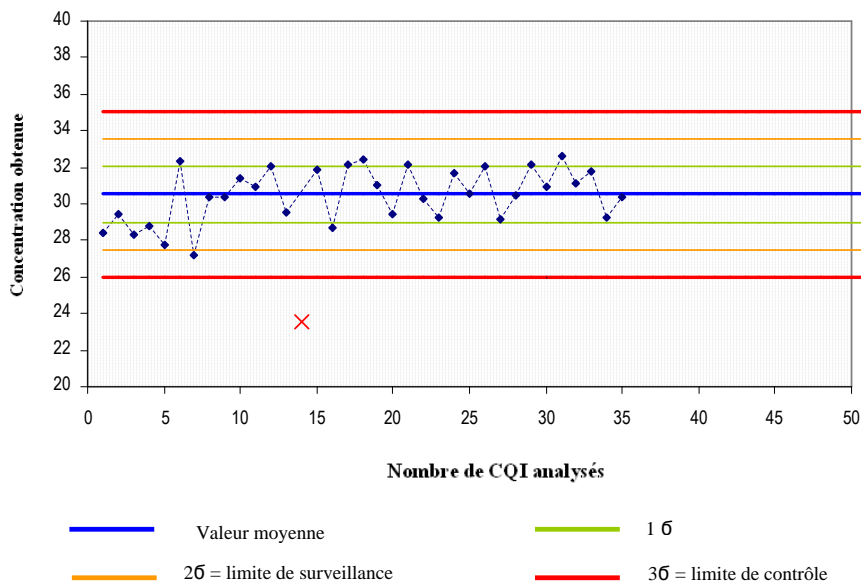


FIGURE 2.16 – Exemple d’une carte de contrôle établie à l’aide des CQI

Pour les paramètres chimiques analysés dans les eaux, les incertitudes relatives à 95% sont présentées dans le tableau 2.5. Ces résultats sont évidemment tirés des cartes de contrôle de qualité interne.

Paramètre	Unité	Nombre d'échantillons	Valeur de référence	Moyenne	Incertitude relative (95%)
pH		88	6	6,04	1,3%
pH		73	8	7,98	1%
Conductivité	$\mu S.cm^{-1}$	75	1 015	1 020	2%
COT et COD	$mg.L^{-1}$	69	10	9,75	3%
MES	$mg.L^{-1}$	136	50	48	7%
Cd (SAA)	$\mu g.L^{-1}$	78	3	3,1	9%
Cu (SAA)	$\mu g.L^{-1}$	42	40	40,1	7%
Ni (SAA)	$\mu g.L^{-1}$	17	50	50,4	7%
(ICP)		78	5	4,9	6%
Pb (SAA)	$\mu g.L^{-1}$	98	40	40,3	9%
(ICP)		142	5	5,02	5%
Zn (ICP)	$\mu g.L^{-1}$	190	5	5,07	5%

TABLE 2.5 – Incertitudes relatives sur les échantillons de référence utilisés comme CQI

Essais interlaboratoires

Pour calculer l'incertitude de la mesure du laboratoire à partir des essais interlaboratoires, il est nécessaire d'évaluer l'écart type de reproductibilité ou z-score. Le grandeur appelée z-score

s'obtient par un changement d'échelle selon l'équation 2.3 où X est la valeur observée que l'on souhaite transformer en z-score, m est la valeur effective du paramètre (en pratique, m est la valeur moyenne de la population) et S_R est l'écart-type de reproductibilité.

$$Z - score = \frac{(X - m)}{S_R} \quad (2.3)$$

Pour positionner les performances analytiques du laboratoire par rapport aux autres selon le type d'analyse réalisé, il suffit de calculer la moyenne de z-score et l'écart-type de leur dispersion. Si la moyenne des z-scores est significativement différente de 0, le laboratoire tend globalement à sur-estimer ou sous-estimer la valeur effective du paramètre. Si l'écart-type de dispersion des z-scores est significativement différent de 1, le laboratoire est plus ou moins reproductible par rapport aux autres laboratoires. Les essais interlaboratoires de contrôle externe de qualité permettent donc de réaliser une simple estimation de l'incertitude de mesure ainsi que d'affiner l'approche in situ, en personnalisant l'estimation pour chaque laboratoire. La figure 2.17 présente les classements qualitatifs des résultats d'AGLAE pour les analyses réalisées sur les eaux.

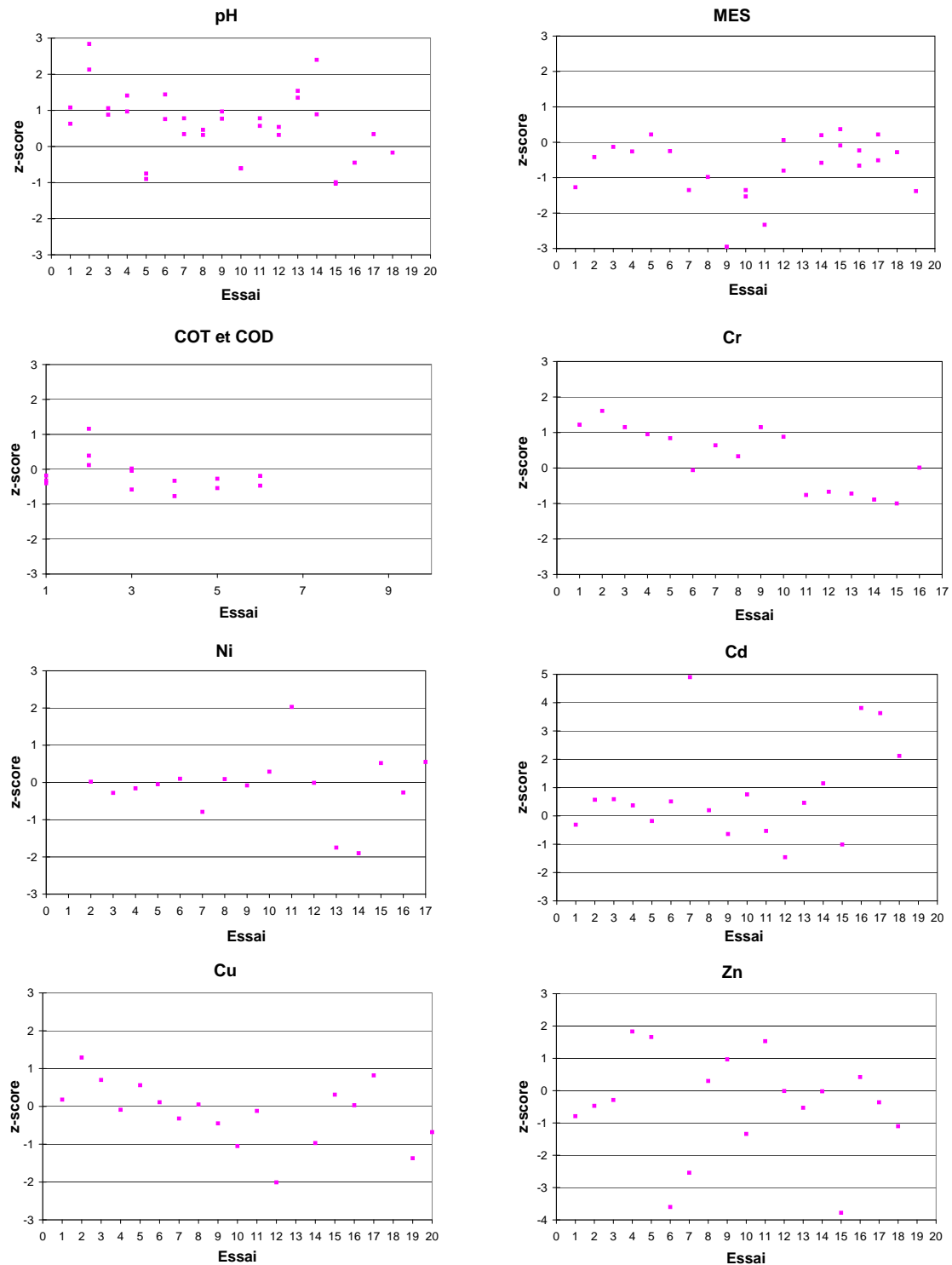


FIGURE 2.17 – Classements qualitatifs des résultats dans les eaux selon AGLAE

2.3.4 Caractérisation des particules par Microscopie Electronique à Balayage

L'analyse des particules par des techniques micro-analytiques comme la microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission de rayons X (MEB-EDS) est de plus en plus utilisée dans les études environnementales. Cette technique est une des rares méthodes dites « non destructives » capables de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition des échantillons. De plus, dans le cas des études sur les particules atmosphériques ou les particules en suspension des eaux, les observations au MEB fournissent une information globale sur la distribution granulométrique des particules au sein d'un échantillon. Enfin, les résultats obtenus lors des observations et analyses amènent à une description fine de la nature de chaque échantillon.

Dans ce travail, des observations au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un dispositif de microanalyse par spectrométrie d'émission de rayons X d'énergie dispersive (EDS) ont été effectuées sur des :

- particules atmosphériques de taille inférieure à $10 \mu m$ (PM10),
- particules en suspension de l'eau de pluie et des eaux de ruissellement des toitures,
- sédiments collectés dans les gouttières des toits instrumentés,
- matériaux des toitures étudiées.

Les particules atmosphériques ont été collectées selon la description réalisée dans le paragraphe 2.2.3.1, les particules en suspension de l'eau de pluie et des eaux de ruissellement ont été récupérées par filtration en cascade afin de faciliter l'observation et la caractérisation morphologique des particules. Les filtres utilisés sont en polycarbonate. La taille de pore du filtre est de $8 \mu m$ pour la première filtration et $0,40 \mu m$ pour la deuxième.

Pour la caractérisation des matériaux de toiture, un morceau du matériau de couverture de la toiture a été prélevé dans chaque maison. La découpe du matériau a été réalisée de façon à avoir un échantillon suffisamment épais pour pouvoir observer et analyser le matériel en soi-même. En effet, le temps d'exposition des toitures étant assez important (50 ans en moyenne), les surfaces exposées se trouvent complètement recouvertes d'une pellicule qui, à l'oeil nu, semble être constituée de mousses.

Le MEB utilisé est un HITACHI S 570 couplé à une sonde EDX BRUKER AXS. Avant observation, l'échantillon est fixé sur un support en aluminium à l'aide d'une colle en carbone puis métallisé à l'or pendant 2 minutes. Les conditions de travail lors des observations et des analyses ont été : accélération avec voltage de 15 kv, courant du filament de $80 \mu A$, distance pour l'observation des particules de 10 mm et de 20 mm pour l'analyse qualitative.

L'observation et l'analyse qualitative des filtres vierges en borosilicate et en polycarbonate ont été réalisées afin d'avoir une référence sur la composition chimique et les caractéristiques

des filtres utilisés. Les figures 2.18 et 2.19 présentent les photographies et spectres pour chacun des filtres.

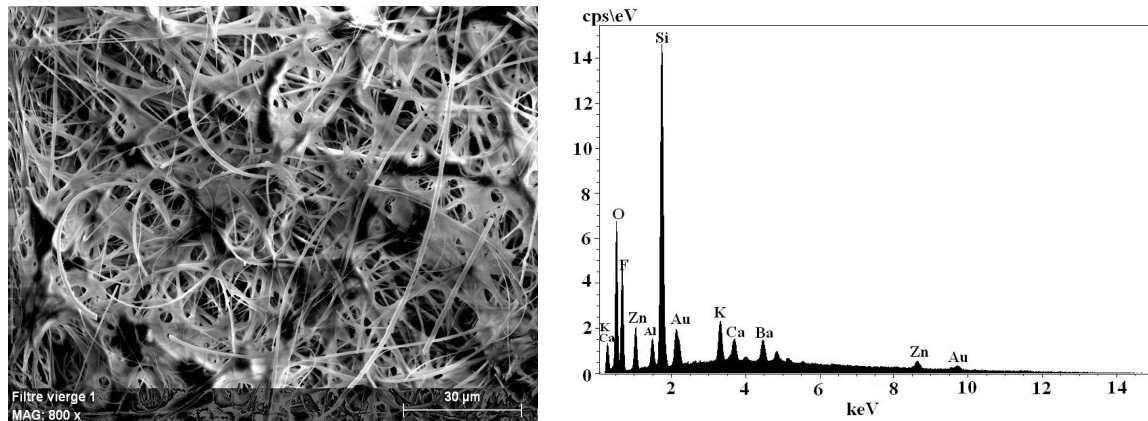


FIGURE 2.18 – Photographie et spectre du filtre en borosilicate

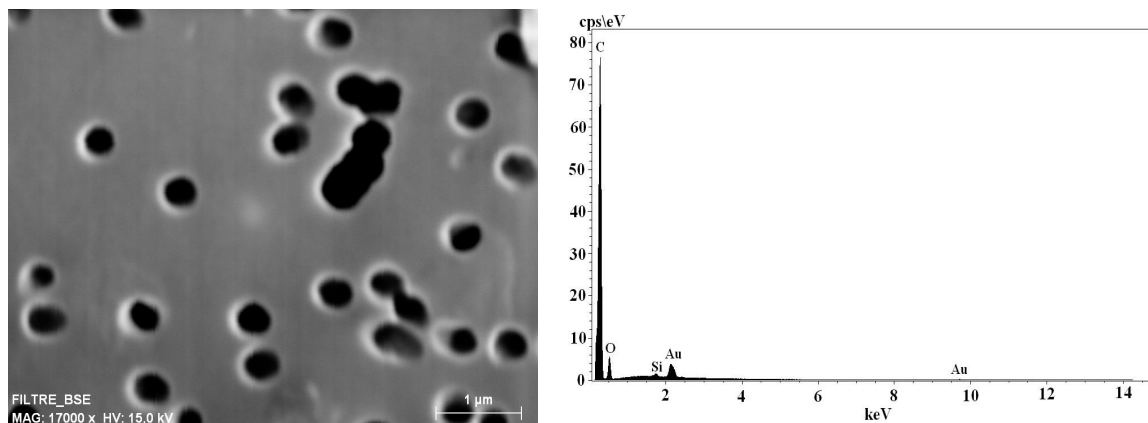


FIGURE 2.19 – Photographie et spectre du filtre en polycarbonate

2.4 Outils d'analyse

2.4.1 Représentation graphique des données par boîte à moustaches

La boîte à moustaches ou Box Plot, est une invention de TUKEY (1977) pour représenter schématiquement la distribution d'une variable. Cette représentation graphique peut être un moyen pour approcher les concepts abstraits de la statistique, si l'on pratique son usage sur différents jeux de données. La représentation graphique de la boîte à moustaches utilise 5 valeurs qui résument des données : le minimum, le 1^{er} quartile Q1 (25 % des valeurs), la médiane, le 3^{ème} quartile Q3 (75 % des valeurs) et le maximum. Les Q1 et Q3 correspondant aux traits inférieur et supérieur de la boîte, tandis que, la médiane est représentée par un trait horizontal à l'intérieur de la boîte. Les 2 moustaches inférieure et supérieure, représentées par les petits

rectangles verticaux de part et d'autre de la boîte. Ils délimitent les valeurs dites adjacentes qui sont déterminées à partir de l'écart interquartile ($Q3 - Q1$). L'extrémité de la moustache inférieure est déterminée selon $Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1)$. L'extrémité de la moustache supérieure correspond à $Q3 + 1,5*(Q3 - Q1)$. Les valeurs dites extrêmes, atypiques, exceptionnelles situées au-delà des valeurs adjacentes sont individualisées. Elles sont représentées par des « o ».

Dans la boîte à moustaches définie par TUKEY, la boîte a pour hauteur la distance interquartile ($Q3 - Q1$), et les moustaches sont basées généralement sur 1,5 fois la hauteur de la boîte. Dans ce cas, une valeur est atypique si elle dépasse de 1.5 fois l'écart interquartile au dessous du 1er quartile ou au dessus du 3ème quartile. En se basant sur les quartiles, c'est à dire des statistiques d'ordre, la médiane et l'écart interquartile ne sont jamais influencés par les valeurs extrêmes. La distance où l'écart interquartile (EIQ) délivre une indication de la dispersion des valeurs. Cette dispersion est estimée selon l'écart interquartile relatif (EIQR) défini comme :

$$EIQR = [(Q3-Q1)/médiane]*100. \text{ (Le-Gue)}$$

2.4.2 Analyses en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode factorielle qui permet, à partir d'un jeu de données rectangulaires représentant n individus (appelées aussi « vecteurs ») définis par p variables (coordonnées de vecteurs), des représentations géométriques de ces individus et de ces variables. Les représentations des individus permettent de déterminer s'il existe un agencement cohérent, non connu a priori, sur cette population. De la même façon, les représentations des variables permettent d'étudier la forme des liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées. À travers cette analyse, on déterminera si l'on peut mettre en évidence des groupes dans l'ensemble des individus en observant quels sont les individus qui se distinguent des autres, ceux qui se ressemblent, etc. Pour les variables, on définira quelles sont celles qui ne sont pas corrélées aux autres et celles qui, à l'opposé, sont très corrélées entre elles. Il s'agit d'abord d'une méthode graphique de représentation dont l'interprétation est à faire avec prudence. Dans tous les cas, il ne faut pas perdre de vue l'origine des données, ce qu'elles représentent et signifient pour le problème posé. Méthode descriptive, elle sert à mieux connaître la structure des données sur lesquelles on travaille et à détecter de potentielles données douteuses. Elle contribue à formuler des hypothèses qu'il faut conforter à l'aide de modèles statistiques. On pourra également se servir des représentations fournies par l'analyse pour illustrer des résultats a posteriori. La théorie mathématique n'est pas développée ici, mais elle peut être consultée dans les références suivantes (Peybernard, 1986; Jambu, 1999; Escofier, 2003) ou dans les ouvrages de traitement des données statistiques.

2.4.3 Les Tests statistiques

- i). Le test Wilcoxon Mann-Whitney : Ce test est non paramétrique, car on ne fait plus d'hypothèse sur la nature de la loi dont est issu l'échantillon, exceptée la symétrie. Il permet

de comparer deux échantillons indépendants (k_1 et k_2) et d'identifier si les échantillons indépendants proviennent d'une même population ou de deux populations différents. Dans le cadre de cette étude ce test est utilisé avec un seuil de signification de $\alpha = 0,05$ et l'hypothèse nulle (H_0) et l'hypothèse alternative (H_1) à tester sont : $H_0 : k_1 = k_2$ et $H_1 : k_1 \neq k_2$.

- ii). Le Test de Kruskal Wallis : Ce test est utilisé lorsqu'il faut décider si k échantillons indépendants sont issus de la même population. Il peut être perçu comme une généralisation du test de Wilcoxon-Mann-Whitney à plus de deux échantillons. Ce test va permettre de déterminer si les k sommes des rangs se révèlent être trop disparates pour que l'unité de la population soit retenue. Ce test a été utilisé avec un seuil de signification de $\alpha = 0,05$ et avec les hypothèses suivantes : - H_0 : Les échantillons sont issus d'une même population. - H_1 : au moins 1 échantillon provient d'une population différente.

2.4.4 La technique du bootstrap

Le bootstrap est une technique statistique poursuivant 2 buts :

- Améliorer la robustesse d'un modèle prédictif
- Renseigner sur la stabilité de ce modèle.

Cette technique a été proposée à la fin des années 70 par Bradley Efron. Elle vise à fournir des indications sur une statistique (dispersion, distribution, intervalles de confiance ...) afin de connaître la précision des estimations réalisées. Cette méthode s'organise autour d'une technique de rééchantillonnage accompagnée d'un grand nombre d'itérations. Cette méthode statistique est basée sur un tirage aléatoire avec remise, répété suivant le nombre d'individus afin de déterminer une statistique (moyenne ou médiane). Cette opération est répétée un grand nombre de fois (1000 fois dans notre étude) afin d'obtenir une distribution des valeurs et une nouvelle moyenne ou médiane. Cette distribution permet d'obtenir des intervalles de confiance, que ce soit par assimilation avec une loi normale ou une simple détermination des centiles (comme c'est le cas dans notre étude). Dans ce travail, la technique de bootstrap nous a donc permis d'évaluer les incertitudes des valeurs de flux.

Chapitre 3

Évaluation de la qualité de l'air et des retombées atmosphériques

Introduction

En milieu urbain, les sources d'émission de polluants dans l'atmosphère sont nombreuses (trafic automobile, chauffages, industries, usines d'incinération, aéroports ...). Sur notre secteur d'étude, les sources locales de polluants sont vraisemblablement les chauffages collectifs et individuels et le trafic automobile. Aux alentours du secteur, les axes routiers à grande densité de trafic et un centre technique de valorisation des déchets s'avèrent les sources les plus significatives. A une échelle plus grande, les activités agricoles localisées aux environs de la ville de Nantes telles que les cultures viticoles, maraîchères et horticoles peuvent également être considérées comme sources potentielles de polluants dans la zone étudiée. Rappelons qu'une fois incorporés à l'atmosphère, les polluants peuvent parcourir de longues distances, cependant leur dispersion va dépendre des caractéristiques des vents ainsi que de leurs propriétés chimiques ([Quaghebeur et al., 2004](#)).

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'évaluation de la qualité de l'air et des retombées atmosphériques collectées sur le bassin versant du Pin Sec. La représentativité de ces résultats est évaluée à partir d'une étude comparative réalisée d'une part avec les données acquises sur d'autres sites de mesure (sur Nantes ou ses environs) et d'autre part avec les valeurs rapportées dans la littérature. Pour les retombées atmosphériques, nous présentons les flux journaliers et annuels estimés à partir de 8 campagnes de collecte menées entre le 6 juillet et le 10 septembre 2007 et du 6 mai au 23 décembre 2008. Enfin, nous présentons les résultats obtenus lors de la caractérisation des poussières atmosphériques et des particules présentes dans les eaux de pluie. Cette caractérisation a consisté dans un premier temps à déterminer la taille, la forme et la composition minérale des particules, pour permettre ensuite d'identifier l'origine des particules observées. La microscopie électronique à balayage (MEB) technique d'analyse et d'observation non destructive a été utilisée lors de la caractérisation fine des particules.

3.1 Campagnes d'acquisition de données

L'étude de la qualité de l'air et des retombées atmosphériques a été conduite en collaboration avec Air Pays de la Loire. Les dispositifs expérimentaux utilisés sont décrits dans le chapitre 2 paragraphe 2.2.3.1.

L'évaluation de la qualité de l'air a été basée sur un suivi en continu de la concentration des micro-polluants traceurs de pollution tels : le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote, l'ozone et les particules inférieures à $10 \mu m$ (PM10). Ce suivi a été conduit en simultané avec les campagnes de collecte des retombées atmosphériques menées en 2007 et pendant les deux premières périodes en 2008 (tableau 3.1). Les concentrations pour chacun des micro-polluants évalués sont obtenues en termes de concentration moyenne horaire.

Campagne	Période de collecte	Nombre de jours	PT (mm)	PT _{cm} (mm)	PT _{co} (mm)	DTS _{max} (j)
2007	6 juillet - 2 août	27	40	44	36	5,6
	2 août - 10 sep	40	86	86	82	11,3
2008	8 mai - 5 juin	28	85	87	71	6
	5 juin - 3 juillet	30	24	35	20	17
	13 août - 25 sep	43	91	80	-	13
	23 oct - 25 nov	33	108	104	120	4,4
	3 - 23 décembre	20	50	40	47	4

TABLE 3.1 – Caractéristiques des périodes d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales. PT : Pluie totale correspondant à la moyenne sur 3 pluviomètres, PT_c : Pluie totale tombée, estimée à partir du volume total d'eau collecté et de la surface totale de collecte, **m**, collecté pour analyses des métaux, **o** collecte pour analyses des micro polluants organiques, DTS : Durée de temps sec

Pour les retombées atmosphériques, les campagnes se sont déroulées à différentes saisons. Le tableau 3.1 présente les dates exactes de déroulement des campagnes, le nombre total de jours de collecte, la pluie totale tombée (PT), la pluie totale collectée (PT_{cm} pour les métaux et PT_{co} pour les composés organiques) et la durée de temps sec maximale (DTS_{max}). Lors de chaque campagne, les échantillons ont été collectés chaque semaine et regroupés à la fin du mois pour constituer un échantillon moyen mensuel. Tous les échantillons moyens mensuels ont été analysés pour les paramètres globaux (pH, conductivité, MES, COT, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻), éléments traces métalliques (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) et les micropolluants organiques tels que les HAP et les pesticides : diuron, mécoprop, glyphosate et sa molécule de dégradation AMPA.

3.2 Suivi de la qualité de l'air

Le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote, le dioxyde d'azote, le dioxyde de soufre, l'ozone et les particules inférieures à $10\ \mu\text{m}$ (PM 10) sont considérés comme des polluants traçeurs typiques de la pollution de l'air et chacun est représentatif d'un type de pollution. Le monoxyde de carbone (CO) provient de la combustion incomplète de matières organiques (gaz, charbon, fuel, carburants, bois, entre autres). Il représente essentiellement la pollution émise par les industries, le transport et le chauffage. Le monoxyde d'azote (NO) d'origine anthropique résulte d'une combustion à haute température principalement des combustibles fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Le dioxyde d'azote (NO₂) est un polluant secondaire formé dans l'air à partir du NO. Le trafic automobile est le principal secteur émetteur des oxydes d'azote. L'ozone (O₃), polluant secondaire, est caractéristique de la pollution photochimique. Il résulte de la transformation photochimique de polluants dits primaires (NO, CO et COV) dans l'atmosphère, sous l'action des rayons ultraviolets du soleil. Le dioxyde de soufre (SO₂) provient de la combustion de combustibles fossiles contenant du soufre. Il est caractéristique de la pollution générée par les industries (centrales thermiques, raffineries, etc.), les chauffages collectifs et individuels et dans une moindre mesure par les véhicules diesel. Enfin, les particules en suspension (PM10) prennent en compte la fraction respirable des poussières provenant de toutes les activités humaines (Baumbach, 1996; CITEPA, 2009a,b).

Afin de mettre en évidence l'impact des activités humaines sur la qualité de l'air, des journées types en semaine et en week-end pour chaque polluant ont été estimées. Les journées types ont été calculées à partir des données de concentrations moyennes horaires estimées pendant les périodes de mesure en 2007 et 2008.

3.2.1 Pollution par les oxydes d'azote

La concentration moyenne horaire en NO₂ mesurée sur le bassin versant du Pin Sec est de $12\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les campagnes de 2007 et de $15\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la campagne de 2008. Cette valeur reste inférieure à la valeur limite annuelle de référence de 2008 ($44\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Les concentrations moyennes horaires maximales en NO₂ sont de $46\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la campagne menée 2007 et $81\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la campagne menée en 2008. Étant donné la valeur limite horaire de NO₂ dans l'air de $200\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Décret 2002 - 213 du 15 fev 2002), aucun dépassement n'a été observé pendant les périodes de mesure.

Les courbes d'évolution de concentration en oxydes d'azote (NO et NO₂) au cours des jours de semaine (figure 3.1) mettent en évidence l'influence de la circulation automobile sur la qualité de l'air. Ainsi, nous observons que les jours ouvrables les concentrations en oxydes d'azote sont légèrement plus fortes que celles mesurées samedi et dimanche où le trafic automobile est réduit. Au cours de la journée, plus particulièrement pendant les jours ouvrables, des pics de concentration sont corrélés aux pics de densité du trafic due aux déplacements domicile-travail

(entre 7 et 8 heure T.U).

La figure 3.1 met également en évidence la différence de concentration entre les journées types calculées pour les différentes périodes en 2007 et 2008. Ainsi, en 2007 la journée type en semaine, pendant les heures de flux automobile dense (7 à 8 heures T.U) atteint un pic de $6 \mu g.m^{-3}$ pour le NO et de $25 \mu g.m^{-3}$ pour le NO₂, tandis que pour 2008 les concentrations montent jusqu'à $11 \mu g.m^{-3}$ pour le NO et jusqu'à $34 \mu g.m^{-3}$ pour le NO₂.

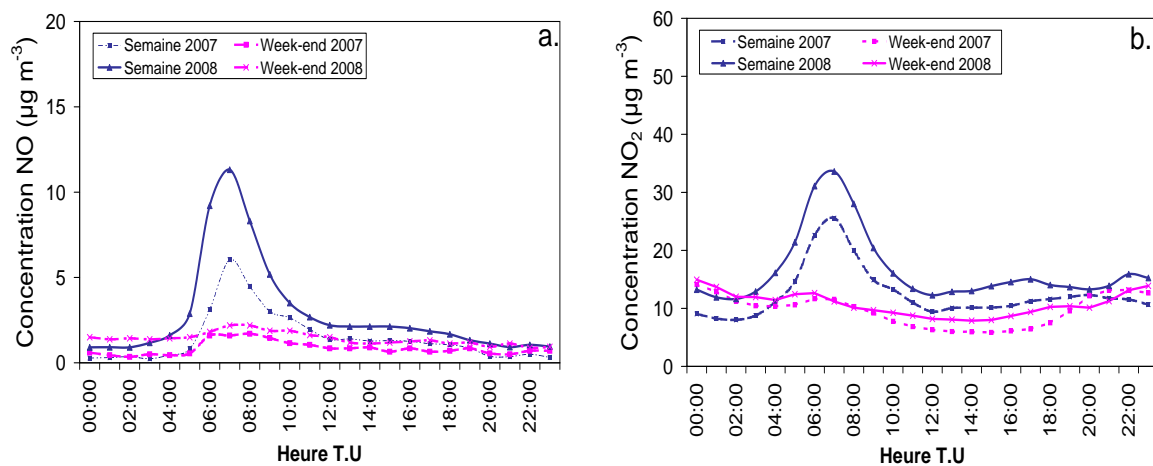


FIGURE 3.1 – Journées types en NO (a) et NO₂ (b) estimées dans l'air pour les campagnes en 2007 et 2008.

Cette différence est liée à la densité du trafic de chaque période de mesure. Ainsi, la première campagne ayant eu lieu en période de vacances présente une densité du trafic plus faible que la seconde qui a été menée en période scolaire. La diminution considérable du trafic en ville pendant les vacances se ressent directement dans les concentrations en polluants tels que les oxydes d'azote. Concernant les journées types estimées pour les jours de week-end, aucune différence significative n'a été observée entre les deux périodes de collecte.

3.2.2 Pollution par le monoxyde de carbone

Les concentrations moyennes horaires mesurées pour le monoxyde de carbone pendant les deux périodes sont faibles avec des valeurs de 121 et $145 \mu g.m^{-3}$ pour 2007 et 2008 respectivement. Malgré les faibles concentrations de CO, des pics de concentration sont observés pendant les heures de forte densité de trafic (figure 3.2(a)). Les journées types estimées pour les jours de semaine et les week-ends pour les deux périodes de mesure montrent une légère différence, principalement pendant les heures à forte circulation automobile.

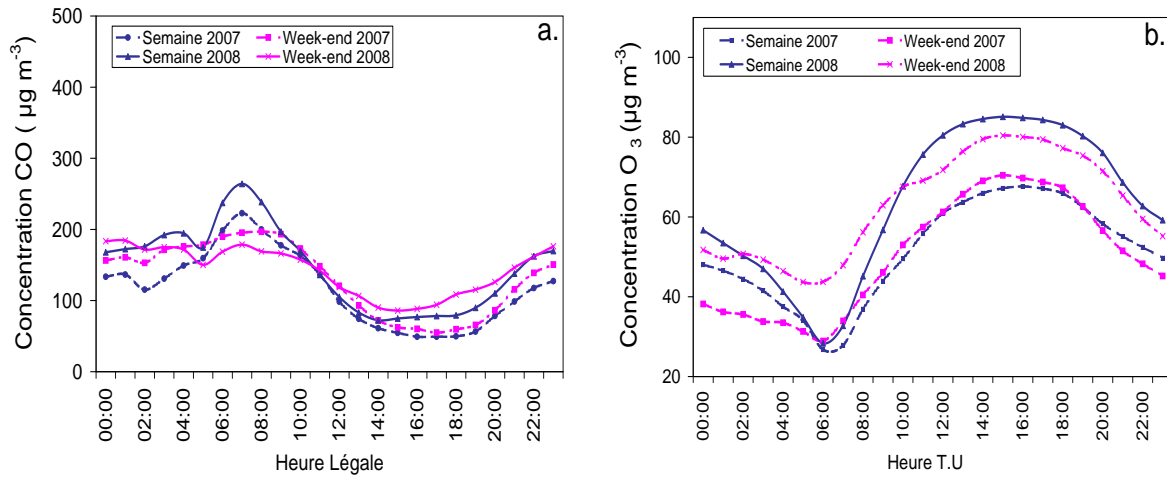


FIGURE 3.2 – Journées types en CO (a) et O₃ (b) estimées dans l'air pour les campagnes en 2007 et 2008

3.2.3 Pollution par l'ozone

Concernant l'ozone, dont la variation de concentration est clairement influencée par les réactions photochimiques entre les polluants présents dans l'air tels que les oxydes d'azote et les hydrocarbures, on n'observe pas de différence entre les jours de week-end et les jours ouvrables (figure 3.2(b)). La comparaison entre les journées types estimées pour les deux campagnes montre des concentrations en O₃ plus fortes pour la campagne menée en 2008. Cette différence peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des polluants primaires pendant la campagne de 2008, favorisant la formation de O₃ via des réactions photochimiques. De plus, les conditions météorologiques de l'été 2007 sont caractérisées par des températures particulièrement froides pour la saison et donc peu propices à la formation d'ozone. Rappelons que la chaleur et l'ensoleillement sont également des facteurs favorisant la formation d'ozone.

La pollution par l'ozone sur le bassin du Pin sec reste modérée. Les niveaux enregistrés par moyenne horaire sur les périodes de mesure en 2007 et en 2008 restent inférieurs au seuil de recommandation et d'information ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Les concentrations maximales en moyenne horaire mesurées sont de $122 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la campagne de 2007 et de $145 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la campagne de 2008.

3.2.4 Pollution par les PM10

La concentration moyenne journalière en PM10 mesurée tout au long des campagnes reste inférieure à la valeur limite ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (Décret 2002 - 213 du 15 février 2002). Les valeurs maximales mesurées en termes de moyenne horaire sont de $44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de juillet à septembre 2007 et de $68 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de mai à juillet 2008. Les journées types de semaine et de week-end (figure 3.3), montrent une légère augmentation de la concentration des particules pour les jours de semaine et notamment pendant les heures à trafic automobile élevé. Comme pour les autres polluants, les concentrations en PM10 restent supérieures lors de la campagne de 2008. Hormis le fait que cette campagne a été réalisée lors des périodes scolaires (ce qui explique en partie l'augmentation des niveaux en PM10), l'apport à grande échelle des PM10 observé autour du 21 mai et du 9 juin a également induit une augmentation de la moyenne journalière. Les cartes d'isoconcentration présentées sur la figure 3.4 illustrent la diffusion d'un nuage de particules de l'Europe de l'est vers les Pays de la Loire autour du 21 mai et du 9 juin (PREV'AIR).

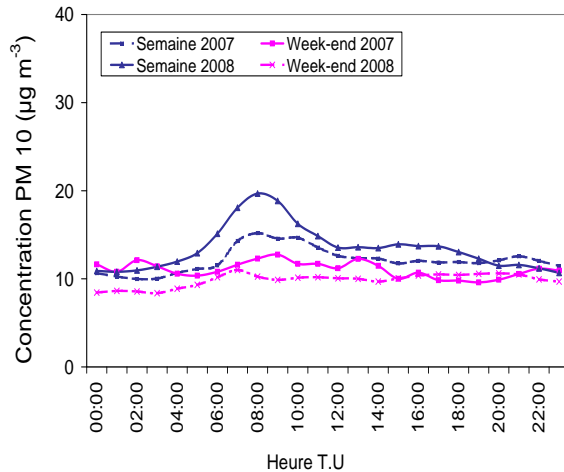


FIGURE 3.3 – Journées types en PM10 pour les campagnes en 2007 et 2008.

3.2.5 La pollution par le dioxyde de soufre

Les concentrations en dioxyde de soufre mesurées sont très faibles et proches de la limite de détection ($0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Pour cette raison, aucune journée type n'a été établie. La figure 3.5 montre les concentrations en SO_2 mesurées pendant les campagnes de 2007 et 2008. Pour les deux campagnes, la moyenne horaire en SO_2 est inférieure à $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les concentrations moyennes journalières et horaires maximales sont de 3 et $24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la campagne de 2007 et de 3 et $23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la campagne de 2008. Les valeurs limites pour les concentrations moyennes journalières et horaires sont respectivement de 125 et $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Décret 2002 - 213 du 15 février 2002).

Les faibles valeurs en SO_2 s'expliquent par l'absence d'usines rejetant ce polluant à proximité du Pin Sec, les industries sont en effet la source principale. Les émissions liées aux véhicules diesel sont en nette diminution en raison des progrès réalisés dans les pots d'échappement.

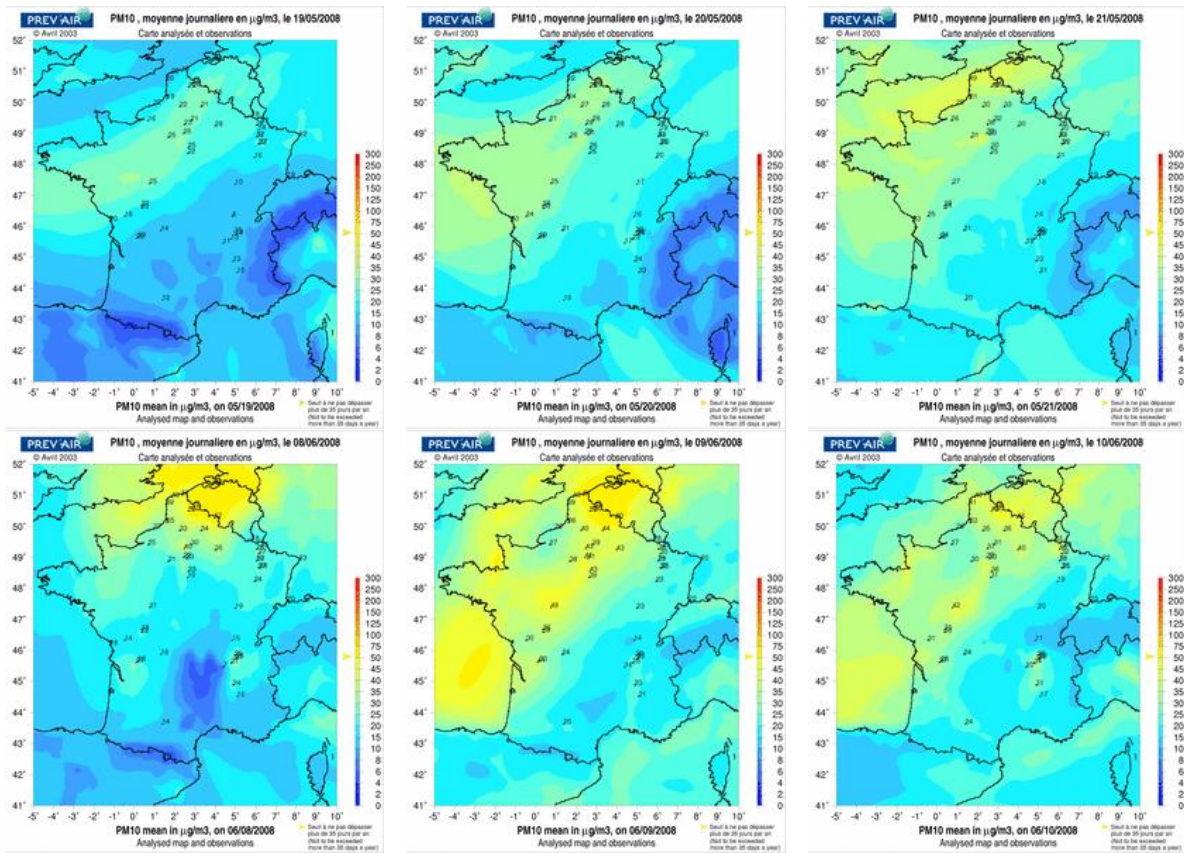


FIGURE 3.4 – Cartes d'isoconcentration issues de la plateforme nationale de prévision PREV'AIR. Moyennes journalières en PM10 sur la France du 19 au 21 mai et du 8 au 10 juin 2008

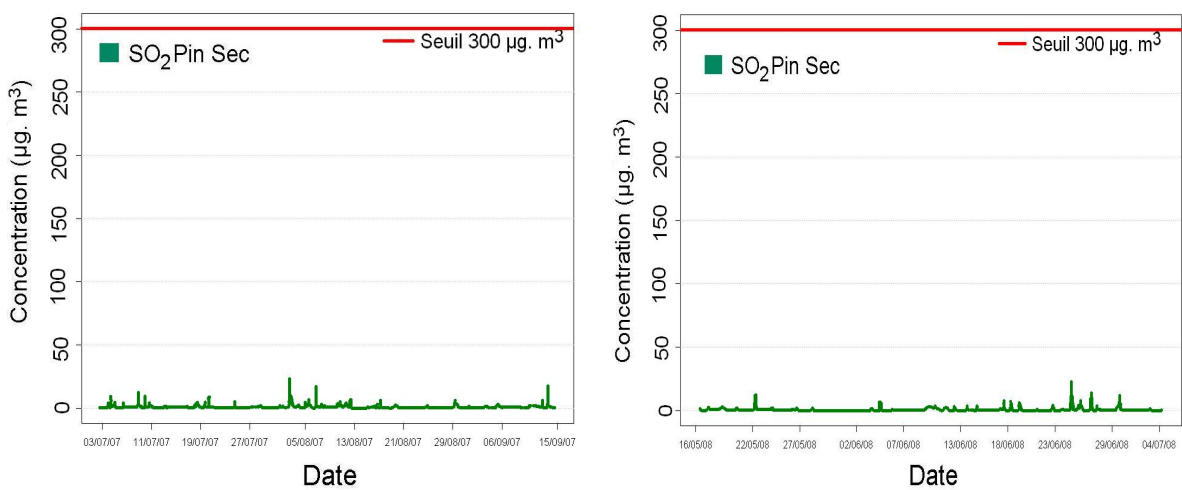


FIGURE 3.5 – Concentrations en SO_2 pour les campagnes en 2007 (à gauche) et 2008 (à droite).

3.2.6 Résumé des concentrations

Les principales observations de la pollution mesurée dans l'air pendant les deux campagnes sont résumées dans le tableau 3.2. Comme cela a été dit tout au long de cette section, nous avons observé que les niveaux des concentrations pour l'ensemble des polluants mesurés sont très faibles et ne dépassent pas les valeurs seuils réglementaires. L'annexe B récapitule les seuils de la qualité de l'air.

Polluant μgm^{-3}	Juillet - Septembre 2007			Mai - Juillet 2008		
	Moyenne	Max horaire	Date et heure (T.U)	Moyenne	Max horaire	Date et heure (T.U)
CO	122	403	27 août à 7h	146	721	22 mai à 8h
NO	1	34	6 sep à 6h	2	66	23 mai à 7h
NO ₂	12	46	13 juillet à 6h	15	81	2mai à 8h
O ₃	51	122	12 août à 13	64	145	10 juin à 7h
SO ₂	1	24	2 août à 14h	1	23	24 juin à 16h
PM10	12	44	9 sep à 11h	12	68	22 mai à 9h

TABLE 3.2 – Concentrations moyennes et maximales mesurées par heure lors des campagnes menées en 2007 et 2008

3.2.7 Représentativité de la qualité de l'air au Pin Sec sur l'agglomération nantaise

Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air, Air Pays de la Loire réalise des mesures de pollution sur plusieurs sites dans l'agglomération nantaise. Ainsi, en 2007 et 2008 pendant les campagnes de mesure de micropolluants au bassin du Pin Sec, 4 sites peu éloignés de celui-ci ont été surveillés en parallèle. Les sites de surveillance correspondent à trois zones à faible densité de trafic (Chauvinière, Bouteillerie et Balinière) et un secteur à forte fréquentation automobile (boulevard Victor Hugo). La figure 3.6 présente la localisation géographique des sites par rapport au bassin du Pin Sec.

Dans le but de situer les niveaux de concentrations en micropolluants mesurés sur le bassin du Pin Sec par rapport aux autres stations de contrôle de qualité de l'air, une comparaison entre les différentes stations de mesure a été réalisée. Pour cela, l'évolution moyenne des niveaux des polluants mesurés au cours d'une journée pour chacun des sites a été réalisée (figure 3.7). Chaque courbe d'évolution affiche les profils sous forme d'enveloppes de dispersion avec les moyennes journalières et l'intervalle de confiance de 5 % sur la moyenne (figure 3.7). L'intervalle de confiance correspond à un intervalle dans lequel on retrouve, avec une probabilité de 95 %, la valeur moyenne de l'échantillon. Si les enveloppes se recoupent, alors les mesures sont statistiquement semblables au seuil de confiance de 95 %. Des analyses de corrélation entre les données enregistrées sur les différents sites ont été également réalisées et sont présentées dans l'annexe B.

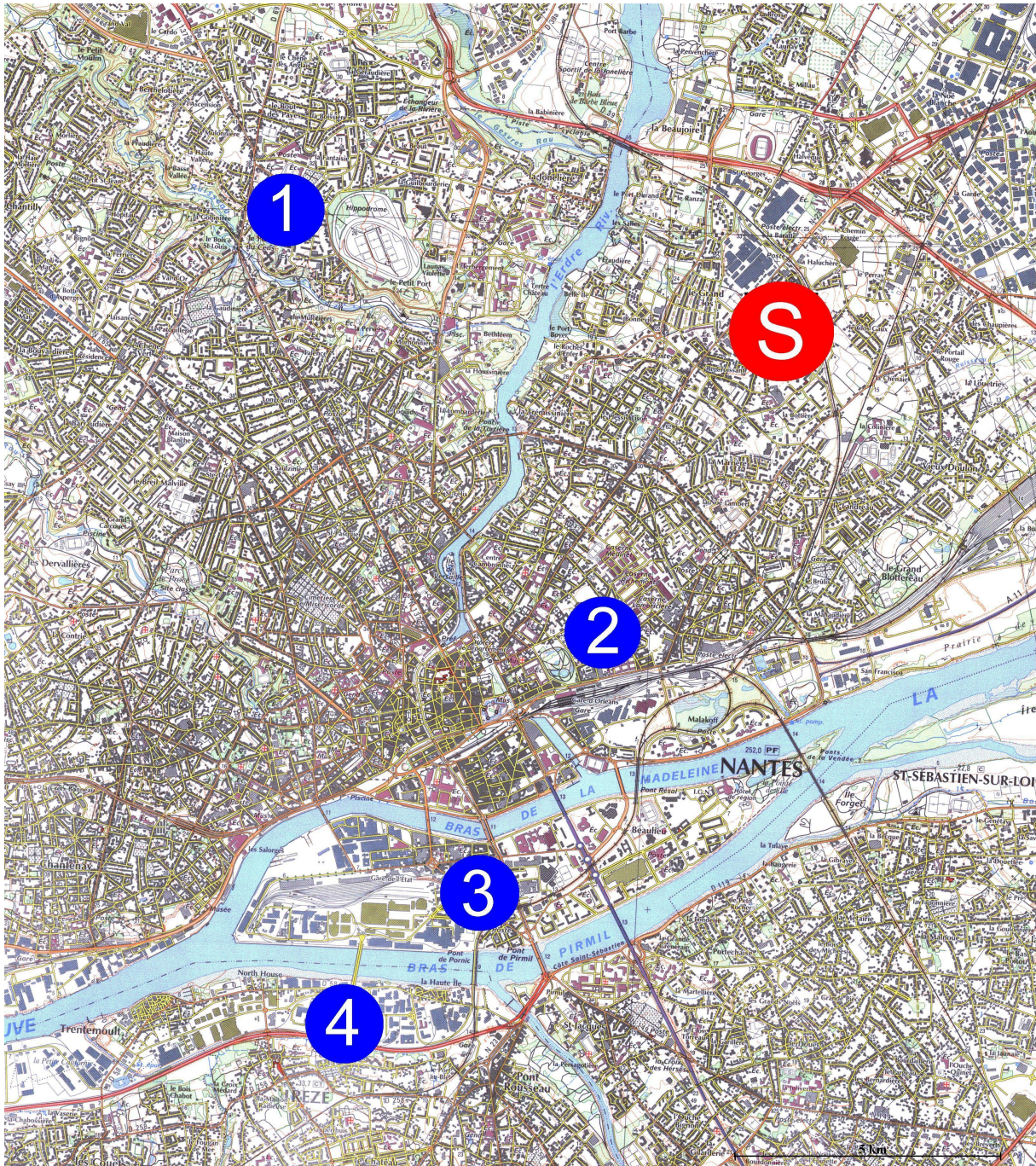


FIGURE 3.6 – Localisation des sites de surveillance de l'air par Air Pays de la Loire. Chauvinière (1), Bouteillerie (2), Victor Hugo (3), Balinière (4), secteur atelier pluridisciplinaire (S)

Pour le monoxyde de carbone la comparaison a été faite uniquement avec le site de Victor Hugo. Ce polluant n'ayant pas été suivi sur les autres sites de surveillance.

A l'issue de cette comparaison, on observe que globalement les concentrations en micropolluants au Pin Sec sont statistiquement semblables à celles des sites à faible trafic automobile. Les coefficients de corrélation entre les mesures sont bons et varient majoritairement entre 0,8

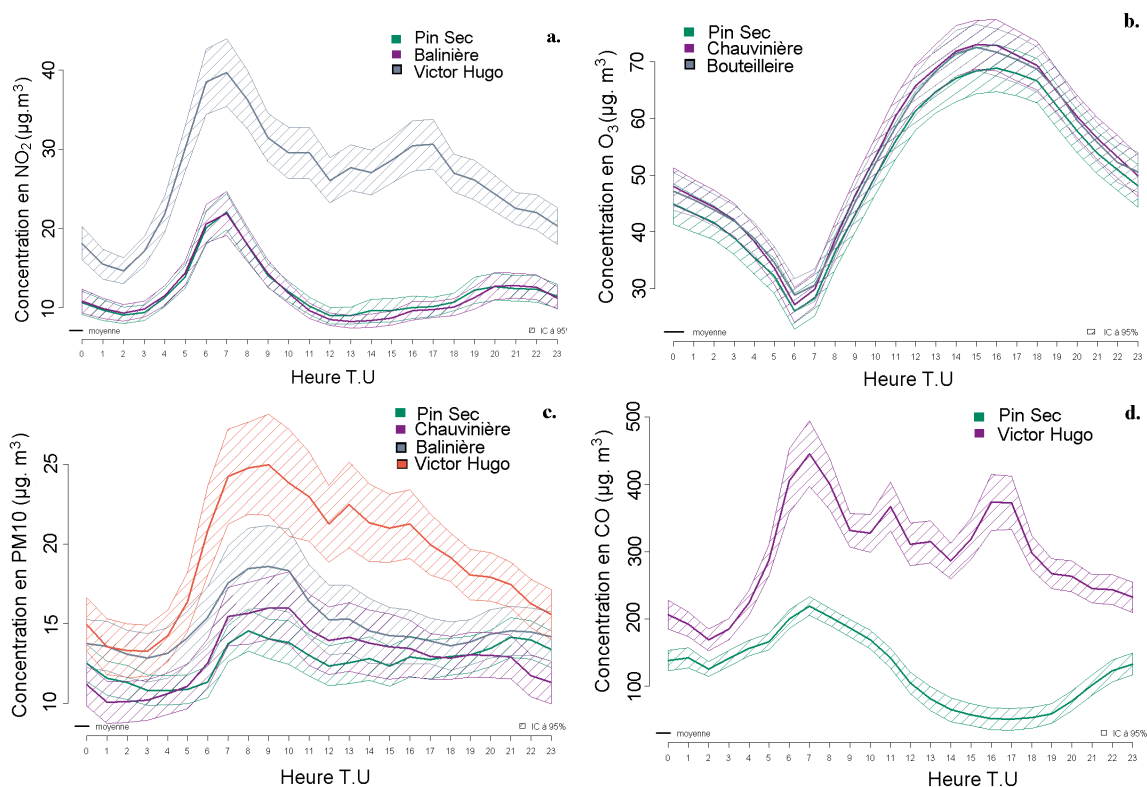


FIGURE 3.7 – Comparaison des niveaux journaliers en NO₂ (a), O₃ (b), PM10 (c) et CO (d) sur différents sites de mesure à Nantes pour la campagne en 2007

et 0,94. Par contre, par rapport au site de mesure localisé boulevard Victor Hugo, les concentrations sur le bassin du Pin Sec sont globalement 2 fois plus faibles. Les niveaux plus élevés observés sur le site Victor Hugo s'expliquent par la densité du réseau routier.

D'une manière générale, cette comparaison reflète l'homogénéité dans la qualité de l'air des zones résidentielles à Nantes et la représentativité des mesures acquises sur le Bassin versant du Pin Sec.

3.2.8 Conclusion

D'une manière générale, sur le bassin versant du Pin Sec les concentrations en : monoxyde de carbone, monoxyde d'azote, dioxyde d'azote, ozone et particules inférieures à $10 \mu\text{m}$ (PM10) sont faibles et nettement en dessous des seuils réglementaires. Les mesures acquises lors de ce travail sont représentatives des teneurs habituellement mesurées en zones urbaines principalement résidentielles et à faible densité de trafic automobile. Bien que ce suivi de qualité de l'air ait montré de faibles concentrations en micropolluants, l'influence du trafic automobile a pu être mise en évidence. Cette source s'avère donc comme la principale source d'émission des micropolluants considérés dans ce travail.

3.3 Suivi des polluants dans les retombées atmosphériques totales

Les concentrations en paramètres globaux et micropolluants mesurées dans les retombées atmosphériques totales collectées lors des campagnes réalisées dans cette étude sont reportées en termes de concentrations normalisées. La concentration normalisée permet de prendre en compte d'éventuelles évaporations d'eau dans les collecteurs, ainsi que la distribution de la pluie tombée sur la zone d'étude (Scheyer et al., 2007). La concentration normalisée pour chaque paramètre (C_{NP}) est calculée selon la relation suivante :

$$C_{NP} = (C_m - C_b) * \frac{PT_c}{PT} \quad (3.1)$$

où C_m correspond à la concentration mesurée, C_b est la concentration du blanc de mesure, PT_c la pluie totale estimée à partir du volume total d'eau collectée et de la surface totale de collecte et PT la pluie totale tombée (moyenne sur 3 pluviomètres). Le tableau 3.1 présente les valeurs de PT_m et PT_c pour chaque période de collecte.

3.3.1 Paramètres globaux

Lors des périodes de collecte, de faibles variations de pH ont été observées (tableau 3.3), la gamme de pH est comprise entre 5,3 et 6,8 avec une moyenne de 5,9. Pour la conductivité, une forte différence est observée entre les échantillons collectés en 2007 et en 2008. Ainsi entre juillet et septembre 2007 la conductivité a varié aux alentours de $100 \mu S.cm^{-1}$, tandis que pour les campagnes en 2008 elle reste autour de $20 \mu S.cm^{-1}$ (tableau 3.3). Cette différence de conductivité entre les deux périodes, peut être expliquée par les concentrations plus importantes en ions tels que NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- dans les échantillons collectés entre juillet et septembre 2007 (tableau 3.3). La présence de ces ions peut être attribuée aux émissions d'origine anthropique comme la combustion et le trafic (NO_x et SO_2) pour les ions NO_3^- et SO_4^{2-} , ainsi que par les apports d'origine marine principalement pour les ions Cl^- et les ions SO_4^{2-} (Celle-Jeanton et al., 2009).

En ce qui concerne la concentration des matières en suspension (MES) et du carbone organique total (COT), une variation est observée entre les différents mois d'étude. Pour les MES la gamme de concentration varie entre < 2 et $35 mg.L^{-1}$ et pour le COT de $0,5$ à $12,3 mg.L^{-1}$. Les plus fortes concentrations en MES et COT ont été observées dans les échantillons collectés entre juin et juillet 2008. Cette augmentation est due à la croissance des activités biologiques pendant l'été. En effet, dans cet échantillon on a observé principalement des moustiques, des petits morceaux de feuilles, des grains de pollen (observation au MEB).

	Campagne	pH	Conductivité $\mu S.cm^{-1}$	NO_3^- $mg.L^{-1}$	SO_4^{2-} $mg.L^{-1}$	Cl^- $mg.L^{-1}$	MES $mg.L^{-1}$	COT $mg.L^{-1}$
2007	juillet-août	6,8	136	2,0	2,0	2,0	17,5	2,6
	août-sep	6,5	102	1,0	2,0	2,0	4,0	1,7
2008	mai- juin	5,6	26	< 0,5	1,2	0,3	10,2	5,5
	juin-juillet	5,8	20	< 1	1,4	1,3	35	12,3
	août-sep	6,0	21	-	-	-	20	3,7
	oct-nov	5,3	22	1,1	0,9	2,1	< 2	0,5
	nov-déc	5,4	25	1,2	1,8	1,2	< 2	0,6

TABLE 3.3 – Valeurs de pH, conductivité et concentrations en NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , MES et COT dans les retombées atmosphériques

3.3.2 Éléments traces métalliques

Parmi les principales sources d'émission des ETM dans l'atmosphère en zones urbaines se trouvent les usines d'incinération, les aéroports, les centrales thermiques, le chauffage individuel et le transport (Garnaud et al., 2001). Étant donné que notre site d'étude est principalement une zone résidentielle, et d'après les résultats obtenus à l'issue du suivi de la qualité de l'air, le trafic automobile s'avère la source principale de métaux. Il est possible cependant que d'autres sources de pollution proches du bassin versant tels que le centre technique de traitement des déchets Valorena et les axes routiers a forte densité de trafic puissent avoir une influence directe sur les concentrations en métaux détectées. Rappelons que Valorena est localisée à 2,3 km à l'est du bassin versant.

Tous les éléments métalliques recherchés dans les retombées atmosphériques totales, à l'exception du cadmium, ont pu être observés dans tous les échantillons. Le cadmium a été détecté dans 60% des échantillons. Les concentrations en métaux sont assez variables d'une campagne à l'autre et d'un mois à l'autre. La figure 3.8 présente les concentration mesurées et les variabilités observées.

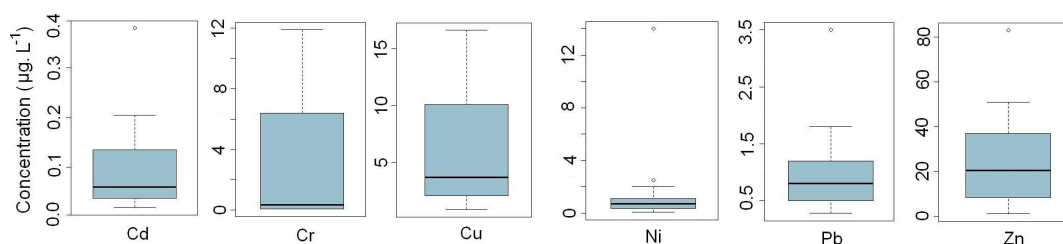


FIGURE 3.8 – Concentrations en métaux dans les retombées atmosphériques totales

Lors de ce suivi, nous avons constaté que le zinc est le métal majoritaire avec une abondance relative moyenne de 72 %. Ces résultats sont en accord avec les études conduites sur la déter-

mination des métaux dans les retombées atmosphériques (Golomb et al., 1997a; Alloway et al., 1999; Garnaud et al., 2001; Wong et al., 2003; Azimi et al., 2005). Pour les métaux restant, l'abondance a été déterminée comme suit : $\text{Cu} > \text{Cr} \approx \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$.

D'après les données relevées dans la littérature (chapitre I. tableau 1.10), avant les années 2000 l'abondance des métaux suivait l'ordre : $\text{Zn} \gg \gg \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} \approx \text{Ni}$ et Cd. En effet, une différence dans l'abondance du plomb est observée entre les résultats obtenus dans cette étude et ceux rapportés dans la littérature. Cette différence peut être attribuée à la diminution des émissions de plomb dans l'environnement depuis l'année 2000, conséquence de l'utilisation de carburants sans plomb. Azimi et al. (2005) lors d'une étude conduite entre 1994 et 2002 ont constaté un facteur de diminution de 3 à 6 dans le flux de plomb dans les retombées atmosphériques pour trois sites en région parisienne.

L'influence des conditions météorologiques sur les concentrations en métaux a été évaluée à partir de calculs de corrélation en utilisant le coefficient de Pearson comme indicateur de corrélation. Cependant, la seule corrélation probante est entre la concentration totale en zinc et la durée maximale de temps sec. Le test bilatéral conduit à un seuil d'acceptation avec $\alpha \geq 0,05$ a confirmé cette corrélation. Le tableau 3.4 synthétise les résultats obtenus.

Métaux	DTS	PT	Métaux	DTS	PT
Cd	N.D	N.D	Cr	-0,047	-0,171
Cu	0,207	-0,528	Ni	0,256	0,149
Pb	0,469	0,137	Zn	0,670	0,230

TABLE 3.4 – Coefficients de corrélation de Pearson

3.3.3 Micropolluants organiques (HAP et pesticides)

Les concentrations des HAP, glyphosate, AMPA et diuron mesurées lors de cette étude sont relativement faibles et dans certains cas proches ou inférieures aux limites de quantification des méthodes. Pour les HAP, des concentrations supérieures aux limites de quantification ont été mesurées dans 50% des échantillons, principalement sur les échantillons collectés à fin de la période estivale et en hiver. Ainsi, pour les campagnes réalisées en 2007 et entre mai - juin 2008 aucun HAP n'a été détecté. En juin-juillet 2008, uniquement deux HAP ont été détectés, l'acénaphthylène et le phénanthrène, les concentrations normalisées sont de 13 ng.L^{-1} . Pour la campagne réalisée en octobre-novembre 2008 les HAP détectés sont les suivants : fluoranthène, pyrène et chysène à des concentrations normalisées de 14, 5 et 2 ng.L^{-1} . Lors de la campagne conduite entre novembre et décembre 2008, les 15 HAP ont été mesurés à des concentrations supérieures aux limites de quantification, la somme totale des 15 HAP est égale à $1\,090 \text{ ng.L}^{-1}$.

Des observations similaires pendant l'année 2008 ont été faites par Air Pays de la Loire dans

une étude réalisée sur la mesure de 7 HAP (B(a)An, B(j)Fl, B(b)Fl, B(k)Fl, B(a)Py, Db[a,h]An et In[1,2,3-cd]Py) dans l'air, sur un site urbain à Nantes ([Air Pays de la Loire, 2008](#)). Ainsi, pendant les périodes froides (automne et hiver) Air Pays de la Loire a mesuré pour la somme des 7 HAP des concentrations qui atteignent $11 \mu\text{g.m}^{-3}$, tandis que, pendant les périodes chaudes (printemps et été) les concentrations pour la somme des 7 HAP ont varié entre 0,09 et $0,8 \mu\text{g.m}^{-3}$. Très régulièrement les concentrations individuelles des HAP ont été au-dessous de la limite de quantification (pour un prélèvement journalier de 720 m^{-3} la limite de quantification des HAP est de $0,014 \mu\text{g.m}^{-3}$ excepté pour B(a)Py dont la limite est $0,007 \mu\text{g.m}^{-3}$). Le graphique 3.9 montre l'évolution annuelle des concentrations pour les 7 HAP mesurés.

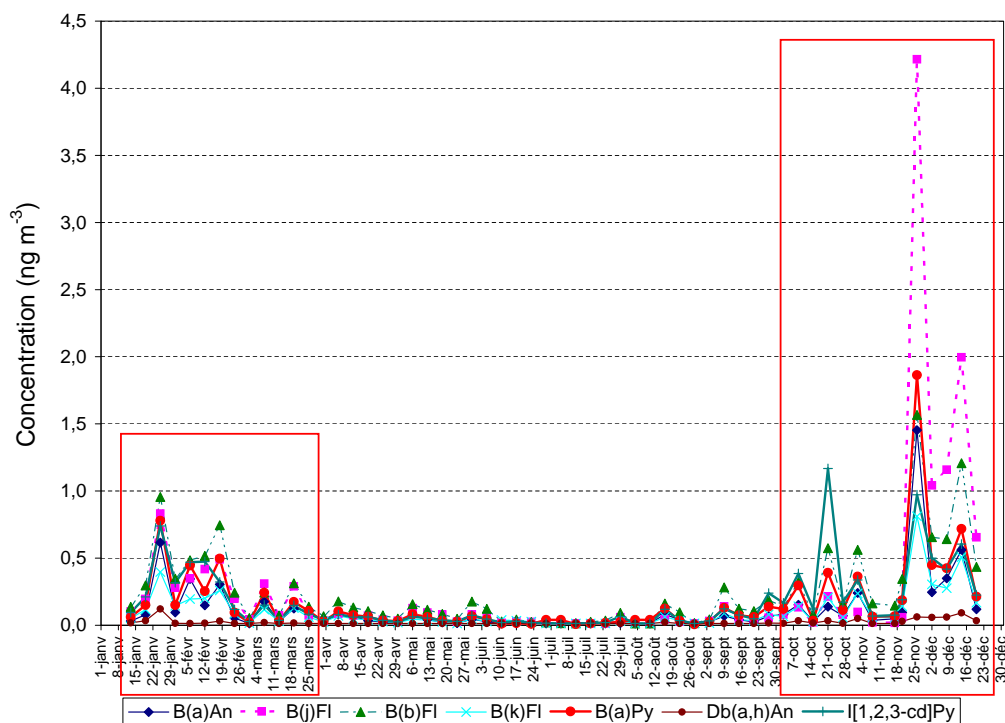


FIGURE 3.9 – Concentration des HAP dans l'air en 2008. Mesures réalisées sur un site urbain à Nantes ([Air Pays de la Loire, 2008](#))

D'autres études conduites sur la quantification des HAP dans l'air ou dans les retombées atmosphériques, ont montré également des fluctuations des concentrations et des flux de HAP entre les périodes froides et les périodes chaudes ([Golomb et al., 1997b](#); [Grynkiewicz M, 2002](#); [Azimi et al., 2005](#); [Motelay-Massei et al., 2006](#)). Cette variation a été attribuée à plusieurs facteurs ayant lieu pendant les périodes froides :

- mise en marche des chauffages (qui en sites urbains et lors des périodes hivernales apportent environ 85% des émissions de HAP ([Motelay-Massei et al., 2006](#))),
- augmentation de la consommation des combustibles lors du démarrage des voitures,
- une plus grande stabilité des basses couches de l'atmosphère limitant les phénomènes de dispersion

– et une dégradation des HAP moins importante ([Air Pays de la Loire, 2008](#)).

En ce qui concerne les pesticides, lors des campagnes d’hiver aucune molécule n’a été détectée. En revanche pour les campagnes menées en période estivale, le glyphosate et l’AMPA ont été détectés à des concentrations normalisées allant de 60 à 470 $ng.L^{-1}$ et de 50 à 770 $ng.L^{-1}$ respectivement. Le tableau 3.5 présente les concentrations en pesticides mesurées lors des campagnes menées en périodes estivales.

Pesticide ($ng.L^{-1}$)	2007		2008	
	Juillet-août	Août-sep	Mai-juin	Juin-juillet
Glyphosate	470	60	70	≥ 90
AMPA	150	50	660	120
Diuron	<20	<20	<20	<20
Métaldehyde	<100	<100	123	<100
Mécoprop	-	-	<50	<50

TABLE 3.5 – Concentration en pesticides dans les retombées atmosphériques

A notre connaissance, le glyphosate et l’AMPA ont rarement été identifiés dans les retombées atmosphériques. Comme nous l’avons précisé lors de l’étude bibliographique, malgré la faible volatilité de ces molécules, leur présence dans l’atmosphère est due au transport par vaporisation de gouttes pendant les applications d’herbicides au sein des bassins versants ou aux alentours. Dans l’atmosphère pour une vitesse du vent typique de 3 à 5 $m.s^{-1}$ les pesticides peuvent parcourir une distance de 250 à 500 km par jour ([Quaghebeur et al., 2004](#)).

Parmi les études conduites sur l’identification de produits phytosanitaires dans l’atmosphère, [Quaghebeur et al. \(2004\)](#) et [Delaunay et al. \(2006\)](#) ont détecté le glyphosate et son métabolite AMPA. Cependant, comme nous l’avons observé lors de notre suivi des polluants, ces études rapportent de faibles pourcentages de détection. Ainsi, [Quaghebeur et al. \(2004\)](#) dans leur étude réalisée sur des retombées atmosphériques totales rapportent des pourcentages de détection de 10% pour le glyphosate et de 13% pour l’AMPA. [Delaunay et al. \(2006\)](#) dans leur étude conduite dans la région Nord-Pas de Calais, mais cette fois-ci sur l’air, rapportent un pourcentage de détection pour le glyphosate de 14%. Le tableau 3.6 présente une comparaison entre les concentrations obtenues dans cette étude et celles rapportées dans la littérature.

Sur notre secteur d’étude, nous avons identifié comme sources possibles d’introduction du glyphosate à l’atmosphère :

- les pratiques de désherbage par les particuliers,
- les traitements des surfaces imperméables par la municipalité,
- et les apports externes issus du traitement des cultures situées autour de l’agglomération nantaise.

Site	Nantes (France)	Flandres (Belgique)	Nord-pas Calais (France)
Référence	Cette étude	Quaghebeur et al. (2004)	Delaunay et al. (2006)
Glyphosate ($ng.L^{-1}$)	60 - 470	2,8 - 483	0,1 - 0,19 ($ng.m^{-3}$)
% de détection		10%	14%
AMPA ($ng.L^{-1}$)	50 - 660	20	-
% de détection		13%	

TABLE 3.6 – Comparaison des concentrations en pesticides dans les retombées atmosphériques

Concernant l'utilisation des pesticides par les habitants du secteur, nous n'avons pas pu récupérer d'information en raison de l'impossibilité de réaliser des enquêtes (absence d'autorisation technique). Cependant, en ce qui concerne les pratiques menées par la municipalité, une information ponctuelle donnée par Nantes Habitat a rapporté l'application des herbicides à base de glyphosate en période estivale sur les allées non raccordées directement au réseau d'assainissement pluvial.

Pour les apports externes de glyphosate au bassin versant, il est probable que cette molécule provienne de l'application d'herbicides à base de glyphosate sur les cultures proches de l'agglomération nantaise (principalement cultures viticoles, maraîchères et horticoles, (figure 3.10). Pour les cultures viticoles, la SRPV (Service régional de la protection des végétaux) de la région Pays de la Loire a rapporté que la dose de glyphosate appliquée par les agriculteurs reste proche de la dose tolérée qui est de $2,2 kg.ha^{-1}$.

A Nantes, la présence dans l'air de produits phytosanitaires utilisés dans le traitement des cultures situées autour de l'agglomération a été mise en évidence auparavant par des études menées par Air Pays de la Loire (Air Pays de la Loire, 2002, 2005). Ainsi, dans l'étude menée en 2004 sur la mesure des produits phytosanitaires de deux zones viticoles situées à 15 et 22 km au sud de la ville de Nantes et à Nantes même, Air Pays de la Loire a montré que l'évolution temporelle des teneurs en folpet (fongicide) et chlorphyrifos éthyl (insecticide) à Nantes est synchronisée avec celle observée dans les zones viticoles pendant les périodes d'épandage. Cependant, les teneurs sur la ville de Nantes sont restées entre 8 et 10 fois plus faibles que celles des zones rurales.

Pendant cette étude, les flux journaliers et annuels de micropolluants organiques n'ont pas été déterminés en raison des faibles concentrations et pourcentages de détection des substances dans nos échantillons.

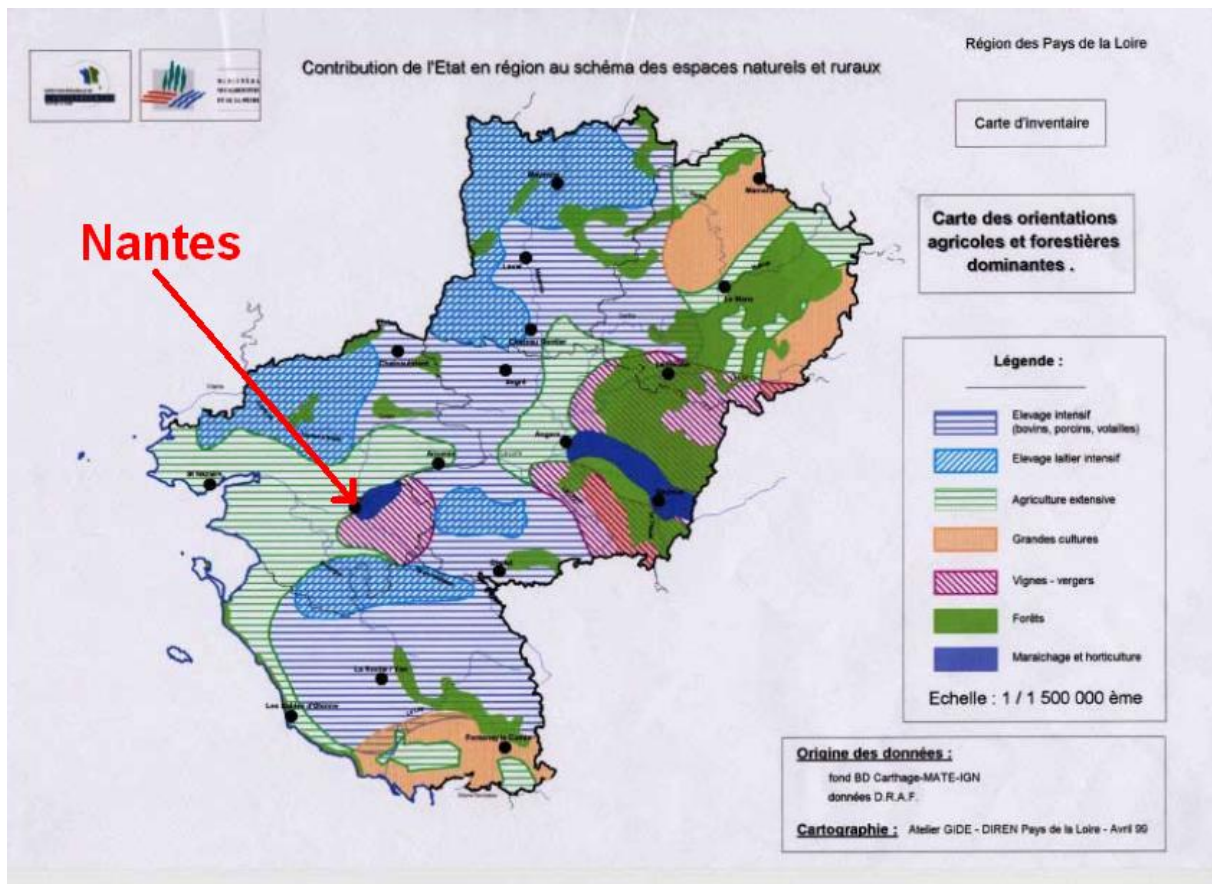


FIGURE 3.10 – Orientations agricoles et forestières dominantes dans la région de pays de la Loire (Air Pays de la Loire, 2005)

3.3.4 Flux de métaux

Lors de ce travail, nous avons calculé les flux journaliers et annuels en métaux. Nous avons effectué le calcul des flux journaliers pour chaque période de campagne à partir de la concentration normalisée, de la pluie totale tombée pendant chaque période de collecte et de la durée totale de chaque campagne (tableau 3.1).

En ce qui concerne le flux annuel, nous avons considéré uniquement l'année 2008. Les campagnes en 2008 ne couvrent qu'une durée de 5 mois. Il nous manque donc l'information sur les concentrations sur le reste de l'année. Nous venons de montrer qu'aucune corrélation n'existe entre les concentrations en métaux et la pluie totale tombée, ni entre ces mêmes concentrations et la durée de temps sec. De plus, [Azimi et al. \(2005\)](#) explique que pour des études conduites pendant plus d'un an sur des mesures des retombées atmosphériques, la variation au cours de l'année des dépôts métalliques atmosphériques peut varier d'un facteur 2 à 6. Ces auteurs expliquent également qu'en milieu urbain, le flux atmosphérique métallique ne dépend pas des saisons puisque les principales sources de métaux sont globalement constantes tout au long de l'année. Ces observations nous permettent donc de faire l'extrapolation de nos résultats et de calculer un flux à l'échelle annuelle. Pour cela, nous avons calculé les masses en métaux par unité de surface pour chacune des périodes d'échantillonnage. Les masses correspondant aux périodes manquantes ont été estimés en multipliant les volumes de pluie associé, avec l'une des cinq valeurs de concentration des périodes connues choisie aléatoirement. Les masses des périodes mesurés ajoutés aux masses estimés aléatoirement nous donne une estimation du flux annuel. Cette opération est répétée mille fois afin de déterminer un flux annuel moyen et son intervalle de confiance (méthode bootstrap).

3.3.4.1 Flux journaliers

Les flux journaliers en métaux sont présentés sur la figure 3.11. Le tableau 3.7 synthétise les valeurs de flux obtenues.

Paramètre	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Minimum	<0,1	0,14	3,0	0,7	0,8	10
Q1	-	3,7	8,2	1,2	1,2	37
Médiane	<0,1	5,6	8,6	2,0	1,3	46
Moyenne	0,4	8,2	9,4	5,8	1,9	65
Q3	-	9,3	11	2,5	2,6	75
Maximum	1,6	25	16	31	3,8	175

TABLE 3.7 – Flux journaliers en métaux ($\mu g.m^{-2}.j^{-1}$) des retombées atmosphériques totales

De la même manière que pour les concentrations, de fortes variations dans les flux de métaux sont observées. Les variations de flux évaluées à partir des EIQr sont très élevées. Les EIQr ont

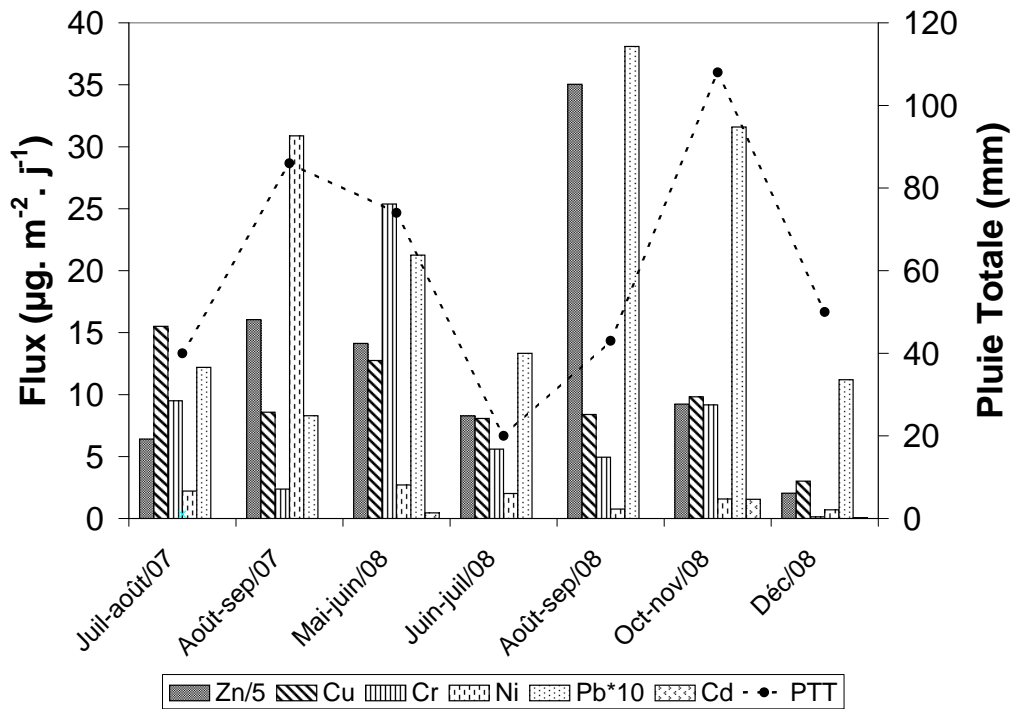


FIGURE 3.11 – Flux journaliers de métaux et pluie totale tombée lors de chaque période de mesure

été estimés à 36 % pour le cuivre, 64 % pour le nickel, 84 % pour le zinc, 100 % pour le chrome et 110 % pour le plomb.

3.3.4.2 Influence des conditions météorologiques

Afin d'observer s'il existe une influence des conditions météorologiques sur le flux de polluants métalliques dans les retombées atmosphériques, des corrélations ont été établies avec les paramètres pluviométriques tels que : la pluie totale tombée et la durée maximale de temps sec. Les corrélations ont été évaluées à partir du coefficient de corrélation de Pearson. Afin de considérer les corrélations significatives, des tests bilatéraux avec un seuil d'acceptation pour $\alpha \geq 0,05$ ont été réalisés. Pour la plupart des paramètres, les

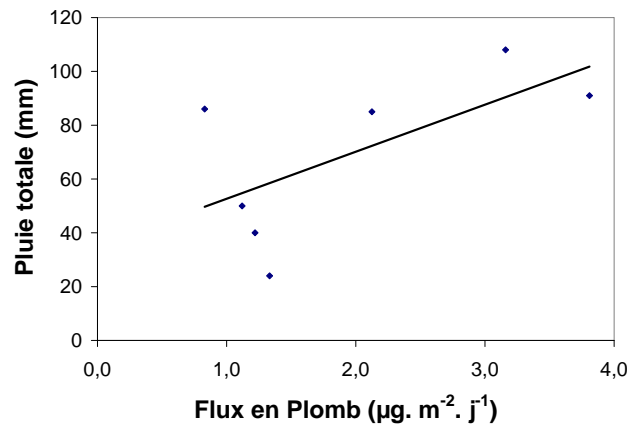


FIGURE 3.12 – Graphiques de corrélation entre le flux journalier en Pb et la pluie totale

coefficients de corrélation se trouvent entre -0,2 et 0,2 (tableau 3.8). La seule corrélation observée est entre le flux journalier de plomb et la pluie totale tombée. Cependant, ce dernier après analyse graphique des données n'as pas été validée (figure 3.12).

Métaux	DTS	PT	Métaux	DTS	PT
Cd	N.D	N.D	Cr	-0,269	0,242
Cu	-0,146	0,052	Ni	0,221	0,229
Pb	0,013	0,643	Zn	0,458	0,508

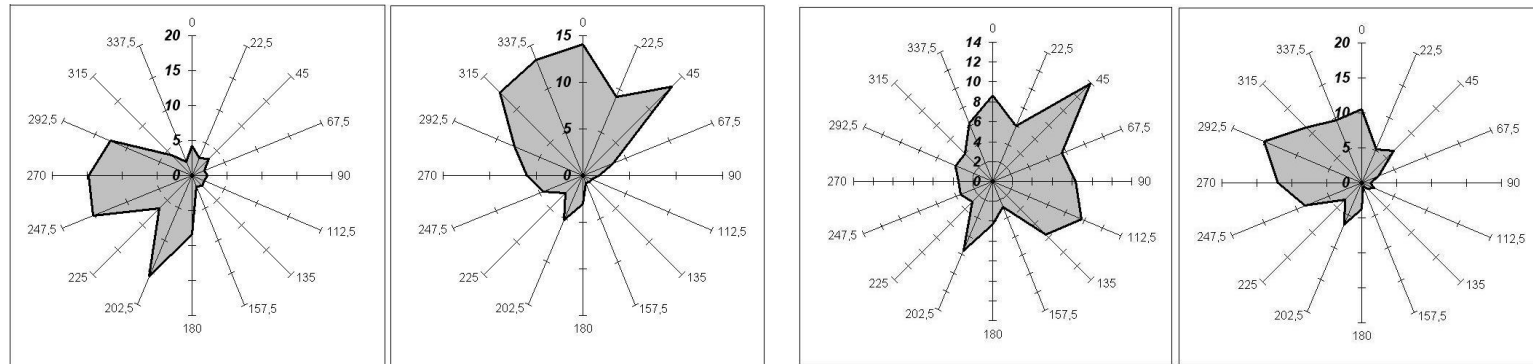
TABLE 3.8 – Coefficients de corrélation de Pearson

Par ailleurs, il est bien connu que la direction et la vitesse du vent ont une forte influence sur la masse de polluants présents dans l'atmosphère (Garnaud et al., 2001). Sur la totalité des campagnes, prédominent les vents des vitesses faibles à modérés (entre 2 et 5 $m.s^{-1}$). Ainsi, environ 50 % du temps, les vitesses sont comprises entre 0 et 2 $m.s^{-1}$, le reste du temps les vitesses varient entre 2 et 4 $m.s^{-1}$. Les vitesses supérieures à 5 $m.s^{-1}$ sont très rares. En raison de cette homogénéité, lors de l'évaluation de la variabilité de flux journaliers en polluants cette variable n'as pas été prise en compte. Le tableau 3.9 récapitule le pourcentage de répartition de la vitesse du vent et les directions des vents dominants pour chaque campagne.

Période	Direction des vents dominants	Répartition vitesse du vent (%)			
		0-2 $m.s^{-1}$	2-4 $m.s^{-1}$	4-5 $m.s^{-1}$	>5 $m.s^{-1}$
Juillet-août 07	Vents d'Ouest à Sud-Sud Ouest	47,7	49,8	2,4	0
Août-sept 07	Vents de Nord Nord Ouest	48	44	7,7	0,2
Mai-juin 08	Vents de Sud Est à Nord Est	70	29,5	0,5	0
Juin-juil 08	Vents de Nord ouest	49,5	49,1	1,3	0,1
Août-sep 08	Vents de Nord Est à Sud ouest	56,8	38,2	3,7	1,2
Oct-nov 08	Vents de Nord ouest à Sud ouest	52,3	41	4	2,6
Décembre 08	Vents de Ouest à Nord ouest	59,5	37,2	2,5	0,8

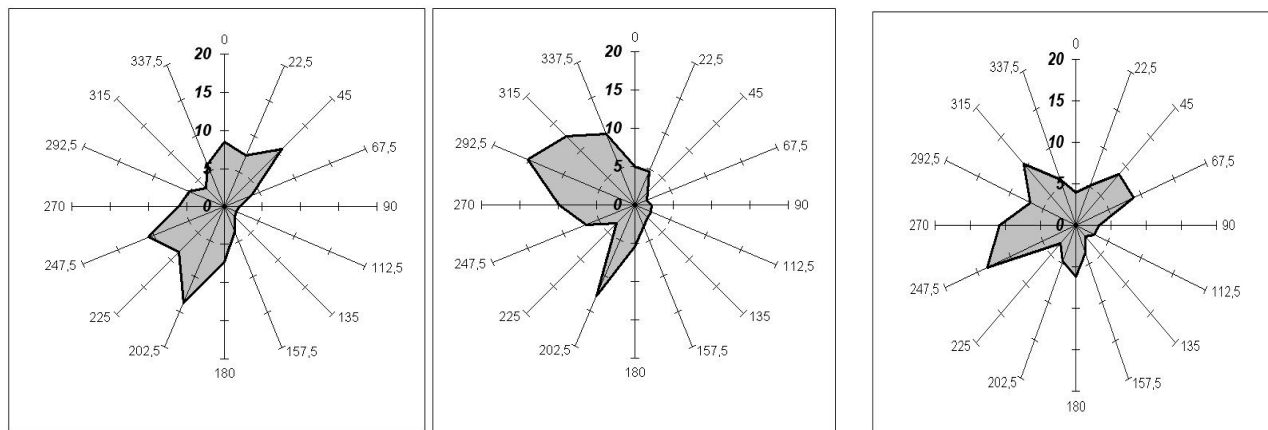
TABLE 3.9 – Caractéristiques des vents pour les périodes d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales

D'après l'analyse de la direction des vents (tableau 3.9 et figure 3.13), de fortes variations entre campagne sont observées, mais aucune association entre les directions des vents et les flux journaliers de métaux n'a pu être établie.



(a) Juillet - Aout 2007 (à gauche) et août - septembre 2007 (à droite)

(b) Mai - juin 2008 (à gauche) et juin - juillet 2008 (à droite)



(c) Août - septembre 2008 (à gauche) et octobre - novembre 2008 (à droite)

(d) Décembre 2008

FIGURE 3.13 – Direction des vents sur le bassin versant du Pin Sec pour les périodes de collecte des retombées atmosphériques totales. Données mâts météo installé sur le bassin versant du Pin Sec

3.3.4.3 Comparaison avec les flux journaliers estimés à l'île d'Yeu et à Valorena

Afin de situer les flux journaliers estimés dans ce travail parmi les niveaux des flux obtenus sur d'autres sites de mesures, nous avons comparé nos résultats en termes de flux journalier de métaux d'une part avec les résultats obtenus à l'île D'Yeu (site utilisé comme blanc de mesure) et d'autre part avec ceux obtenus par Air Pays de la Loire lors du suivi du niveau de contamination des retombées atmosphériques totales autour du centre technique de valorisation de déchets Valorena. La comparaison avec ce dernier a été effectuée compte tenu de sa proximité à notre site d'étude. En effet, le centre Valorena est localisé à 2,3 km à l'est des bassins versants de Pin Sec et des Gohards. Le tableau 3.10 présente les valeurs maximales et médianes des flux journaliers de métaux issus des campagnes de collecte des retombées atmosphériques totales au bassin du Pin Sec, à l'île d'Yeu et au centre technique de valorisation de déchets Valorena.

Métaux	Pin Sec	L'île d'Yeu	Valorena
	< 0,1	0,1	0,2
Cd	(<0,1 - 1,6)	(<0,05 - 0,5)	(0,1 - 0,3)
	5,6	9,6	1,2
Cr	(0,1 - 25)	(4,8 - 21)	(0,9 - 1,5)
	8,6	11	13
Cu	(3,0 - 16)	(9,5 - 22)	(7,8 - 23)
	2,0	1,5	4,7
Ni	(0,7 - 31)	(1,5 - 12)	(3,5 - 5,6)
	1,3	2,1	1,9
Pb	(0,8 - 3,8)	(1,5 - 6,7)	(0,7 - 4,0)
	46	22	-
Zn	(10 - 175)	(8,4 - 57)	-

TABLE 3.10 – Flux journaliers de métaux ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) dans les retombées atmosphériques totales. Valeurs médianes et extrêmes.

A partir de cette étude comparative, nous constatons que pour Cd, Cu et Ni les flux journaliers mesurés sur le bassin du Pin Sec, l'île d'Yeu et le centre de valorisation des déchets Valorena sont faibles et globalement similaires entre eux. Les flux de Zn sont toutefois 2 fois plus importants sur le Pin Sec par rapport à l'île d'Yeu. Cette différence peut être expliquée par les apports des sources urbaines telles que le trafic automobile (abrasion des garnitures de freins et pneumatiques, combustion des huiles de moteur et carburants), le chauffage et les surfaces des matériaux construits à base de zinc comme les toitures (couvertures et accessoires). En ce qui concerne le Cr, les flux journaliers estimés autour du centre Valorena sont entre 5 et 12 fois plus faibles que ceux mesurés au Pin Sec et à l'île d'Yeu. La gamme de flux de Cr estimés sur le bassin du Pin Sec et à l'île d'Yeu sont similaires.

3.3.4.4 Flux annuels

Le tableau 3.11 présente le flux annuel de polluants métalliques estimé pour l'année 2008.

Métaux	Nantes	Bouguenais	Angleterre ³	Los Angeles		Paris
	(France) ¹	(France) ²		(U.S.A) ⁴ RAH	(U.S.A) ⁴ RAS	(France) ⁵
Cd	168 (144 - 192)*	80	86 - 362	-	-	70
Cr	3 245 (2 839 - 3 675)*	-	222 - 5 930	0 - 45	250 - 620	-
Cu	3 278 (3 029 - 3 570)*	1 350	2 570 - 37 800	0 - 520	1 800 - 4 600	15 000
Ni	602 (521 - 685)*	-	340 - 4 060	0 - 96	0 - 2 700	-
Pb	912 (842 - 992)*	1 250	1 580 - 9 240	0 - 74	390 - 3 600	12 000
Zn	29 055 (24 569 - 33 697)*	18 000	11 100 - 38 500	0 - 3 900	4 900 - 22 000	53 000

TABLE 3.11 – Comparaison entre les flux annuels de métaux ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$). ¹. Cette étude (* quantiles 10 et 90), ². Legret (2001), ³. Alloway et al. (1999), ⁴. Sabin et al. (2005). RAH : retombées atmosphériques humides, RAS : retombées atmosphériques sèches, ⁵ Azimi et al. (2005)

Les flux annuels de métaux estimés dans cette étude ont été comparés avec ceux rapportés dans la littérature pour des études conduites en sites ruraux (localisés à l'écart des industries et des grands axes routiers) (Alloway et al., 1999; Legret, 2001), péri-urbains (Sabin et al., 2005) et urbains (Azimi et al., 2005) (tableau 3.11). A l'exception du plomb en raison des diminutions des émissions à l'environnement, les valeurs des flux annuels de métaux mesurés dans notre secteur d'étude se situent dans la gamme des valeurs rapportées pour des études menées en sites ruraux et en bassins versants péri-urbains ayant des caractéristiques similaires.

3.3.5 Conclusions

Le suivi de la qualité des retombées atmosphériques totales sur le bassin versant du Pin Sec a mis en évidence des faibles concentrations en métaux, HAP et pesticides. Les concentrations de ces substances sont très variables tout au long de l'étude, notamment pour les HAP et les pesticides. Les HAP sont détectés exclusivement en période hivernale, tandis que les pesticides tels que le glyphosate et l'AMPA sont mesurés lors des périodes estivales. Le chauffage résidentiel s'avère la principale source des HAP. Pour le glyphosate, la source d'introduction à l'atmosphère semblerait être la vaporisation de gouttelettes fines des herbicides à base de cette molécule lors de l'application au sein du bassin versant ou aux alentours.

Mis à part le plomb, pour lequel une diminution des émissions a été constatée suite à l'interdiction de l'essence plombée depuis le 1^{ère} janvier 2000, les flux de métaux estimés dans notre secteur d'étude se situent dans la gamme des valeurs rapportées par des études menées en sites ruraux et en bassins versants péri-urbains de caractéristiques similaires. Par ailleurs, d'après une comparaison avec les flux journaliers de métaux déterminés sur une zone non influencée par des activités anthropiques (L'île d'Yeu) nous avons pu constater que mis à part le zinc, les flux de métaux mesurés au bassin du Pin Sec correspondent au bruit de fond. Les émissions plus importantes de zinc sur le site du Pin Sec s'expliquent par les apports de sources urbaines (trafic automobile et chauffages).

3.4 Identification et analyses des particules atmosphériques

L'identification et l'analyse des particules atmosphériques ont été réalisées à partir de l'échantillonnage des poussières urbaines (inférieures à 10 μm) et des particules présentes dans l'eau de pluie. Les poussières urbaines ont été prélevées en continu par Air Pays de la Loire entre le 16 mai et le 19 juin 2008 et du 19 juin au 3 juillet 2008 sur le centre GOSS « systèmes graphiques de Nantes » situé en bordure du bassin du Pin Sec. La concentration moyenne en PM10 récupérées pendant les périodes de prélèvement est de 12 et 13 $\mu g.m^{-3}$. Pour l'observation des particules présentes dans la pluie, nous avons collecté la pluie du 15 juin 2008 qui présente les caractéristiques suivantes : une hauteur totale de 12 mm, une durée de temps sec de 9 jours et une intensité maximale au pas de temps de 5 min de 30,8 $mm.h^{-1}$.

Pour ces particules atmosphériques, un classement par origine a été réalisé tout en prenant en compte la morphologie, la taille et la composition chimique. Ainsi, quatre groupes de particules ont été établis : deux groupes correspondant aux particules organiques et minérales d'origine naturelle et deux groupes qui regroupent les particules organiques et minérales d'origine anthropique. Le tableau 3.12 présente la description et les caractéristiques des particules observées. Les figures 3.14 à 3.20 montrent les images prises pour les différentes particules identifiées.

3.4.1 Poussières atmosphériques

Parmi les particules majoritairement observées dans cet échantillon, se trouvent les particules classées dans le premier groupe correspondant aux particules d'origine biologique (environ 70% des particules) (figure 3.14). Bien que ces particules soient d'une très grande diversité, les grains de pollen restent les plus courants (Figure 3.14(a)). Des études réalisées sur l'identification des particules atmosphériques ont rapporté des résultats similaires concernant le pourcentage de particules d'origine biologique présentes dans l'échantillon (Esbert et al., 2001; Ebert et al., 2004; Kim, 2007).

Morphologie	Taille (μm)	Composition chimique	Description
Particules organiques	variable	Carbone et oxygène	Particules organiques d'origine biologique (bactéries, pollens, feuilles)
Particules sphériques à surface poreuse	20 - 80	Carbone et oxygène	Particules organiques d'origine anthropique
Particules fibreuses brillantes	15-23	Carbone et oxygène	Particules organiques d'origine anthropique
Particules plates irrégulières	5 - 100	E.M :Si, Al. K, Na Mg,Fe, Ti	Aluminosilicates
Agglomérats de particules plates	30 - 230	E.M :Si, Al. K, Na Mg, Fe, Ti.	Aluminosilicates
Particules sphériques	10	Si et Al	Particule anthropique
	2 - 6	Fe	Oxydes de fer

TABLE 3.12 – Taille, morphologie et composition chimique des particules atmosphériques

Le deuxième groupe correspond aux particules d'origine minérale, qui ont été observées seules ou sous forme d'agglomérats (Figure 3.15). Parmi les particules d'origine minérale, les plus couramment observées sont les particules à morphologie irrégulière, de surface lisse et de taille variable ($5 \mu m$ à $10 \mu m$) (figure 3.15(a)). Concernant les agglomérats, leur taille varie entre 30 et 230 μm (Figure 3.15(b) et (c)). En raison du protocole utilisé pour l'échantillonnage des PM10, il est peu probable que ces particules aient été collectées. Par conséquent il semblerait que ces agglomérats se soient formés pendant la durée de collecte de l'échantillon (34 et 15 jours).

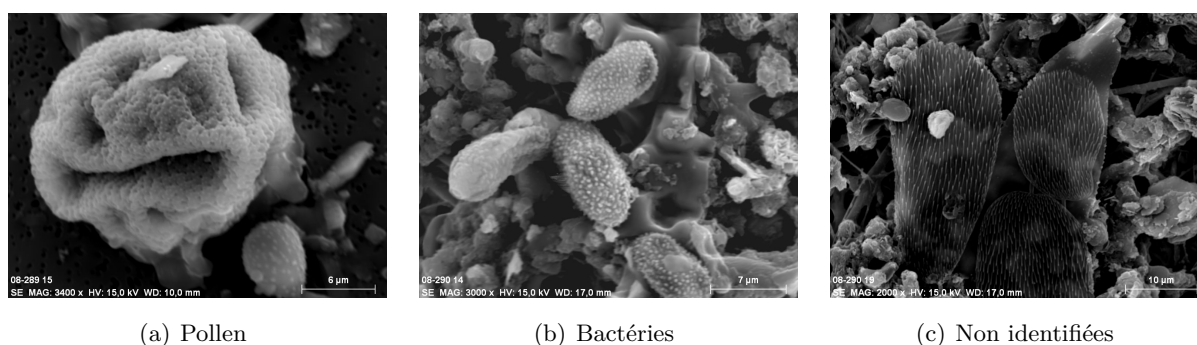


FIGURE 3.14 – Particules atmosphériques d'origine biologique.

Les particules organiques provenant des activités anthropiques classées dans le troisième groupe, ont été identifiées grâce à leur morphologie. Ces particules sont probablement des cendres volantes formées lors du processus de combustion des carburants (figure 3.16). Ainsi, la particule présentée sur la figure 3.16(a) en raison de sa morphologie sphérique, de sa surface poreuse et de sa texture rugueuse a été identifiée comme une particule provenant de la combustion des huiles de moteurs (Motelay-Massei et al., 2006; Esbert et al., 2001). La particule de la figure 3.16(b) semblable aux fibres brillantes a été identifiée par différents études (Wang et al., 2008; Colbeck et al., 1997) comme une particule de suie générée pendant la combustion des carburants.

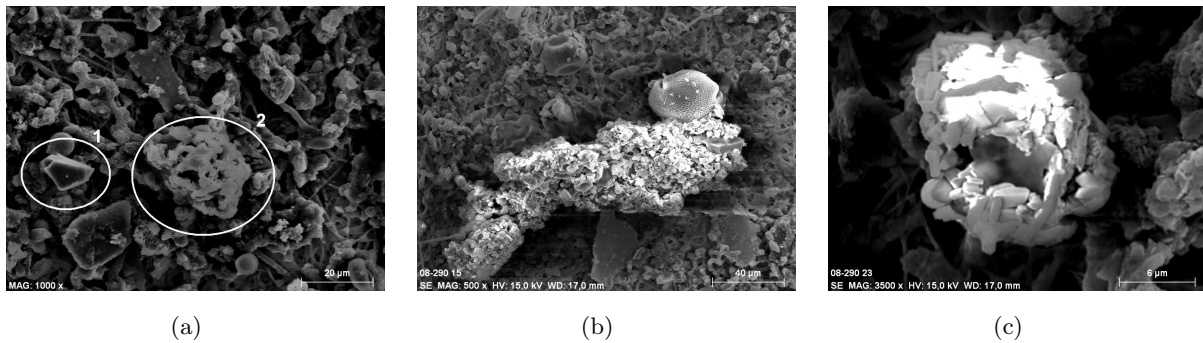


FIGURE 3.15 – Particules atmosphériques d'origine minérale.

Une étude sur l'analyse morphologique des particules atmosphériques PM_{2,5} et PM₁₀ conduite par [Shi et al. \(2003\)](#), a rapporté le changement de morphologie des cendres volantes. Ainsi, les cendres volantes semblables aux fibres brillantes lorsqu'elles sont mises en contact avec l'eau présentent plutôt une morphologie d'éponges brillantes. Ce type de particule a été également observé lors de cette étude ([figure 3.16\(c\)](#))

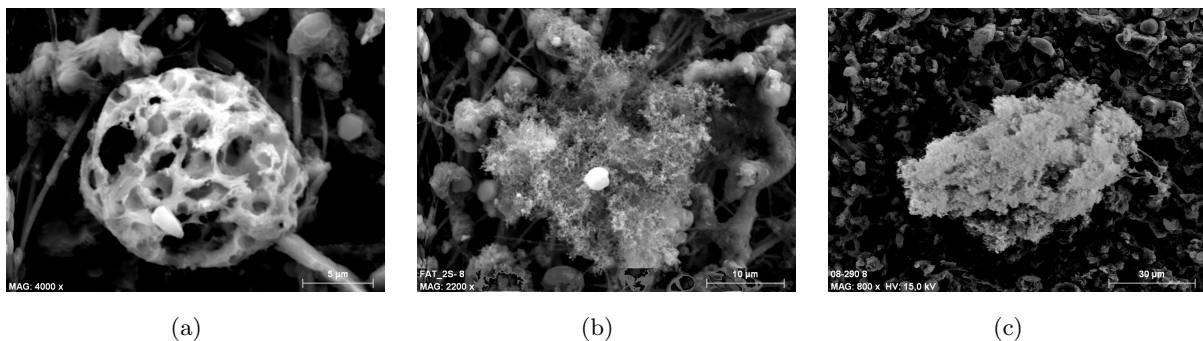


FIGURE 3.16 – Particules atmosphériques d'origine organique provenant des activités anthropiques.

Le dernier groupe correspond aux particules sphériques d'origine anthropique, la taille de ces particules varie entre 2 et 6 μm . Afin de caractériser la composition chimique des particules sphériques, nous avons réalisé l'analyse élémentaire à l'aide de la sonde EDS, d'une zone où la présence de particules sphériques a été prédominante. La [figure 3.17](#) présente la zone analysée ainsi que les cartographies réalisées pour les éléments identifiés au sein des particules (Si, Al, Fe et Ba).

Les particules contenant majoritairement Si et Al sont des cendres volantes formées lors du processus de combustion à élevée température (centrales thermiques, centrales métallurgiques, combustion de carburants) ([Xie et al., 2005](#); [Choël et al., 2007](#)). Concernant les micro-sphères contenant du fer principalement, nous considérons qu'elles sont probablement des oxydes du fer provenant des sources industrielles ([Jones et al., 2006](#)). La taille des micro-particules sphériques observées sur ce filtre varie de 2 à 6 μm .

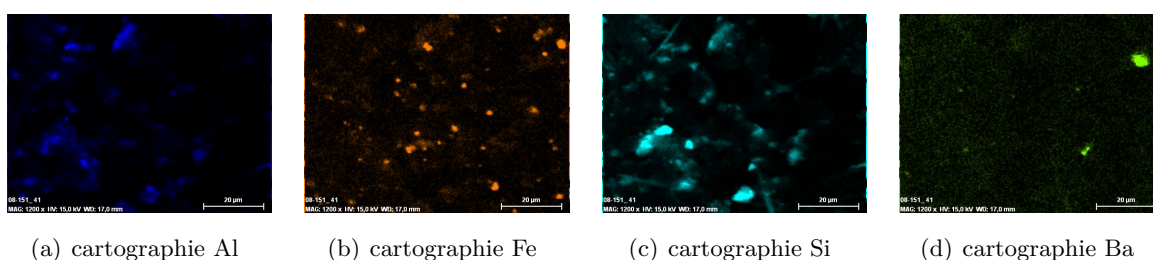
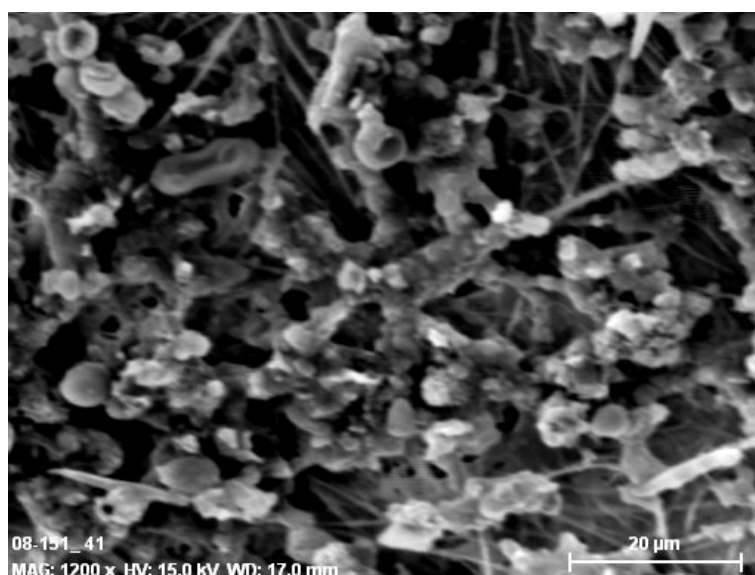


FIGURE 3.17 – Photographie au MEB et distributions élémentaires pour Al, Fe, Si et Ba d'une zone caractérisée par la présence des particules sphériques de petite taille

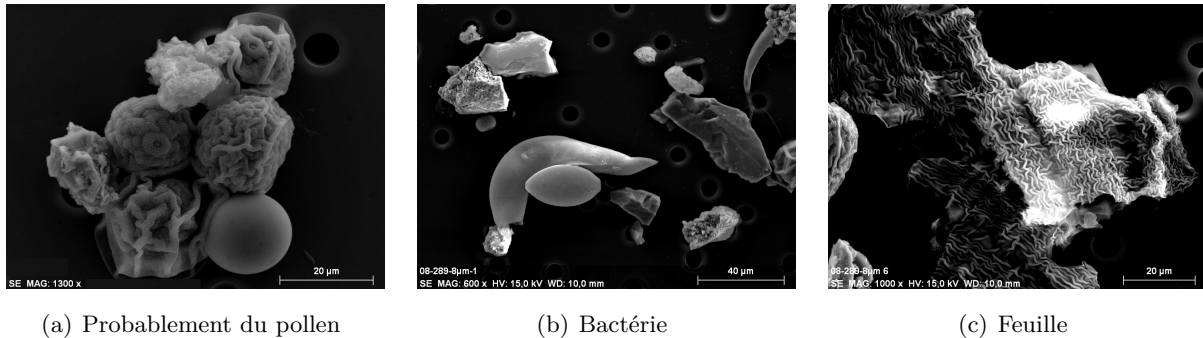
Les cartographies réalisées montrent également deux petites particules contenant principalement du Ba. La présence de Ba a été rapportée par [El-Samrani et al. \(2004\)](#) en association principalement avec le soufre (BaSO_4). Ces auteurs indiquent comme principales sources de sulfate de barium ou baryte les résidus générés par l'abrasion des garnitures de freins ou des peintures utilisées sur les routes. Cependant, le spectre pour cette particule n'a pas montré la présence du S dans la composition chimique, ce qui écarte la possibilité que cette particule soit un sulfate.

3.4.2 Particules présentes dans l'eau de pluie

Comme nous l'avons observé lors de la caractérisation des poussières urbaines atmosphériques, dans l'échantillon d'eau de pluie les particules supérieures à $0,40 \mu\text{m}$ sont principalement des particules organiques d'origine biologique comme les pollens, les bactéries et les petits morceaux de feuilles (figure 3.18).

Des particules à morphologie plate et irrégulière (figure 3.19(b et c)), des agglomérats (figure 3.19(d)) et des cendres volantes formées lors de la combustion de carburants ont également été

identifiées. L'identification élémentaire des particules classées comme plates et irrégulières et des agglomérats a montré comme éléments majoritaires Si et Al associés en faibles proportions à Ca, Mg, Fe, K, Na. Dans cet échantillon, les cendres volantes présentent une morphologie associée à des fibres brillantes un peu gonflées en raison de leur contact avec de l'eau.

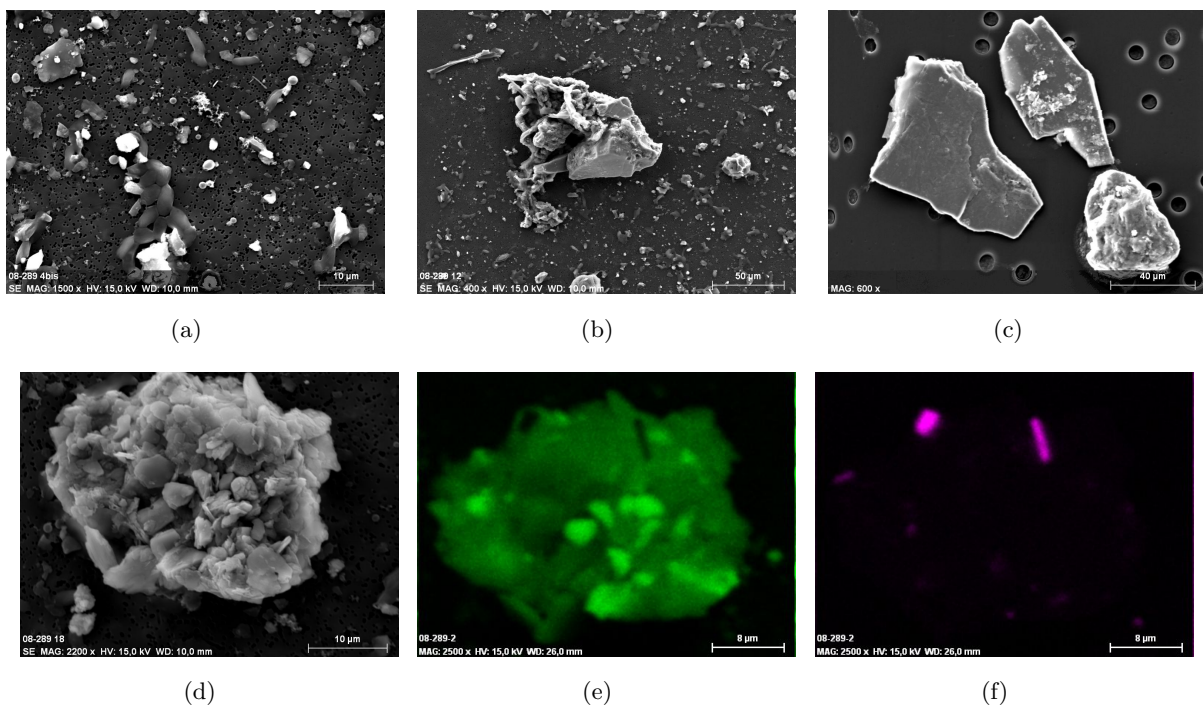


(a) Probablement du pollen

(b) Bactérie

(c) Feuille

FIGURE 3.18 – Particules organiques d'origine biologique observées dans l'échantillon d'eau de pluie



(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

FIGURE 3.19 – Particules observées sur l'échantillon d'eau de pluie. a. Silicates et particules organiques, b et c. Silicates, d. Regroupement des particules : silicates, e. Spectre particules contenant Si (photographie d), f. Spectre particules contenant Ti (photographie d.)

Lors des observations, des particules sphériques composées principalement de Si et Al ont également été identifiées (figure 3.20). L'origine des particules riches en Al et Si peut être naturelle (érosion du sol), ou anthropique puisqu'elles sont formées pendant les processus de combustion

à températures élevées. L'origine de ces particules est distinguée uniquement par leur morphologie. Ainsi, les particules provenant du sol ont une forme très irrégulière, tandis que les particules d'origine anthropique ont une forme sphérique (Ebert et al., 2004; Choël et al., 2007). Du fait que les particules plates riches en Al et Si et leurs agglomérats présentent une forme irrégulière, on peut considérer qu'elles proviennent principalement de l'érosion du sol et sont d'origine naturelle. En revanche, les particules sphériques riches en Si et Al sont d'origine anthropique (Xie et al., 2005; Choël et al., 2007).

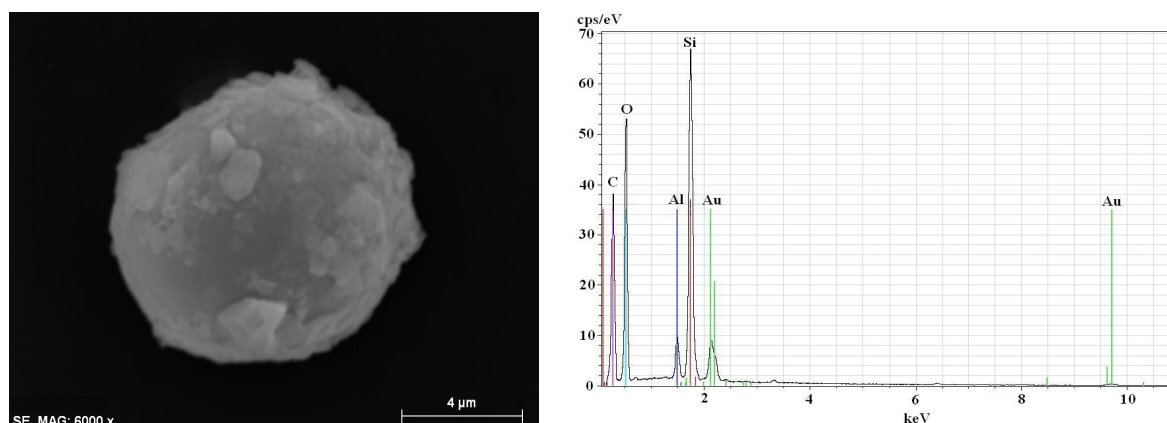


FIGURE 3.20 – Photographie et spectre EDX d'une particule riche en Si et Al d'origine anthropique

3.4.2.1 Conclusion

La caractérisation morphologique et les analyses élémentaires des particules atmosphériques échantillonnées dans l'eau de pluie et dans les poussières atmosphériques nous ont permis d'identifier l'origine des particules les plus couramment observées dans nos échantillons. Ainsi, d'une part nous avons pu identifier des particules d'origine naturelle provenant de l'érosion du sol (aluminosilicates) et des activités biologiques (pollen, bactéries) et d'autre part les particules issues des activités industrielles (oxydes du fer) et de la combustion des carburants (cendres volantes).

Globalement, les particules d'origine anthropique ont été rarement observées. En revanche, en raison de la période de collecte de nos échantillons (période estivale), environ 70% des particules observées sont des particules naturelles d'origine biologique. Les particules riches en Si et Al (aluminosilicates) constituent le deuxième groupe de particules le plus couramment observées.

3.5 Conclusions générales

Sur le bassin versant du Pin Sec, les résultats d'évaluation de la qualité de l'air et des retombées atmosphériques ont montré des niveaux de concentration en micropolluants très faibles. Dans l'air, les concentrations en CO, NO_x, O₃, SO₂ et PM10 mesurées au bassin du Pin Sec sont statistiquement similaires à celles mesurées en zones urbaines majoritairement résidentielles et de faible fréquentation automobile. Les concentrations de ces traceurs de pollution n'ont pas dépassé les seuils réglementaires en moyenne horaire ou moyenne journalière, selon le cas.

Concernant les retombées atmosphériques totales, les concentrations en HAP, pesticides et métaux ont été assez variables d'une campagne à l'autre. Les HAP ont été détectés uniquement pendant les périodes hivernales. Parmi les différentes sources de HAP en milieu urbain, le chauffage (résidentiel et collectif) s'avère la principale source, notamment lors des périodes froides. Pour les pesticides, bien que la plupart des concentrations aient été inférieures aux limites de quantification des méthodes, pendant les campagnes conduites en périodes estivales le glyphosate et l'AMPA ont été détectés. La présence de ces molécules dans les retombées atmosphériques est vraisemblablement due à la volatilisation ou à la dispersion des herbicides à base de glyphosate lors de leur épandage sur des cultures viticoles, maraichères et horticoles proches de Nantes, ou lors du traitement des surfaces imperméables sur la zone d'étude.

En ce qui concerne les métaux étudiés ici, leur abondance relative a été déterminée comme suit : Zn > Cu > Cr ≈ Ni > Pb > Cd. Pour 2008, les flux annuels exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ varient de 3 030 à 3 570 pour le cuivre, de 840 à 990 pour le plomb, de 24 600 à 33 700 pour le zinc, de 2 840 à 3 675 pour le chrome, de 521 à 685 pour le nickel et de 144 à 192 pour le cadmium. D'après l'étude comparative des flux de métaux entre différents sites, nous avons constaté que nos résultats se situent dans la gamme des valeurs rapportées par des études menées sur des sites ruraux et des bassins versants péri-urbains ayant des caractéristiques similaires. Par ailleurs, d'après une comparaison avec les flux journaliers de métaux déterminés sur une zone non influencée par des activités anthropiques (L'île d'Yeu) nous avons pu constater que mis à part le zinc, les flux de métaux mesurés au bassin du Pin Sec correspondent au bruit de fond.

Étant donné la faible densité du trafic et l'absence d'activités industrielles dans le secteur d'étude, il est à noter que les particules d'origine anthropique ont été rarement observées lors de la caractérisation des particules atmosphériques au MEB. Cependant, les particules provenant de l'activité biologique et de l'érosion du sol ont été omniprésentes dans nos échantillons.

Chapitre 4

Caractérisation de la pollution apportée par les surfaces imperméables

Introduction

L'augmentation de la charge polluante de l'eau de pluie lors de son contact avec les surfaces imperméables (chaussées, toits, trottoirs et parkings) a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années ([Xanthopoulos and Hahn, 1990](#); [Förster, 1996b](#); [Barrett et al., 1998](#); [Legret, 2001](#); [Gromaire et al., 2001](#); [Gerecke et al., 2002](#)). Ces études ont permis de mettre en évidence l'influence de facteurs tels que la qualité de l'air, ainsi que les caractéristiques météorologiques et de la zone d'étude (taille, activités développées dans le secteur, type et densité de trafic, composition des surfaces imperméables ...) sur la variabilité des flux et des concentrations en polluants. C'est ainsi que dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à déterminer les niveaux des concentrations et des flux de substances polluantes pouvant être rélarguées ou lessivées lors des événements pluvieux par les surfaces imperméables telles que toitures et chaussées dans une zone péri-urbaine majoritairement résidentielle (bassin versant du Pin Sec).

Ce chapitre présente les résultats obtenus à l'issue de plusieurs campagnes d'échantillonnage réalisées entre août 2007 et décembre 2008 pour les eaux de ruissellement de toiture, et entre octobre 2008 et janvier 2009 pour les eaux de ruissellement de la chaussée. Afin de compléter ces données, des analyses au MEB ont été réalisées pour caractériser les différents types de couvertures étudiés (ardoise, tuile, tôle en zinc et bitume) et les particules en suspension des eaux de ruissellement des toitures.

4.1 Campagnes d'acquisition des données

La collecte des eaux de ruissellement des quatre toits instrumentés à l'intérieur du bassin versant du Pin Sec a été réalisée entre août 2007 et décembre 2008. Au total 17 campagnes ont été menées et 31 pluies ont été échantillonnées. Les eaux de ruissellement des différentes toitures ont été collectées au niveau de la gouttière raccordée à chaque toit. Les analyses suivantes ont été effectuées : paramètres globaux, métaux, HAP et pesticides (diuron, mécoprop, glyphosate et AMPA). Les analyses des HAP et des pesticides ont été réalisées respectivement sur 10 et 8 campagnes parmi les 17 réalisées.

Pour les eaux de ruissellement de la chaussée, en raison des problèmes techniques rencontrés lors de l'instrumentation de ce site, uniquement 3 campagnes d'échantillonnage ont été effectuées. Ces campagnes ont été menées entre octobre 2008 et janvier 2009. Les eaux de ruissellement de la chaussée ont été échantillonnées au niveau d'un avaloir qui collecte les eaux de ruissellement provenant de la rue Riveterie. À l'exception des pesticides, tous les autres paramètres ont été analysés sur ces échantillons. L'analyse des pesticides n'a pas été effectuée puisque toutes les campagnes ont été conduites en hiver. Le tableau 4.1 présente les dates des campagnes et les analyses réalisées.

Site	Date	P.Globaux	Métaux	HAP	Pesticides
T	14/08/2007	✓	✓	-	-
T	17/09/2007	✓	✓	✓	✓
T	18/11/2007	✓	✓	✓	-
T	05/12/2007	✓	✓	✓	-
T	08/12/2007	✓	✓	✓	-
T	11/03/2008	✓	✓	✓	✓
T	30/03/2008	✓	✓	-	-
T	18/04/2008	✓	✓	✓	✓
T	27/05/2008	✓	✓	✓	✓
T	15/06/2008	✓	✓	✓	✓
T	04/07/2008	✓	✓	✓	✓
T	03/08/2008	✓	✓	-	-
T	13/08/2008	✓	✓	-	-
T	04/10/2008	✓	✓	-	-
T	05/10/2008	✓	✓	-	-
T	21/10/2008	✓	✓	-	-
T	13/12/2008	✓	✓	✓	✓
C	15/10/2008	✓	✓	✓	-
C	13/12/2008	✓	✓	✓	-
C	18/01/2009	✓	✓	✓	-

TABLE 4.1 – Analyses et dates des campagnes de collecte des eaux de ruissellement de toiture (T) et de chaussée (C)

La caractérisation des particules en suspension présentes dans les eaux de ruissellement de

toiture a été réalisée par microscopie électronique à balayage couplée à une sonde EDS. Les observations ont été menées après la filtration des échantillons sur des filtres en polycarbonate de taille de pore de 0,4 et 8 μm . La description de la méthodologie suivie pour les observations au MEB est présentée dans le chapitre 2.

4.2 Caractéristiques pluviométriques des campagnes

Pour la plupart des campagnes, plusieurs événements pluvieux successifs (entre 2 et 5) ont été collectés. Les caractéristiques pluviométriques des campagnes ont donc été déterminées à partir des critères définis dans la section 2.2.1. Le tableau 4.2 récapitule ces caractéristiques pluviométriques pour chacune des campagnes de collecte des eaux de ruissellement de toitures et de chaussées.

N° pluie	Site	Date	Hauteur d'eau (mm)	Imax à 5 min ($mm.h^{-1}$)	Durée de collecte (h)	Durée temps sec (h)
1	T	14/08/2007	21	9,1	10,8	164
2	T	17/09/2007	7,2	8,3	3,42	344
3	T	18/11/2007	8,4	5,5	6,2	106
4	T	05/12/2007	3,7	5,5	2,5	62,7
5	T	08/12/2007	15	8,2	5,1	31,5
6	T	11/03/2008	8,0	7,1	10,4	11,1
7	T	30/03/2008	11,8	7,0	6,2	40,4
8	T	18/04/2008	18,8	8,3	12,1	104,7
9	T	27/05/2008	14,3	6,0	9,7	41,7
10	T	15/06/2008	12	30,8	2,9	222
11	T	04/07/2008	10,1	15,6	4,3	46,9
12	T	02/08/2008	3,4	2,3	3,6	27,2
13	T	13/08/2008	0,9	8,4	0,17	14
14	T	04/10/2008	0,8	6,2	0,7	242
15	T	05/10/2008	12,4	8,6	5,1	15
16	C	15/10/2008	2,4	3,65	3,5	184
17	T	21/10/2008	3,8	3,6	3,6	1
18	T, C	13/12/2008	26	22,8	8,9	46
19	C	18/01/2009	2,7	21,8	0,6	7

TABLE 4.2 – Caractéristiques des événements pluvieux collectés pour les eaux de ruissellement de toitures (T) et de chaussée (C)

Les caractéristiques pluviométriques sont très variables d'une campagne à l'autre. Pour les campagnes des eaux de ruissellement de toiture, l'intensité maximale à 5 minutes varie entre 2,3 et 31 $mm.h^{-1}$, les durées de temps sec restent assez faibles, avec une médiane de 36 heures et une hauteur totale d'eau précipitée et échantillonnée variant entre 1 et 26 mm. Pour les eaux de ruissellement de la chaussée, deux pluies de forte intensité (22 $mm.h^{-1}$) et une d'intensité faible (3,6 $mm.h^{-1}$) ont été échantillonnées. La hauteur totale d'eau et la durée de temps sec varient

entre 2,4 et 26 mm et 7 à 184 heures respectivement.

La représentativité des événements pluvieux échantillonnés au sein de la totalité des précipitations ayant eu lieu pendant les deux années de durée de cette étude (2007 et 2008) a été évaluée en comparant la fréquence des précipitations en termes de : hauteur d'eau, intensité maximale à 5 min et durée de temps sec (figures 4.1). Au total, 215 événements pluvieux ont été recensés pour 2007 et 256 pour 2008. Ces deux années la pluviométrie s'est caractérisée par des précipitations fréquentes mais peu importantes caractéristiques du climat océanique de la région nantaise. Plus de 80 % des pluies ont une hauteur inférieure à 5 mm. L'intensité maximale à 5 minutes pour 52 % des pluies en 2007 et 60% en 2008 ne dépassent pas le 5 mm.h^{-1} . La durée de temps sec pour 70 % des pluies est inférieure à 24 heures. La pluviométrie totale en 2007 et 2008 est respectivement de 850 et 889 mm. Elle reste légèrement supérieure à celle estimée par Météo France pour les 10 dernières années (800 mm).

Pour les événements pluvieux échantillonnés, les fréquences de hauteur d'eau, d'intensité maximale à 5 min et de durée de temps sec sont présentées sur la figure 4.2. Globalement, nous pouvons considérer que ces événements pluvieux sont représentatifs des caractéristiques pluviométriques observées pendant les deux années d'étude. Ainsi, de la même manière que pour l'ensemble des précipitations en 2007 et en 2008, la hauteur des précipitations est généralement inférieure à 5 mm (64 % des précipitations). L'intensité maximale est comprise entre 3 et 10 mm.h^{-1} . Les durées de temps sec sont courtes avec 58 % des précipitations présentant des durées entre 0,7 et 12 heures.

L'évaluation de la période de retour des événements pluvieux étudiés a été faite à partir des courbes IDF (Intensité-Durée-Fréquence). Ces courbes ont été constituées pour des durées de 5 et 30 minutes à partir des données pluviométriques acquises entre 1999 et 2006 sur le bassin versant des Gohards et sont en accord avec les courbes établies sur le bassin versant de Rezé pour onze ans de mesures (Mosini et al., 2000). Étant donné la taille importante de l'échantillon adopté, les périodes de retour sont directement déduites des fréquences empiriques observées. Le graphique d'intensité maximale (mm.h^{-1}) en fonction du période de retour est présenté dans l'annexe C. A l'exception des événements pluvieux du 15/06/2008 et du 13/12/2008, la période de retour pour I_{max} à 5 min des précipitations est égale ou inférieure à 1 mois. Les événements pluvieux du 15/06/2008 et du 13/12/2008 présentent des périodes de retour de 8 et 3 mois.

4.3 Détection des polluants dans les eaux de ruissellement

Dans les échantillons d'eaux de ruissellement de toiture, la détection des polluants au sein des échantillons est très variable. Les métaux sont les polluants les plus couramment détectés. Selon le métal considéré, des concentrations supérieures aux limites de quantification de la méthode sont mesurées dans 82 à 100% des échantillons. Pour les HAP et les pesticides les pourcentages

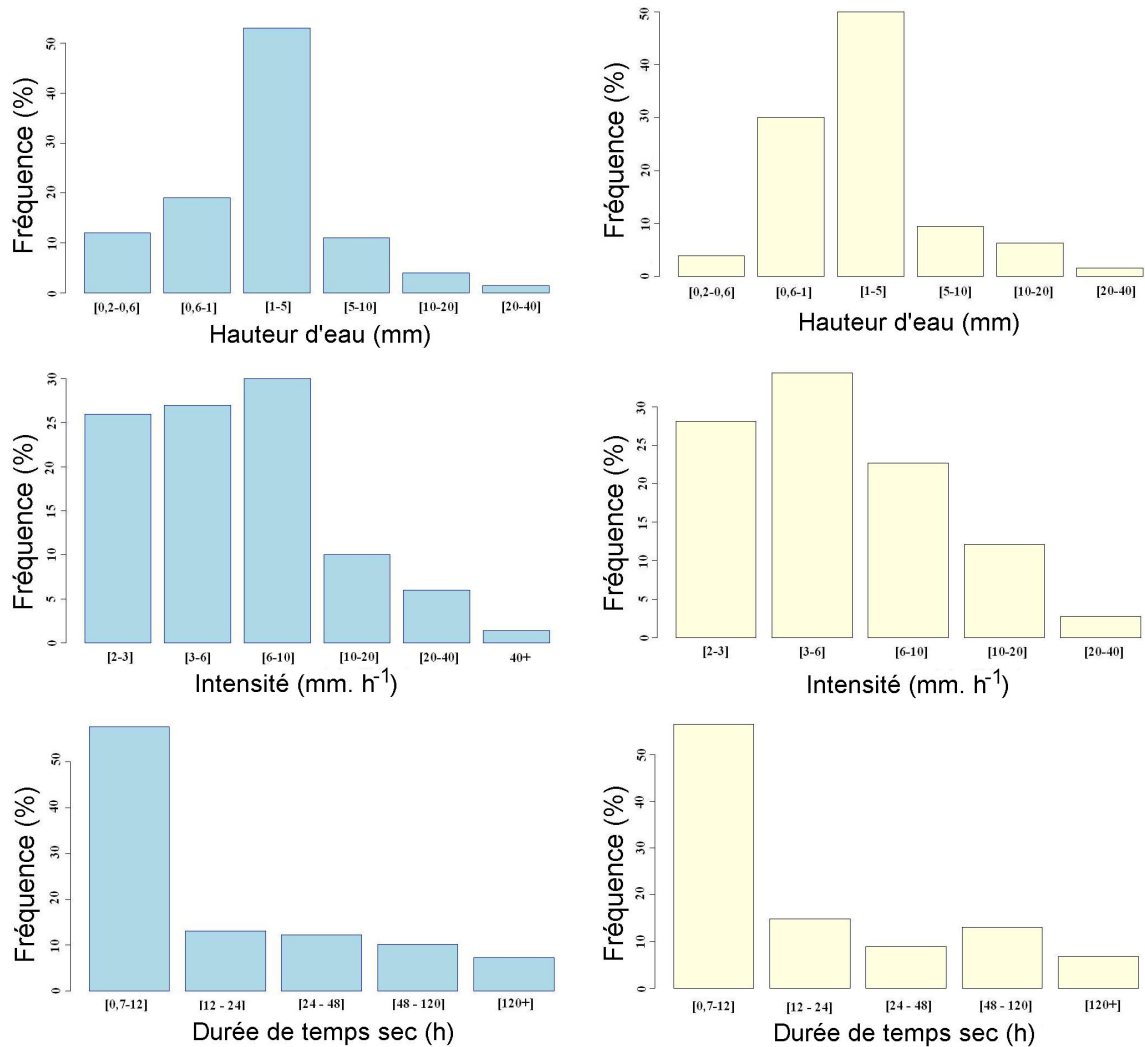


FIGURE 4.1 – Distribution des hauteurs d'eau, intensité et durée de temps sec pour les précipitations en 2007 (à gauche) et 2008 (à droite)

d'échantillons présentant une concentration supérieure aux limites de quantification est beaucoup plus faible. Ces substances sont quantifiées au maximum dans 25% des échantillons analysés. La figure 4.3 présente le pourcentage de détection de chacune des substances sur l'ensemble des campagnes réalisées.

Pour les eaux de ruissellement de chaussée, les concentrations en métaux sont toujours supérieures aux limites de quantification, tandis que les HAP sont quantifiés uniquement sur 2 des 3 campagnes réalisées.

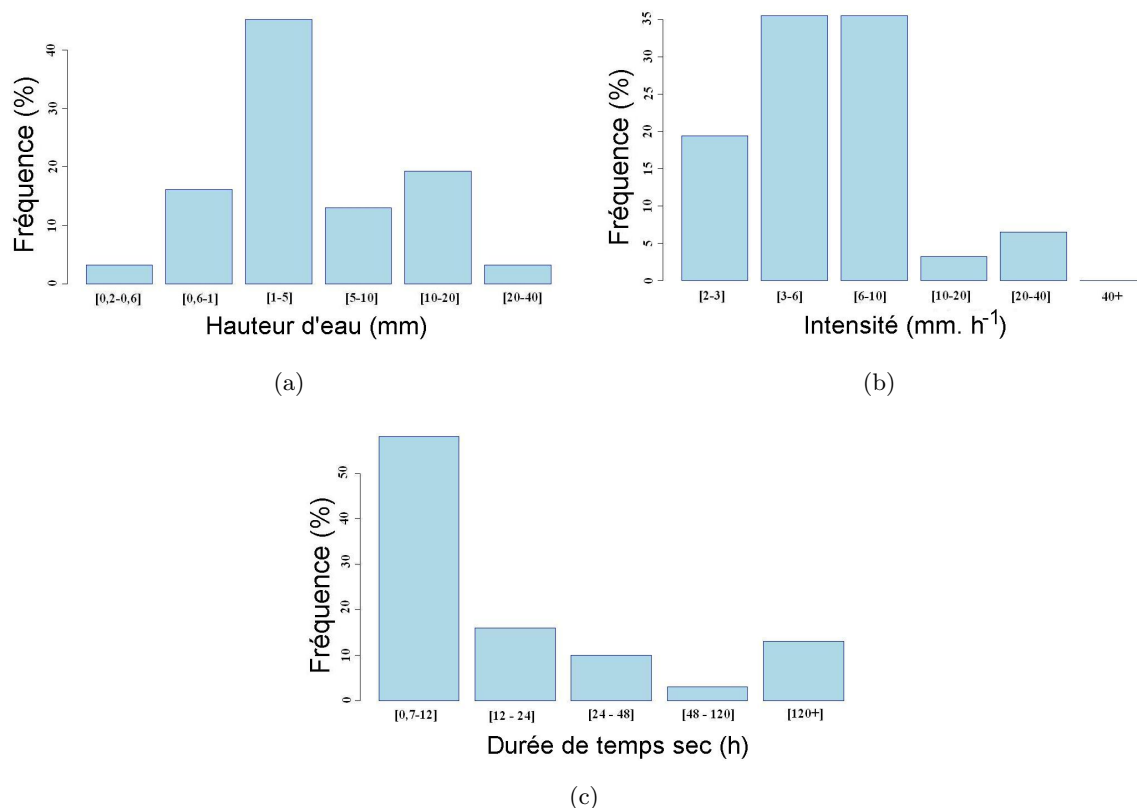


FIGURE 4.2 – Distribution des hauteurs d'eau (a), intensité maximale à 5 min (b) et durée totale de temps sec (c) des événements pluvieux échantillonnés lors des campagnes réalisées en 2007 et 2008

4.3.1 Analyse des données

4.3.1.1 Paramètres globaux et éléments traces métalliques

Les tableaux 4.3 et 4.4, présentent un récapitulatif des résultats obtenus pour les paramètres globaux (pH, conductivité, MES et COT) et les métaux (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb et Ni) lors de la caractérisation et du suivi des polluants dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables (bitume, tuile, tôle en zinc, ardoise et chaussée).

Les eaux de ruissellement provenant des quatre toitures présentent des valeurs de pH légèrement acides et similaires à celles mesurées pour les retombées atmosphériques totales (entre 5,3 et 6,8). Les valeurs médianes du pH pour ces eaux varient entre 5,3 et 6,4. Pour les eaux de ruissellement de chaussée le pH est supérieur. Il reste autour de la neutralité avec des valeurs allant de 6,6 à 7,0. L'augmentation du pH de l'eau de pluie lors du contact avec les surfaces imperméables est provoquée par la dissolution soit des particules déposées sur la surface, soit du matériau lui même. Pour la conductivité, les valeurs varient fortement d'une campagne à l'autre. Les gammes de valeurs de conductivité pour les eaux de toiture se situent entre 17 et 75 $\mu S.cm^{-1}$. Les valeurs médianes sont : 42 $\mu S.cm^{-1}$ pour le toit en bitume, 27 $\mu S.cm^{-1}$ pour le toit en tuile, 35 $\mu S.cm^{-1}$ pour le toit en zinc et 30 $\mu S.cm^{-1}$ pour le toit en ardoise. Globalement, ces valeurs

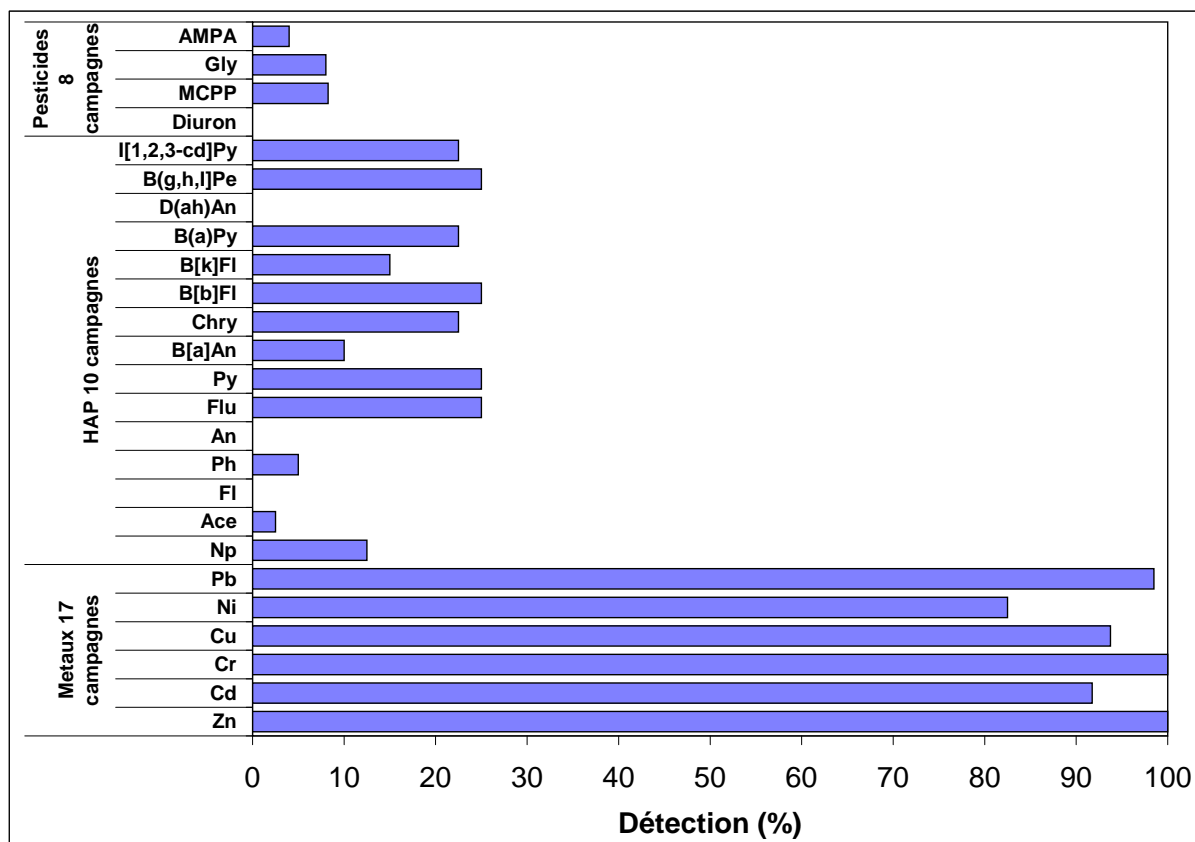


FIGURE 4.3 – Pourcentage de détection des substances analysées dans les eaux de ruissellement de toiture

restent légèrement supérieures à la valeur médiane de la conductivité déterminée pour les retombées atmosphériques ($25 \mu S.cm^{-1}$). Cette différence peut être attribuée aux contributions des ions relargués par les toitures lors du ruissellement de l'eau. Pour les eaux de ruissellement de chaussée la conductivité est de 7 à 10 fois plus importante que les valeurs médianes estimées pour les eaux de ruissellement de toiture ou les retombées atmosphériques. Les valeurs de conductivité se situent autour de $280 \mu S.cm^{-1}$. En effet, la dégradation de la chaussée et le lessivage des particules qui s'y sont déposées apportent des concentrations en ions assez élevées.

Concernant les matières en suspension (MES) et le carbone organique total (COT), les concentrations dans les eaux de ruissellement de toitures restent faibles et du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les retombées atmosphériques totales (de 2 à $35 mg.L^{-1}$ pour les MES et de 1 à $12 mg.L^{-1}$ pour le COT). Pour les MES, la gamme des concentrations se situe entre 3 et $10 mg.L^{-1}$ avec quelques valeurs exceptionnelles allant de 20 à $37 mg.L^{-1}$. Pour le COT, les valeurs sont comprises entre 1,8 et $13 mg.L^{-1}$. Globalement, les concentrations en COT des eaux de ruissellement des toits en bitume et en tuile sont plus fortes que celles mesurées dans les eaux de ruissellement des toits en zinc et en ardoise. En effet, nous avons constaté que la présence d'algues, ou de mousses, est plus importante sur les toits en bitume et en tuile. Donc, nous supposons que la différence de concentration en COT est due à l'apport de

Paramètre	Statistiques	Bitume	Tuile	Tôle en Zinc	Ardoise	Chaussée
pH	Minimum	4,5	3,2	5,3	4,4	6,6
	Q1	5,4	5,3	5,7	5,5	-
	Médiane	5,6	5,4	6,2	5,8	6,8
	Moyenne	5,4	5,3	6,1	5,7	-
	Q3	5,8	5,7	6,4	6,0	-
	Maximum	6,0	6,5	6,7	6,7	7,0
Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$)	Minimum	11	9	13	9	262
	Q1	26	17	24	24	-
	Médiane	42	27	35	30	285
	Moyenne	72	49	58	53	-
	Q3	75	66	61	62	-
	Maximum	255	165	174	165	302
MES ($mg.L^{-1}$)	Minimum	3,7	2,0	2,0	2,0	44
	Q1	5,5	3,1	4,2	2,6	-
	Médiane	7,9	5,2	6,0	3,8	51
	Moyenne	10	7,4	8,2	5,3	-
	Q3	10	7,3	7,5	6,6	-
	Maximum	38	35	34	20	100
COT ($mg.L^{-1}$)	Minimum	3,3	2,4	1,1	1,0	4,8
	Q1	3,8	3,1	1,8	1,8	-
	Médiane	7,6	5,4	2,4	2,3	9,0
	Moyenne	13	9,5	2,9	3,1	-
	Q3	13	7,7	3,6	4,0	-
	Maximum	73	61	6,8	8,9	24

TABLE 4.3 – Résultats de pH, conductivité, MES et COT des eaux de ruissellement des surfaces imperméables

matière organique provenant des matières végétales (mousses) qui se trouvent sur ces toits. De plus, pour le toit en bitume, le relargage des substances organiques peut être un autre apport non négligeable à la concentration totale en COT.

Pour les eaux de ruissellement de chaussée, les concentrations en MES sont environ de 6 à 11 fois plus fortes que celles mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures. Pour le COT la différence des concentrations est moins forte. Les eaux de ruissellement de chaussée présentent des concentrations de 2 à 4 fois plus élevées que les eaux de ruissellement de toiture. Cette différence de concentrations en MES et COT n'est pas surprenante, elle est liée aux apports du trafic automobile, aux excréments des animaux et à la présence importante de végétation (arbres, zones vertes).

En ce qui concerne les métaux, de fortes variations entre les concentrations mesurées d'une campagne à l'autre et d'un site à l'autre sont observées (tableau 4.4). La représentation graphique sous forme de boîte à moustaches, ou box plot, pour les données des eaux de ruissellement de toiture montre ces variations (figures 4.4, 4.5 et 4.6). Pour les eaux de ruissellement des chaussées, cette représentation graphique n'a pas été utilisée en raison du faible nombre de données

disponibles.

Paramètre	Statistiques	Bitume	Tuile	Tôle en Zinc	Ardoise	Chaussée
Cd	Minimum	<LQ	0,1	<LQ	0,2	0,1
	Médiane	0,4	0,4	0,2	0,7	0,5
	Maximum	2,6	4,0	0,8	2,8	0,8
Ni	Minimum	<LQ	<LQ	<LQ	1,0	2,2
	Médiane	2,4	2,3	1,9	4,3	8,2
	Maximum	5,4	4,1	7,3	17	12
Cr	Minimum	<LQ	1,3	<LQ	1,5	2,0
	Médiane	2,9	1,7	3,2	2,7	4,9
	Maximum	9,7	6,5	11	6,2	5,1
Cu	Minimum	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	16
	Médiane	5,4	4,3	3,4	4,3	18
	Maximum	25	14	11	14	23
Pb	Minimum	36	4,0	1,9	1,0	2,3
	Médiane	76	79	6,5	4,4	8,2
	Maximum	652	208	58	137	18
Zn	Minimum	121	346	1 263	434	66
	Médiane	230	569	4 244	1 598	212
	Maximum	958	3 256	8 174	7 300	350

TABLE 4.4 – Concentrations médianes et extrêmes en métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables

A partir des concentrations en métaux mesurées pour les différents sites, plusieurs points sont révélés. Tout d'abord, on observe que pour le cadmium, les concentrations sont faibles et proches de la limite de quantification. Pour les eaux de ruissellement de toitures les variations des concentrations évaluées à partir des écarts interquartiles relatifs (EIQR) sont élevées. Les EIQR sont respectivement égaux à 60, 96, 145 et 160 % pour les toits en ardoise, tuile, bitume et tôle en zinc. Ces fortes variations s'expliquent par les faibles concentrations en cadmium dans les eaux de ruissellement des toitures. En termes de concentration médiane, les valeurs de tous les sites sont proches, aucune différence significative ne peut être observée.

Deuxièmement, on observe que dans les eaux de ruissellement de toitures les concentrations en cuivre, chrome et nickel sont faibles, mais restent supérieures aux limites de quantification. En général, les gammes de concentrations se trouvent entre 1,5 et 4,5 $\mu g.L^{-1}$ pour le Cr, 2,6 et 7,5 $\mu g.L^{-1}$ pour le Cu et 1,3 et 8,3 $\mu g.L^{-1}$ pour le Ni. De la même manière que pour le cadmium, la variation des concentrations entre les campagnes d'échantillonnage est très forte. Les valeurs des EIQR sont comprises entre 46 et 110 %. Les concentrations en Cr et Cu restent similaires entre les 4 toitures (test statistique de Kruskal-Wallis utilisé avec un seuil de signification de $\alpha = 0,05$). En revanche, pour le nickel, des concentrations deux fois plus élevées sont mesurées dans les eaux provenant du toit en ardoise (figure 4.5.b). Les concentrations médianes estimées pour les toitures en bitume, tuile et tôle en zinc sont similaires entre elles avec une différence

comprise dans l'intervalle de confiance de la mesure. L'origine du nickel dans les eaux de ruissellement provenant du toit en ardoise n'a pu être clairement établie. Nous supposons une contribution des accessoires et/ou de la gouttière. Cette hypothèse reste cependant à vérifier ; dans le cadre de ce travail, la caractérisation chimique de ces matériaux n'a pas été réalisée.

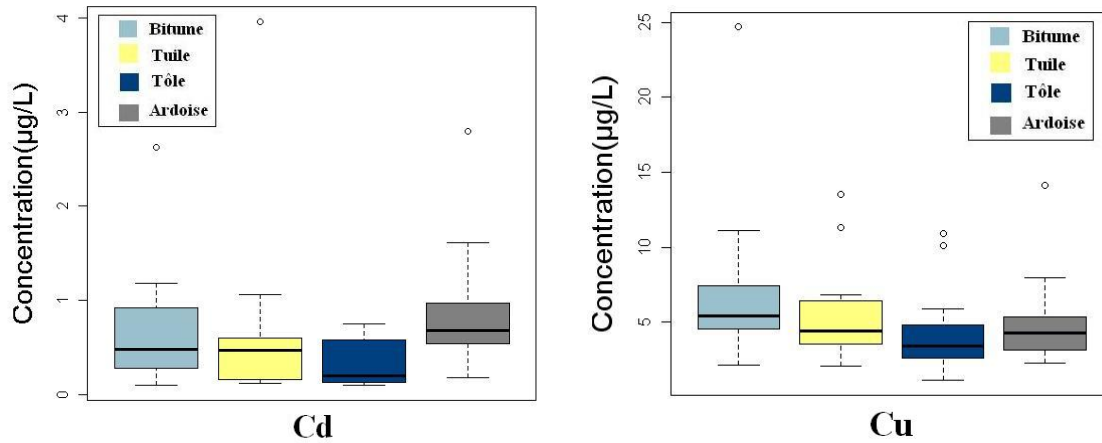


FIGURE 4.4 – Concentration en Cd et Cu dans les eaux de ruissellement des toitures

Pour les eaux de ruissellement de chaussée, la gamme des concentrations en Cr est du même ordre de grandeur que celle des eaux de ruissellement de toiture. En revanche, pour Ni et Cu les concentrations sont de 2 à 4 et de 3 à 5 fois supérieures aux concentrations médianes des eaux de ruissellement de toitures. Cette différence peut être attribuée aux apports liés au trafic automobile (abrasion de freins et pneumatiques) (Thornton et al., 2001).

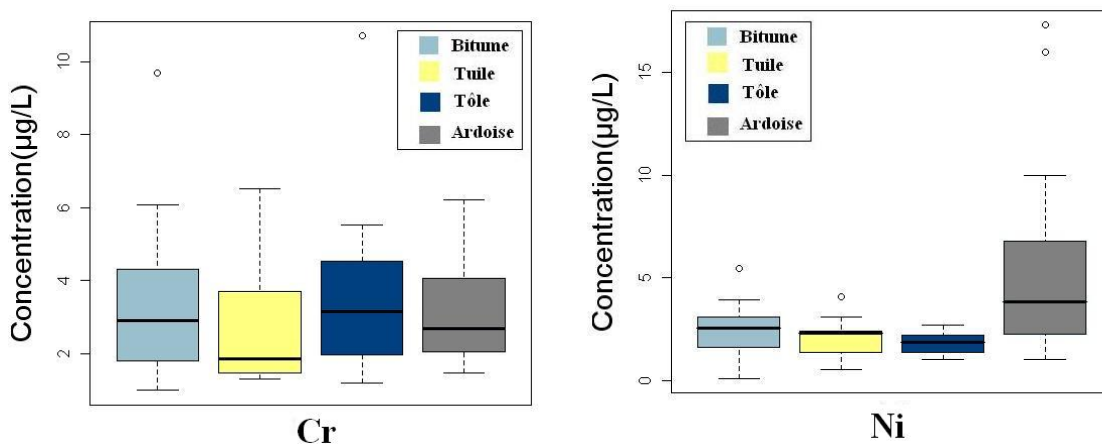


FIGURE 4.5 – Concentration en Cr et Ni dans les eaux de ruissellement des toitures

En ce qui concerne le plomb dans les eaux de ruissellement de toiture, des différences de concentrations entre les toits sont observées (figures 4.6.a). Globalement, les concentrations en plomb mesurées dans les eaux de ruissellement des toitures en zinc et en ardoise restent légè-

rement supérieures aux limites de quantification, avec des concentrations médianes de 6,5 et 4,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement. Tandis que pour les toits en bitume et en tuile les concentrations médianes sont estimées à 76 et 79 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement. La différence de concentration entre les toits peut vraisemblablement être attribuée au relargage du plomb par des accessoires tels que les étanchéités et les entourages des fenêtres de type Vélux (cas du toit en tuile) ou par les gouttières en PVC raccordées aux toits en bitume et en tuile. Les raccordements des fenêtres aux toitures sont généralement fabriqués en bavettes métalliques en plomb en raison de sa malléabilité naturelle, de son inaltérabilité et de sa résistance aux agressions climatiques ou chimiques. D'autre part, en Europe le plomb est un additif fréquemment utilisé lors de la fabrication du PVC afin d'augmenter sa résistance (Al-Malack, 2001). L'influence des radiations UV, de l'acidité de l'eau et de la concentrations en anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et HPO_4^{2-}) sur le relargage du plomb dans le PVC a été largement démontrée (Koh et al., 1991; Al-Malack, 2001; Lasheen et al., 2008).

Malgré le faible nombre de campagnes réalisées lors de la caractérisation des eaux de ruissellement de chaussée, nous observons que les concentrations en plomb sont du même ordre de grandeur que celles des eaux de ruissellement de toitures en zinc et en ardoise. Les contributions du trafic automobile à la concentration en plomb sont nettement moins importantes vis-à-vis les apports des accessoires des toits qui contiennent et relarguent du plomb. Ces résultats ne sont pas surprenants du fait de la diminution des émissions du plomb par le trafic automobile cette dernière décennie.

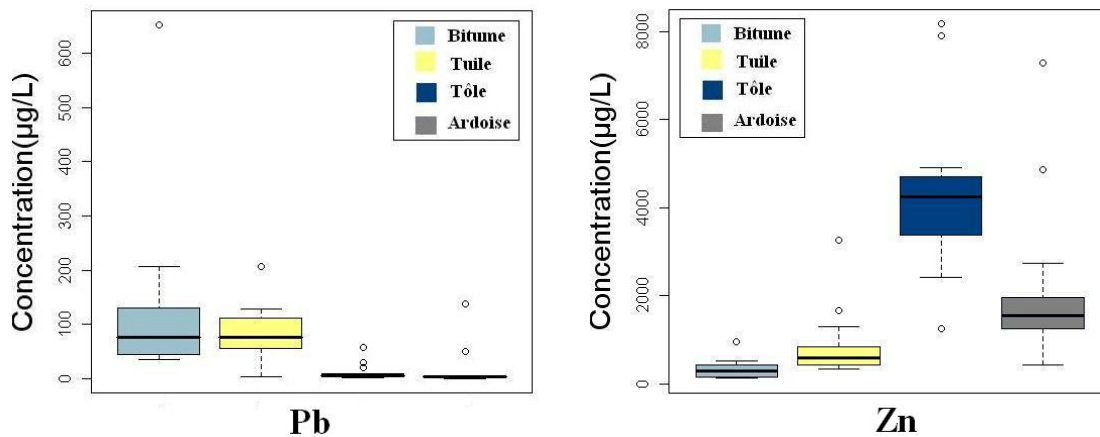


FIGURE 4.6 – Concentration en plomb et zinc dans les eaux de ruissellement des toitures

Enfin, concernant le zinc (métal majoritaire avec une abondance relative moyenne de 71, 84, 98 et 99 % pour les toits en bitume, tuile, ardoise et tôle en zinc respectivement), la variation des concentrations entre campagnes et entre sites est également élevée. Pour les eaux de ruissellement de toiture, les écarts interquartiles relatifs varient entre 30 et 92 %. Les EIQR les moins forts ont été calculés pour les toitures en zinc et en ardoise. Les concentrations médianes en zinc pour les toits diffèrent significativement entre elles (comparaison entre toitures deux à deux en utilisant le test de Wilcoxon à un seuil de signification pour $\alpha = 0,05$). Les plus fortes

concentrations sont mesurées pour les eaux de ruissellement provenant des toits en zinc et en ardoise. Ces résultats sont liés à l'érosion des matériaux à base de zinc comme la tôle en zinc et les descentes et gouttières galvanisées raccordées à ces deux toitures.

Pour les eaux de ruissellement de chaussée, les concentrations en zinc sont plus faibles que celles mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures. En comparant nos résultats en termes de concentration médiane, la concentration du zinc dans les eaux de ruissellement de chaussée est :

- du même ordre de grandeur que la concentration estimée pour le toit en bitume,
- 3 fois plus faible que la concentration déterminée pour les eaux de ruissellement du toit en tuile,
- environ 20 fois inférieure aux concentrations des eaux de ruissellement des toits en tôle en zinc et en ardoise.

Répartition des métaux entre les phases dissoute et particulaire

Site	Zinc	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb
Toit en bitume	95	97	0	79	42	71
Toit en tuile	97	94	0	67	44	62
Toit en zinc	98	84	1	38	32	21
Toit en ardoise	97	99	0	62	75	27
Ensemble des toitures	97	97	0	63	53	51
Chaussée	62	36	10	38	20	33

TABLE 4.5 – Pourcentages médians de métaux présents dans la phase dissoute ($< 0,45 \mu m$) pour les eaux de ruissellement des surfaces imperméables

A partir des résultats obtenus pour les concentrations en métaux dans les phases dissoute et particulaire (annexe D), nous avons déterminé la répartition des métaux dans les deux phases. Le tableau 4.5 présente les pourcentages médians calculés pour chacun des métaux dans la phase dissoute.

Le zinc et le cadmium se trouvent principalement dans la phase dissoute avec des pourcentages de répartition médians de 97 %. En revanche, le chrome est présent majoritairement sous forme particulaire. Pour le cuivre, le nickel et le plomb, la répartition entre les phases dissoute et particulaire varie selon le type de toiture. Ainsi, plus du 62 % du cuivre est présent dans la phase dissoute pour les eaux des toits en bitume, tuile et ardoise. Le nickel est majoritairement présent en phase particulaire pour les eaux des toits en bitume, tuile et tôle en zinc. Enfin, plus du 62 % du plomb se trouve dans la phase dissoute pour les eaux des toits en bitume et en tuile. A partir de ces résultats, nous pouvons en déduire que le relargage du nickel pour la toiture en ardoise ou le relargage en plomb pour les toits en bitume et en tuile sont plus importants que

pour les autres toits. En revanche, il semblerait que le relargage du cuivre pour la tôle en zinc est moins important.

En termes de pourcentage médian déterminé pour l'ensemble des toitures, la distribution du zinc et du cuivre dans la phase dissoute est similaire à celle déterminée par [Gromaire-Mertz \(1998\)](#) lors de son étude sur 11 toitures dans le bassin versant du Marais. En revanche, pour le plomb et le cadmium le pourcentage de distribution dans la phase dissoute déterminé dans notre étude est supérieur.

Dans les eaux de ruissellement de chaussée, à l'exception du chrome, la présence des métaux dans la phase dissoute est d'environ 30 % inférieure à celle estimée pour l'ensemble des toitures. Cette différence peut être expliquée d'une part par les teneurs en matières en suspension plus élevées dans les eaux de la chaussées, et d'autre part, par les pH plus faibles mesurés dans les eaux de ruissellement de toitures qui favorisent le relargage des métaux. Par ailleurs, la répartition des métaux dans la phase particulaire estimée dans cette étude pour les eaux de chaussée est légèrement inférieure à celle estimée par [Gromaire-Mertz \(1998\)](#).

4.3.1.2 Influence des caractéristiques pluviométriques sur les concentrations en polluants

Pour les campagnes de collecte des eaux de ruissellement de toitures, nous avons cherché à évaluer l'influence des conditions météorologiques (hauteur d'eau totale, durée de temps sec et intensité maximale sur 5 min) sur les concentrations en métaux et MES. Pour cela, deux approches ont été utilisées. La première approche est une analyse en composantes principales (ACP). Celle-ci permet de mettre en évidence, si tel est le cas, des relations existant entre individus et entre variables, afin de définir les groupes d'individus et de variables ayant des comportements similaires. La deuxième, est une approche statistique classique de matrices de corrélation. Les corrélations entre paramètres ont été évaluées à partir du coefficient de corrélation de Pearson. Afin de considérer les corrélations significatives, des tests bilatéraux avec un seuil d'acceptation pour $\alpha \geq 0,05$ ont été réalisés. Les valeurs extrêmes de concentration n'ont pas été prises en compte pour la réalisation des ACP et des corrélations afin de ne pas perturber la représentation graphique de la structure réelle du nuage de points.

L'analyse en composantes principales ne montre pas d'associations entre les paramètres pluviométriques et les concentrations en MES et métaux (figure 4.7). De la même manière, les corrélations obtenues entre ces paramètres sont très faibles, les seuls paramètres présentant une bonne corrélation sont la durée de temps sec et la concentration en cuivre. Cependant, cette corrélation a été observée uniquement pour les eaux de ruissellement des toits en bitume et en tôle en zinc. Les coefficients de corrélation déterminés sont de 0,667 et 0,677 (tableau 4.6).

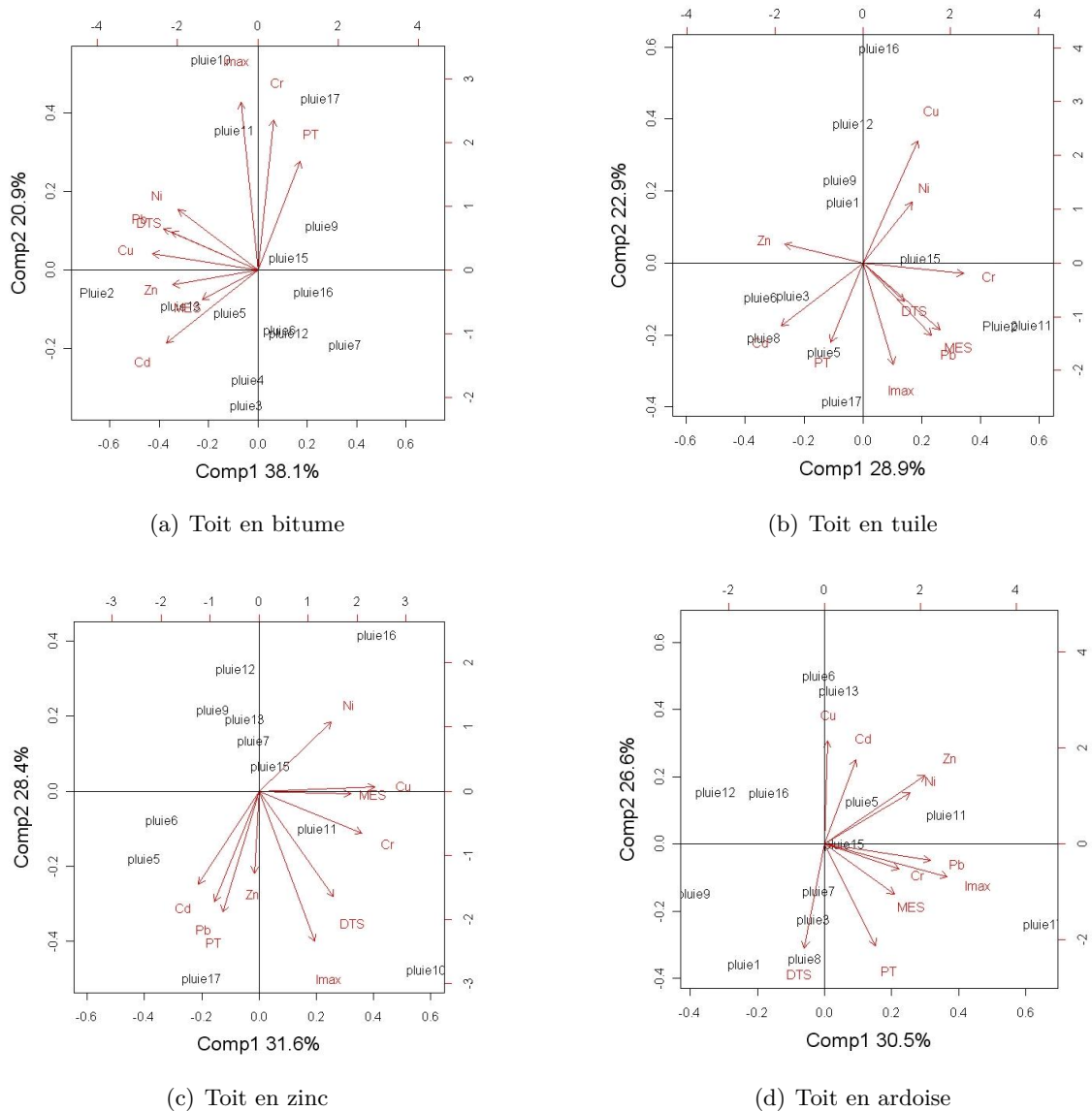


FIGURE 4.7 – Analyses en composantes principales des caractéristiques pluviométriques des campagnes et des concentrations en polluants.

En considérant les associations entre métaux et MES, nous observons que certains paramètres sont bien corrélés dans les eaux de ruissellement d'une toiture, mais pas sur les autres. Ainsi, pour les eaux de ruissellement du toit en bitume le cadmium et le zinc, le cuivre et le plomb sont corrélés positivement entre eux avec des coefficients de corrélation de 0,759 et 0,802 respectivement. Ces résultats peuvent indiquer l'existence d'une source commune pour le Cd et Zn et pour le Cu et Pb. Pour les eaux de ruissellement du toit en tuile et en ardoise, une corrélation entre le plomb et les MES est observée. Pour le toit en tôle en zinc, aucune corrélation entre les métaux ou les MES n'a été observée.

Toiture en bitume										
Paramètre	MES	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	DTS	Imax	PT
MES	1,000	0,459	-0,253	0,524	-0,043	0,141	-0,019	0,537	0,035	-0,037
Cd	0,459	1,000	-0,460	0,469	0,325	0,383	0,759	0,307	-0,114	-0,332
Cr	-0,253	-0,460	1,000	0,109	0,127	0,208	-0,190	-0,154	0,519	0,187
Cu	0,524	0,469	0,109	1,000	0,382	0,802	0,411	0,667	0,113	-0,474
Ni	-0,043	0,325	0,127	0,382	1,000	0,509	0,397	0,441	0,204	0,124
Pb	0,141	0,383	0,208	0,802	0,509	1,000	0,514	0,378	0,208	-0,373
Zn	-0,019	0,759	-0,190	0,411	0,397	0,514	1,000	0,311	0,124	-0,259
Toiture en tuile										
Paramètre	MES	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	DTS	Imax	PT
MES	1,000	-0,005	0,557	-0,077	-0,085	0,744	-0,183	0,397	0,176	-0,308
Cd	-0,005	1,000	-0,533	-0,750	-0,229	0,130	0,562	-0,119	-0,178	0,065
Cr	0,557	-0,533	1,000	0,368	0,273	0,377	-0,310	0,023	0,479	-0,138
Cu	-0,077	-0,750	0,368	1,000	0,369	-0,259	-0,053	0,054	-0,344	-0,457
Ni	-0,085	-0,229	0,273	0,369	1,000	0,194	-0,340	-0,125	-0,189	-0,157
Pb	0,744	0,130	0,377	-0,259	0,194	1,000	-0,322	0,269	0,159	-0,262
Zn	-0,183	0,562	-0,310	-0,053	-0,340	-0,322	1,000	-0,267	-0,259	-0,140
Toiture en zinc										
Paramètre	MES	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	DTS	Imax	PT
MES	1,000	-0,250	0,563	0,507	0,559	-0,009	0,158	0,119	0,231	-0,121
Cd	-0,250	1,000	-0,217	-0,475	-0,104	0,367	0,531	-0,003	0,226	0,446
Cr	0,563	-0,217	1,000	0,527	0,399	-0,006	0,060	0,431	0,581	-0,093
Cu	0,507	-0,475	0,527	1,000	0,333	-0,361	-0,236	0,677	0,356	-0,242
Ni	0,559	-0,104	0,399	0,333	1,000	-0,526	0,128	-0,102	-0,190	-0,387
Pb	-0,009	0,367	-0,006	-0,361	-0,526	1,000	0,209	0,054	0,368	0,439
Zn	0,158	0,531	0,060	-0,236	0,128	0,209	1,000	0,182	0,343	0,101
Toiture en ardoise										
Paramètre	MES	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	DTS	Imax	PT
MES	1,000	0,121	0,239	-0,332	-0,066	0,655	0,124	0,185	0,340	0,169
Cd	0,121	1,000	-0,008	0,320	0,269	0,149	0,385	-0,197	0,016	-0,542
Cr	0,239	-0,008	1,000	0,073	-0,032	0,372	0,236	0,077	0,556	0,185
Cu	-0,332	0,320	0,073	1,000	0,325	-0,273	0,299	-0,444	-0,024	-0,402
Ni	-0,066	0,269	-0,032	0,325	1,000	0,210	0,658	-0,285	0,523	0,296
Pb	0,655	0,149	0,372	-0,273	0,210	1,000	0,413	-0,220	0,575	0,119
Zn	0,124	0,385	0,236	0,299	0,658	0,413	1,000	-0,437	0,500	-0,066

TABLE 4.6 – Coefficients de corrélation de Pearson entre les caractéristiques des événements pluvieux et les concentrations en polluants

4.3.1.3 Micropolluants organiques (HAP et pesticides)

Les concentrations en micropolluants organiques au sein des échantillons d'eaux de ruissellement sont supérieures aux limites de quantification des méthodes pour moins de 25 % des échantillons (figure 4.3). Ainsi, pour les eaux de ruissellement de toitures, des concentrations en HAP faibles mais supérieures aux limites de quantification ont été mesurées pour 4 campagnes. Ces campagnes ont été menées principalement en période hivernale (figure 4.7). Les résultats obtenus, confirment les observations faites lors du suivi de la qualité des retombées atmosphé-

riques où des HAP à des concentrations supérieures aux limites de quantification sont observés uniquement pour la campagne réalisée en période hivernale. Pour les retombées atmosphériques, lors de cette campagne, la somme des concentrations des 15 HAP est égale à $1\,090\text{ ng.L}^{-1}$. Le tableau 4.7 présente les résultats de la somme des concentrations en HAP pour les toitures et les campagnes où ces molécules ont été quantifiées. L'annexe D présente les concentrations des 15 HAP pour l'ensemble des campagnes.

Date	Terrasse	Tuile	Tôle en zinc	Ardoise	Chaussée
18/11/2007	< LQ	< LQ	103	< LQ	-
05/12/2007	53	32	46	13	-
18/04/2008	76	< LQ	< LQ	< LQ	-
15/10/2008	-	-	-	-	1 994
13/12/2008	50	74	74	38	156
18/01/2008	-	-	-	-	< LQ

TABLE 4.7 – Concentrations des 15 HAP (ng.L^{-1}) mesurés dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables.

En raison des fortes différences de concentrations entre campagnes et entre sites, nous avons représenté la distribution des HAP au sein de chaque échantillon en pourcentage relatif. Ces résultats sont présentés pour chacune des pluies et pour chaque toiture sur la figure 4.8.

Les résultats des distributions des HAP montrent que le naphthalène (Np), le fluoranthène (Flu), le pyrène (Py) et le benzo(3,4)(b)fluoranthène (B[b]Fl) sont les HAP majoritaires. Pour le Np, les pourcentages de distribution relative varient selon le site. Ainsi pour les échantillons des eaux de ruissellement de toits en bitume et en tuile, la distribution relative du Np est supérieure à 40 %. La distribution relative pour Flu, Py et B[b]Fl, reste difficile à comparer entre toitures en raison de la forte contribution du Np. Nous avons donc calculé les distributions relatives des HAP en éliminant cette molécule. A partir de ces résultats, nous observons que les pourcentages relatifs en Fl et Py restent homogènes et similaires d'une campagne à l'autre et d'une toiture à l'autre. En moyenne, le pourcentage de distribution relative est de 26 % pour le fluoranthène et de 16 % pour le pyrène. Concernant le benzo(3,4)(b)fluoranthène, les pourcentages de distribution sont très variables entre campagnes et entre toitures, ils se situent entre 5 et 26 %.

La présence de fluoranthène et pyrène suggère une contamination provenant des processus de combustion. Cette origine est confirmée par le ratio Fl/Py compris entre 1,2 et 2,0. Cependant, dans les eaux de ruissellement de toiture, l'origine pyrolytique des HAP n'est pas exclusive. En effet les ratios B(a)A/Chry ($0,33 < \text{B(a)A/Chry} < 0,80$) et IP/B(a)P ($0,75 < \text{IP/B(a)P} < 1,33$) témoignent une contamination pétrolière.

Pour les eaux de ruissellement de chaussée, les concentrations en HAP pour les 3 campagnes réalisées sont présentées dans le tableau 4.7. Des fortes concentrations sont mesurées lors de

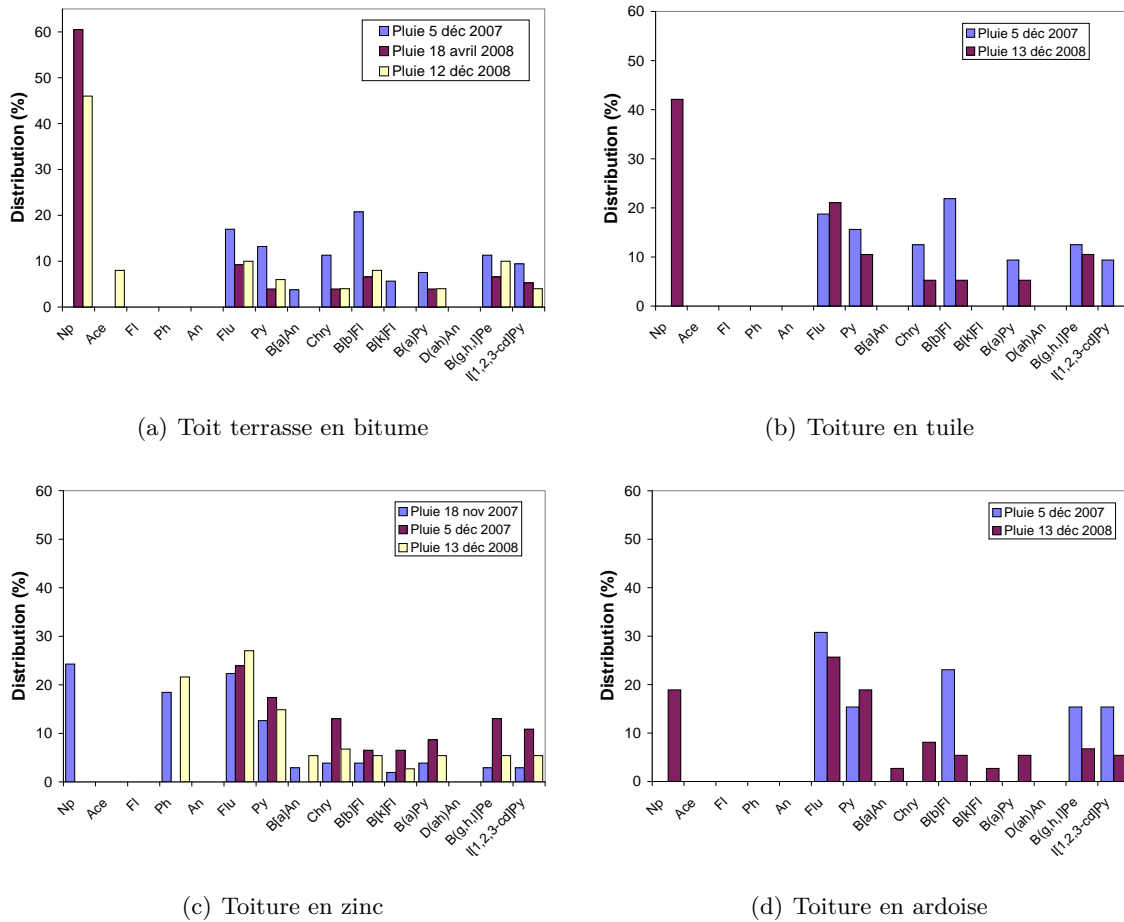


FIGURE 4.8 – Distribution des HAP dans les eaux de ruissellement de toitures

la campagne du 15 octobre 2008, tandis que pour la campagne réalisée le 18 janvier 2009 les concentrations en HAP sont inférieures aux limites de quantification. Cette différence de concentration peut être expliquée par les caractéristiques météorologiques de chaque pluie. En effet la campagne du 15 octobre 2008 a été précédée d’une période de temps sec de 8 jours, tandis que la campagne du 18 janvier 2009 a été réalisée sept heures après une pluie de hauteur totale de 4 mm et de durée de 2,3 heures.

La distribution des HAP exprimée en pourcentage relatif est présentée sur la figure 4.9. A la différence des eaux de ruissellement de toitures, le fluoranthène et le pyrène sont les HAP majoritaires. Les pourcentages de distribution médians pour ces deux HAP sont de 20 et 14 % respectivement. Lors de ces deux campagnes les ratios entre Flu/Py, B(a)A/Chry et IP/B(a)P indiquent comme origine principale des HAP les sources pétrogéniques (tableau 4.8). Dans les eaux de ruissellement de chaussées les sources pétrolières possibles sont les huiles de moteur, les graisses et les résidus générés lors de l’abrasion des pneumatiques.

Concernant les pesticides, leur présence dans les eaux de ruissellement de toiture, a été observée exclusivement pour les campagnes menées en période estivale (tableau 4.9). De la même

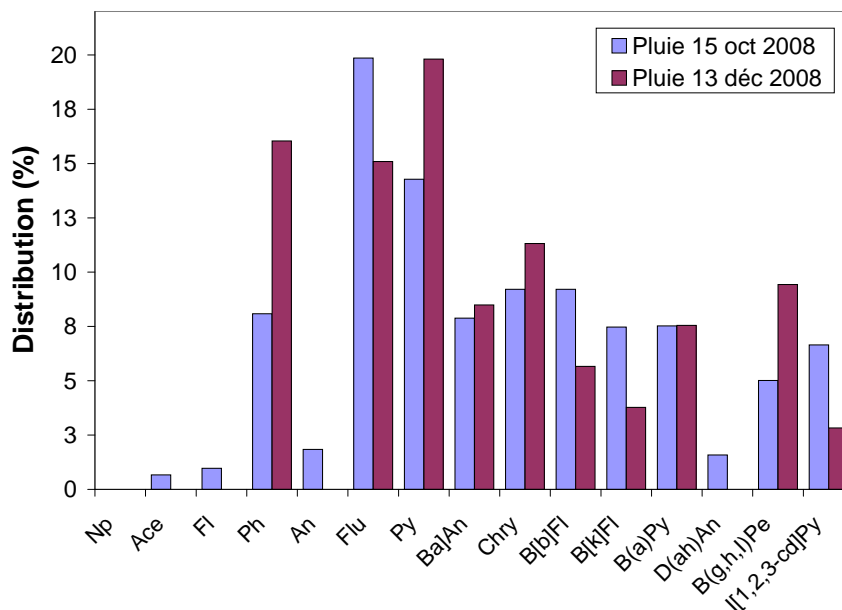


FIGURE 4.9 – Distribution des HAP dans les eaux de ruissellement de chaussée

Pluie	Fluo/Py	B(a)A/Chry	IP / B(a)P
15/10/2008	1,39	0,86	0,88
13/12/2008	0,76	0,75	0,38

TABLE 4.8 – Ratios calculés pour les HAP présents dans les eaux de ruissellement de chaussée

manière que pour les retombées atmosphériques, les concentrations en diuron sont systématiquement en dessous de la limite de quantification de la méthode, tandis que le glyphosate et son métabolite (AMPA) sont quantifiés dans quelques échantillons. Le glyphosate a été détecté le 17 septembre 2007 sur les échantillons d'eau de ruissellement des toits en bitume et en tuile. L'AMPA a été détecté sur l'échantillon collecté le 15 juin 2008 sur le toit en ardoise. Les concentrations et les périodes de détection de ces deux molécules dans les eaux de ruissellement de toitures sont similaires à celles observées dans les retombées atmosphériques (tableau 3.5). Ces similarités, semblent indiquer que les retombées atmosphériques sont l'apport de glyphosate et d'AMPA aux eaux de ruissellement de toitures.

Comme cela a été mentionné dans le chapitre 3 lors de l'évaluation de la qualité des retombées atmosphériques, la présence du glyphosate dans les retombées atmosphériques peut être expliqué par la vaporisation des gouttes d'herbicide pendant les applications de celui-ci au sein du bassin versant et aux alentours.

Une troisième molécule a été détectée dans les eaux de ruissellement de toitures. Il s'agit du mécoprop, qui a été détecté pour les campagnes menées le 17 septembre 2007 et le 18 avril 2008. La présence de cette molécule dans ces échantillons, peut être attribuée d'une part à l'apport

Date	17/09/2007			18/04/2008		15/06/2008
Toiture	Bitume	Tuile	Tôle en zinc	Bitume	Tuile	Ardoise
Diuron	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q
Glyphosate	230	180	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q
AMPA	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	< L.Q	120
MCP	980	< L.Q	90	60	50	< L.Q

TABLE 4.9 – Concentration en pesticides ($ng.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de toitures

des retombées atmosphériques et d'autre part au relargage du MCP suite à l'hydrolyse du Préventol B2. Ce dernier apport est pris en compte uniquement pour la toiture en bitume. En effet, le préventol B2 est un produit incorporé aux matériaux bitumineux des toits terrasse afin de limiter la croissance de la végétation.

L'apport du mécoprop par les retombées atmosphériques ne pourra pas être corroboré par notre étude. En effet, lors des campagnes réalisées en 2007 cette molécule n'as pas été suivie, et pendant les campagnes conduites en 2008 la concentration du mécoprop a été inférieure à la limite de quantification de la méthode.

4.3.2 Comparaison des résultats avec d'autres études

La gamme des concentrations mesurées dans cette étude pour les eaux de ruissellement de toitures, et pour les eaux de ruissellement de chaussée, se situent dans la gamme des valeurs faibles rapportées dans la littérature (tableau 4.10). La comparaison entre études doit être effectuée avec prudence. En effet comme cela a été observé lors des campagnes d'échantillonnage menées dans cette étude et lors de l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1, section 1.2, les concentrations en polluants sont très variables et dépendent de différents facteurs tels que :

- les conditions météorologiques,
- les caractéristiques du site d'étude,
- la nature de la toiture et ses accessoires (cas des eaux de ruissellement des toitures),
- du type de trafic et de la fréquentation de la chaussée (cas des eaux de ruissellement de chaussées).

Les données bibliographiques présentées dans le tableau 4.10, correspondent aux valeurs citées dans le chapitre 1, section 1.2.2.

4.3.3 Évaluation du degré de contamination des eaux de ruissellement

Le degré de contamination des eaux de ruissellement des surfaces imperméables a été évalué en comparant, les gammes des concentrations basées sur les centiles à 5 et 95 % avec les valeurs réglementaires déterminées par le système d'évaluation de qualité des cours d'eau (SQE-eau) et

Paramètre	ERT		ERC	
	Littérature	Cette étude	Littérature	Cette étude
MES	3,0 - 64	2 - 38	7 - 135	44 - 100
Pb	2,4 - 2 764	1,0 - 652	3,0 - 311	2,3 - 18
Cd	0,1 - 32	0,1 - 4,0	0,08 - 6,4	0,1 - 0,8
Zn	3 - 212 330	121 - 8 174	42 - 603	66 - 350
Cu	0,6 - 410	<LQ - 25	14 - 108	16 - 23
Cr	-	<0,02 - 9,7	-	2 - 5,1
Ni	-	<0,05 - 7,3	-	2,2 - 12

TABLE 4.10 – Comparaison des concentrations en MES ($mg.L^{-1}$) et métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de toitures (ERT) et de chaussées (ERC)

du décret 1220 de 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine (voir chapitre 1, section 1.1.1.4, 1.1.2.4 et 1.1.3.4).

D'après la grille de classement du SEQ-eau, les concentrations en plomb pour les eaux de ruissellement de toits en bitume et en tuile, et les concentrations en zinc pour l'ensemble des surfaces imperméables correspondent à des classes de qualité mauvaise. En revanche, les concentrations en plomb des eaux de ruissellement provenant des toits en tôle en zinc et en ardoise se situent dans la fourchette de classement de bonne qualité. Pour les métaux restant (Cr, Cu, Cd et Ni), les concentrations se trouvent entre les classes de qualité bonne et passable. Pour les HAP et pesticides détectés respectivement lors des périodes hivernales et estivales, les concentrations se situent dans les grilles indiquant une qualité bonne. Globalement, les eaux de ruissellement des surfaces imperméables restent de mauvaise qualité du fait des fortes concentrations en zinc et pour certains cas en plomb.

Par rapport à la réglementation des eaux destinées à la consommation humaine, les concentrations en Cu, Cr et Cd se situent dans la gamme des valeurs acceptables. De la même manière pour les HAP, la somme des concentrations des 6 HAP réglementés (B[b]Fl, B[k]Fl, B[a]Py, I[1,2,3-cd]Py et B[g,h,i]Pe) reste inférieure à la concentration maximale admissible ($0,1 \mu g.L^{-1}$). En revanche, pour le plomb (pour les toits en bitume et en tuile), le zinc (tôle en zinc) et les pesticides, les concentrations sont supérieures aux valeurs admissibles. Globalement, les eaux de ruissellement des surfaces imperméables sont classées comme non aptes pour la consommation.

4.3.4 Flux de substances polluantes des eaux de ruissellement urbaines

Les flux annuels de métaux ont été estimés afin d'évaluer l'apport des retombées atmosphériques à la pollution des eaux de ruissellement des surfaces imperméables du bassin versant du Pin Sec, ainsi que, pour estimer l'apport des surfaces imperméables à la pollution transportée par les eaux de ruissellement transportées à l'exutoire du réseau d'assainissement. Pour les micropolluants organiques, ce calcul n'a pas été effectué en raison de leurs faibles concentrations

et pourcentages de détection dans nos échantillons.

Nous avons montré que dans le cas des toitures, il n'existe aucune corrélation entre les caractéristiques pluviométriques et les concentrations en métaux. Dans le cas des chaussées, nous ne disposons que du résultat de trois campagnes, aussi, aucune corrélation ne peut être mise en évidence avec certitude. Malgré le faible nombre de données, par extrapolation des résultats de corrélations obtenus sur les autres sites de mesure considérés dans ce travail (retombées atmosphériques, toitures et exutoires des eaux pluviales) nous considérons qu'il n'existe pas non plus de corrélation.

C'est ainsi que pour l'estimation du flux annuel en métaux par unité de surface, nous avons calculé les masses en métaux par unité de surface pour chacune des précipitations identifiées en 2008. Toutes les précipitations supérieures à 0,8 mm ont été prises en compte. Au total 250 précipitations ont été sélectionnées. Chaque précipitation a été multipliée par le coefficient de ruissellement théorique choisi selon le type de surface (0,9 pour les toitures, 0,75 pour la chaussée) et par une des valeurs de concentration obtenue lors des campagnes d'échantillonnages. Cette valeur de concentration a été choisie aléatoirement. En raison du faible nombre de données valables pour les chaussées, 100 nouvelles valeurs de concentrations ont été générées par un tirage aléatoire dans la gamme de valeurs données par les extrêmes des valeurs réelles. Au total, 250 valeurs de masses surfaciques en métaux sont obtenues. La somme de ces 250 valeurs de masses donne le flux total annuel. Cette opération est répétée mille fois afin de déterminer un flux annuel moyen et son intervalle de confiance (méthode bootstrap). Les résultats obtenus pour les flux annuels en métaux déterminés pour les surfaces imperméables sont présentés sur les figures 4.10 et 4.11. Ces figures présentent également les flux annuels estimés pour les retombées atmosphériques.

La comparaison entre les flux annuels de chrome estimés pour les retombées atmosphériques totales et les eaux de ruissellement des toitures et de la chaussée (figure 4.10) montre que la présence de cet élément dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables est due exclusivement à la contribution des retombées atmosphériques. De même, pour les flux annuels de cuivre calculés pour les toits en tuile, tôle en zinc et ardoise. Le toit en bitume présente un flux de cuivre légèrement supérieur, cependant l'apport des retombées atmosphériques est estimé à 61 %. Pour la chaussée les apports atmosphériques sont plus faibles (23 %) ce qui met en évidence les apports liés au trafic automobile. Par rapport au nickel et au cadmium, les apports des retombées atmosphériques aux flux annuels des surfaces imperméables restent modérés. Ils sont estimés respectivement à 36 et 34 % pour le toit terrasse, 47 et 35 % pour le toit en tuile, 42 et 77 % pour le toit en zinc, 13 et 25 % pour le toit en ardoise et 12 et 58 % pour la chaussée.

Les apports des retombées atmosphériques totales en zinc et plomb sont globalement faibles par rapport aux teneurs relarguées par les différents couvertures de toits, leurs accessoires, gouttières, descentes ainsi que par les apports liés au trafic automobile (figure 4.11). Lors de la

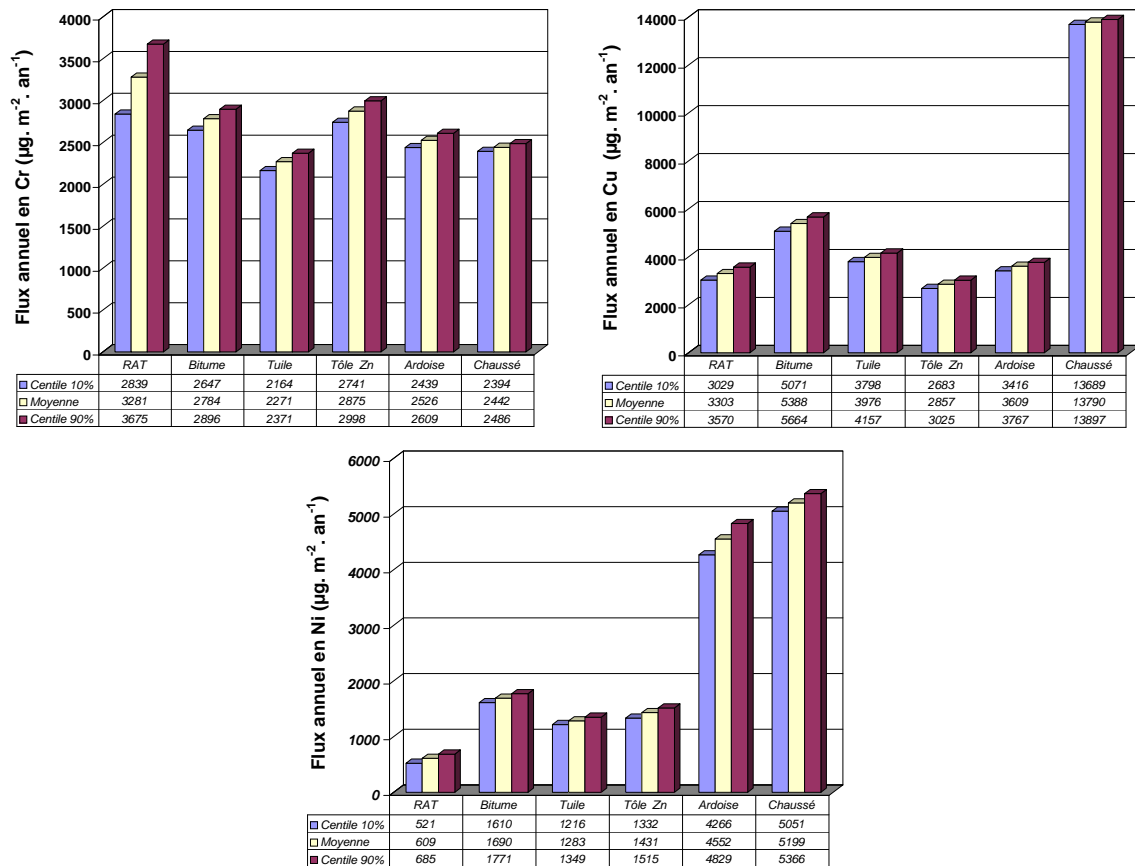


FIGURE 4.10 – Flux annuels des retombées atmosphériques, toitures et chaussées pour le bassin versant du Pin Sec

comparaison des flux annuels, les apports des retombées atmosphériques aux surfaces imperméables varient entre 1 et 13 % pour le plomb et entre 1 et 20 % pour le zinc. Par rapport aux deux types des surfaces étudiées (toits et chaussée), les toitures restent les sources majoritaires en zinc et plomb avec des flux respectivement de 2 à 22 et 1,3 à 13 fois supérieures à ceux de la chaussée. En comparant les flux annuels en plomb et en zinc entre les différents toits, nous observons que les variations sont due au type de couverture et des accessoires présents dans chaque toiture. Ainsi, les flux annuels de plomb pour les toits reliés à des gouttières en PVC (toiture en bitume et en tuile) sont de 7 à 10 fois plus importants que ceux estimés pour les toits en ardoise et en zinc. Les flux annuels de zinc pour le toit en tôle sont de 5 à 14 fois supérieurs à ceux des toits ne présentant pas de parties ou d'accessoires en zinc, et environ 2 fois plus élevés que ceux du toit en ardoise muni de descentes en zinc.

Nos résultats ont été comparées aux travaux de [Robert-Sainte \(2009\)](#) sur la contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement en région parisienne. Il faut rappeler que ce travail a été conduit sur des matériaux tests et non sur des toitures réelles. La comparaison a été faite pour le toit en zinc (comparé au zinc ancien) uniquement, les autres matériaux (tuile, bitume et ardoise) n'ont pas été testés dans ce travail.

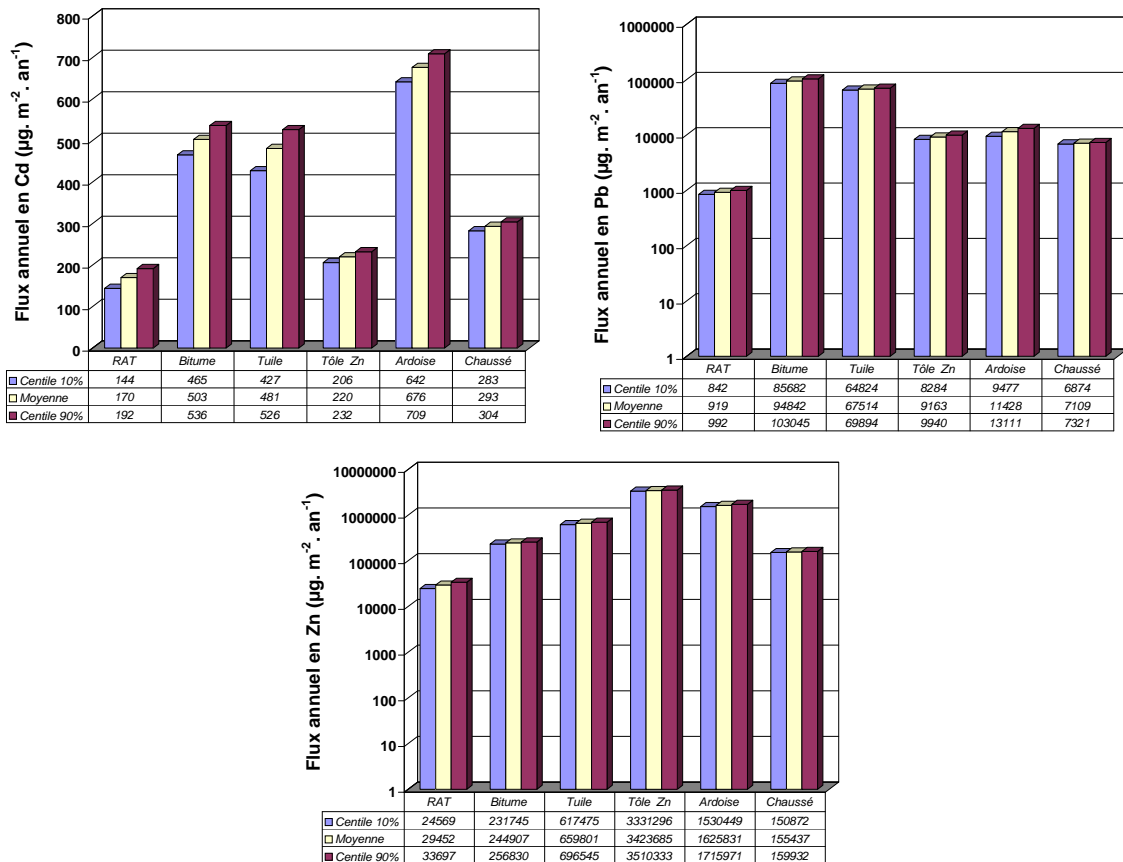


FIGURE 4.11 – Flux annuels des retombées atmosphériques, toitures et chaussées pour le bassin versant du Pin Sec

Les flux annuels de zinc sont comparables dans les deux cas, $3\,200$ à $3\,868\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ pour le matériau en zinc ancien et $3\,423\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ pour celui estimé dans cette étude. Pour le plomb, les flux annuels rélargués par le matériaux en zinc ancien sont d'environ 2 fois plus élevés ($19/9\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$). Les flux en cadmium sont aussi nettement supérieurs pour le zinc ancien $2/0,2\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$. En revanche, les flux de cuivre et de chrome sont supérieurs dans notre étude. La différence dans la nature du matériaux étudié est sans doute la principale cause de ces différences. En effet, l'influence de la pollution atmosphérique (teneur en SO_2 notamment) n'as pas été mise en évidence par [Robert-Sainte \(2009\)](#). Cette constatations est corroborée par nos résultats puisque la teneur en SO_2 de l'atmosphère est plus faible sur le bassin versant du Pin Sec, souvent en limite de quantification ($0,3\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), alors que les flux en zinc sont comparables sur les deux sites et les flux de chrome et de cuivre supérieure dans notre étude.

4.3.5 Conclusions

Les eaux de ruissellement des surfaces imperméables sont globalement peu chargées en nickel, chrome, cuivre, cadmium, HAP et pesticides. En revanche, des fortes concentrations en zinc et en plomb sont mesurées. Les concentrations de ces polluants restent dans la fourchette basse des

valeurs rapportées dans la littérature. Par rapport à l'évaluation du niveau de contamination, du fait des fortes concentrations en zinc et en plomb (toits en bitume et en tuile), ces eaux sont classées dans la catégorie mauvaise selon le SEQ-eau et non aptes à la consommation selon le décret 1220 du décembre 2001.

Pour les eaux de ruissellement de toiture, le zinc, le cadmium et le cuivre sont principalement présents en phase dissoute, le nickel et le plomb sont répartis en proportions similaires entre la phase dissoute et la phase particulaire, tandis que le chrome se trouve systématiquement dans la phase particulaire. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour les eaux de ruissellement de chaussée, il apparaît que la proportion de métaux se trouvant dans la phase dissoute est 30 % supérieure dans les eaux de toiture. En effet les pH et les concentrations en MES plus fortes mesurées dans ces dernières augmentent la proportion de métaux dans la phase particulaire.

D'une manière générale, les concentrations en substances polluantes évaluées dans ce travail dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables sont très variables entre sites, en raison des différences entre la nature, l'état et les caractéristiques de chaque surface. Ainsi nous remarquons que les toits en bitume et en tuile raccordés aux gouttières en PVC semblent lessiver plus de plomb que les toits en tôle en zinc et en ardoise. Par contre, ces derniers lessivent des concentrations nettement supérieures en zinc due à l'érosion des matériaux à base de zinc tels que la tôle en zinc, les dalles Nantaises et les gouttières galvanisées. La chaussée apporte des teneurs plus importantes en MES, cuivre, nickel et HAP, conséquence de l'abrasion de l'asphalte ainsi que de l'apport du trafic automobile.

La comparaison globale des flux annuels en polluants estimés pour les eaux de ruissellement de toiture, de chaussée et les retombées atmosphériques a montré que :

- Le chrome transporté dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables est apporté exclusivement par les retombées atmosphériques.
- La contribution des retombées atmosphériques aux flux annuels en nickel et cadmium est très variable selon le type de surface. Pour le nickel, les apports peuvent varier de 12 à 47 %, dans le cas du cadmium ils varient entre 25 et 77 %.
- Entre 61 et 100 % du cuivre transporté par les eaux de ruissellement de toiture provient des retombées atmosphériques, tandis que pour les eaux de la chaussée l'apport est de 23 %. Le flux annuel de cuivre des eaux de ruissellement de chaussée est 2,5 à 5 fois supérieur à celui estimé pour les eaux de ruissellement de toitures.
- Le flux de plomb et de zinc apporté par les retombées atmosphériques est faible à modéré (entre 1 à 13 % pour Pb et de 1 à 20 % pour Zn) par rapport au relargage de ces métaux par les toitures et leurs accessoires et aux apports liés au trafic automobile.

4.4 Observations au microscope électronique à balayage

La caractérisation chimique des couvertures de toits étudiées dans ce travail a été réalisée afin d'établir un lien entre les concentrations en éléments métalliques détectés dans les eaux de ruissellement de toitures, et les éléments métalliques présents dans les couvertures des toits qui peuvent être potentiellement relargués. Cette caractérisation a été menée à partir de deux démarches expérimentales. La première consiste en la caractérisation des matériaux à partir de la mise en solution d'un échantillon de chaque couverture de toiture par l'attaque acide à l'aide de l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique (NFX 31-174). La deuxième aborde la caractérisation des surfaces des toitures à partir des observations au microscope électronique à balayage couplée à une sonde EDS permettant de déterminer de manière qualitative la composition minéralogique de l'échantillon.

4.4.1 Matériaux des couvertures de toits

La figure 4.12 présente les photos des échantillons des matériaux utilisés pour la réalisation des analyses chimiques et des observations au MEB.

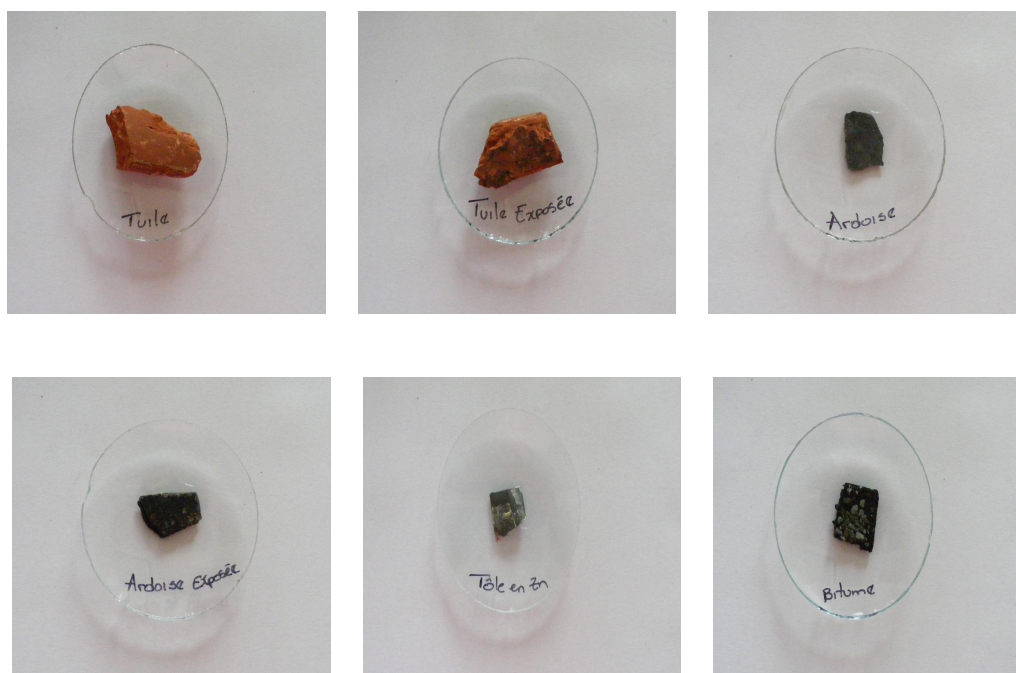


FIGURE 4.12 – Matériaux des couvertures des toitures.

Les résultats de la composition chimique des matériaux déterminée à partir des attaques acides sont présentés dans le tableau 4.11.

À l'exception du zinc pour la tôle en zinc, les concentrations des métaux sélectionnés lors de ce suivi de pollution sont comme on pouvait s'y attendre très faibles dans les couvertures des

Matériau	Unité	Bitume	Tuile	Tôle en zinc	Ardoise
Al	$g.kg^{-1}$	6	89	1	73
Fe	$g.kg^{-1}$	10	38	982	42
Ca	$g.kg^{-1}$	179	2	0,1	2
K	$mg.kg^{-1}$	538	30604	30	14576
P	$mg.kg^{-1}$	860	514	124	833
Cd	$mg.kg^{-1}$	0	<0,1	1	<0,1
Co	$mg.kg^{-1}$	6	207	48	37
Cr	$mg.kg^{-1}$	16	98	143	119
Cu	$mg.kg^{-1}$	19	30	129	56
Mn	$mg.kg^{-1}$	148	632	2979	515
Na	$mg.kg^{-1}$	571	1191	57	4895
Ni	$mg.kg^{-1}$	79	68	201	37
Pb	$mg.kg^{-1}$	17	50	74	29
Ti	$mg.kg^{-1}$	50	4226	2	581
Zn	$mg.kg^{-1}$	95	120	26717	117

TABLE 4.11 – Composition chimique des matériaux utilisées pour les couvertures de toits

toits étudiés. Il semblerait donc que les apports en métaux aux eaux de ruissellement proviennent principalement des accessoires des toits et/ou des retombées atmosphériques.

4.4.2 Observations des couvertures des toits

Bitume

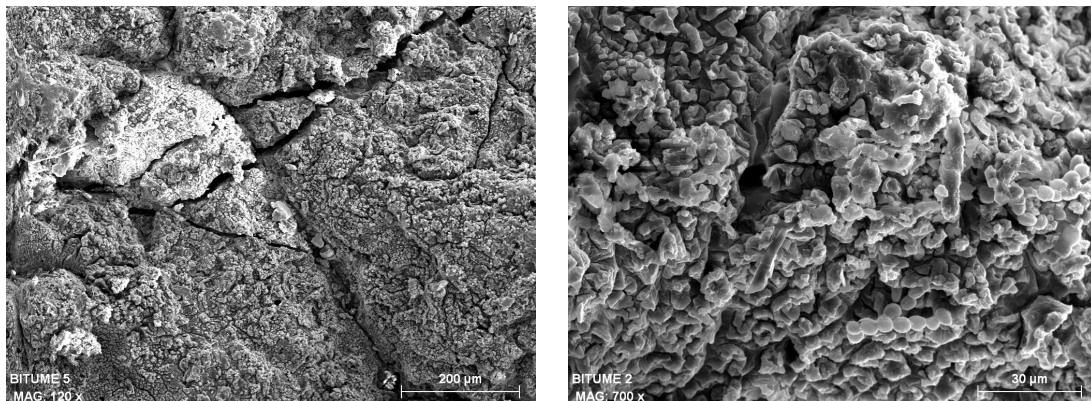


FIGURE 4.13 – Observations au MEB de la surface bitumineuse.

Les observations au MEB de la surface bitumineuse prises à différents grossissements, (figure 4.13), mettent en évidence le recouvrement du bitume par une couche grossière et rugueuse. Cette couche est vraisemblablement formée par la végétation et par des poussières atmosphériques déposées lors du contact de la surface avec le milieu extérieur. La présence de ces dernières a pu être confirmée lors de l'analyse spectrale de la surface (figure 4.14. c). En effet Si, Al, Fe, Ti et Ca, témoignent de la présence des particules provenant de l'érosion du sol, couramment

observées dans les poussières atmosphériques.

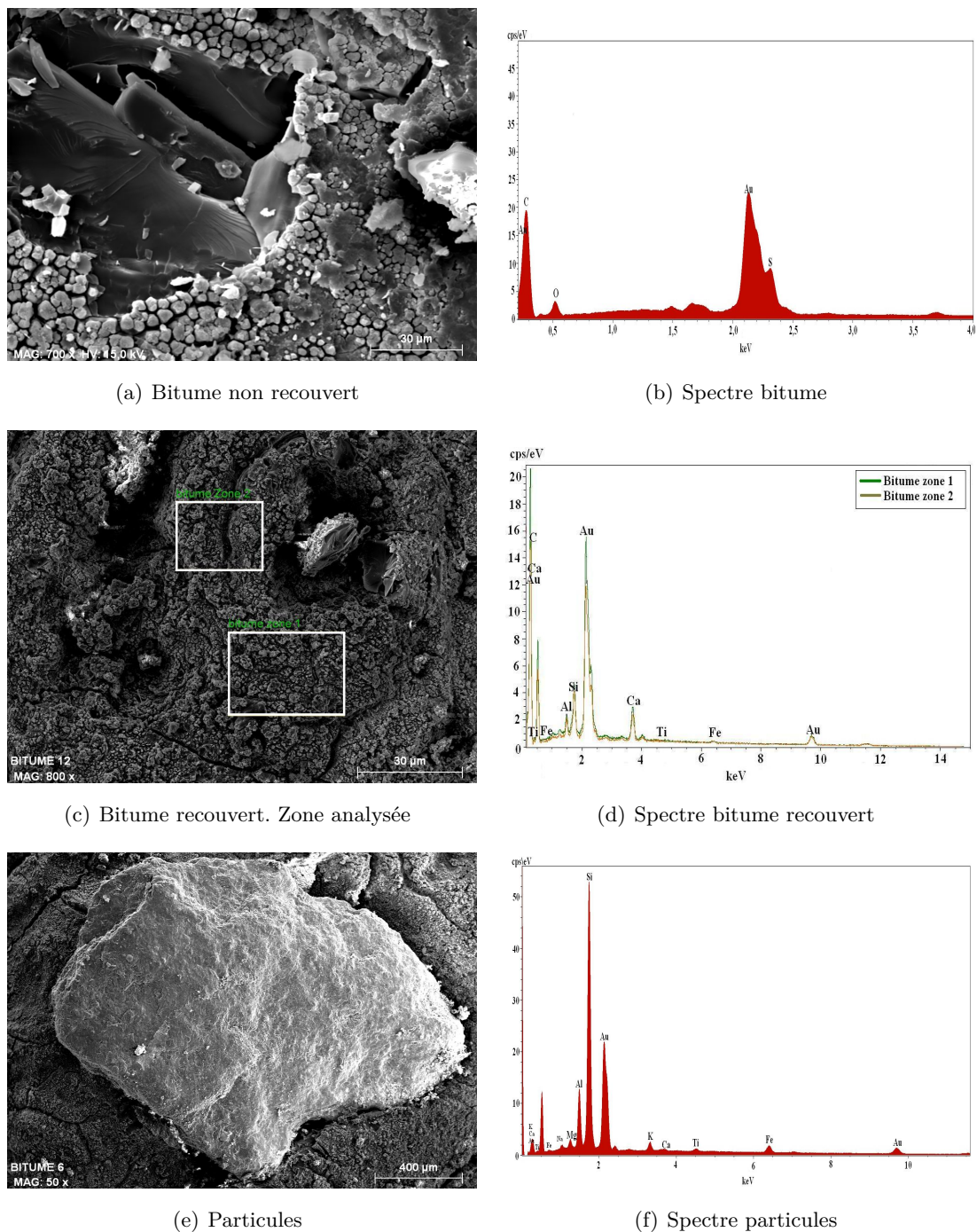


FIGURE 4.14 – Observation au MEB du matériau en bitume. Spectres EDS du matériau

L'identification d'une zone de la surface bitumineuse non recouverte par les dépôts atmosphériques nous a permis d'une part de réaliser l'analyse qualitative spectrale du matériau et d'autre part de déterminer grossièrement l'épaisseur de la couche de dépôt atmosphériques (figure 4.14.a.). La composition de la surface bitumineuse montre uniquement la présence de carbone, d'oxygène et de soufre (4.14.b). L'épaisseur de la couche de dépôts atmosphériques a été estimée

à environ $70 \mu\text{m}$.

La caractérisation de ce matériau a été complétée par l'analyse élémentaire des particules incorporées au bitume (4.14. e). Cette analyse qualitative a montré que ces particules sont composées principalement par des éléments terrigènes tels K, Ca, Al, Fe, Mg, Si et Ti.

Toiture en tuile

Les observations au MEB sur le matériau en tuile ont été réalisées sur deux échantillons. Les échantillons correspondent à des morceaux de tuile exposés directement ou non au milieu extérieur. Les photos présentées sur les figures 4.15 et 4.16 mettent en évidence l'existence d'une couche épaisse et de morphologie irrégulière sur la surface en contact direct avec le milieu extérieur. Par ailleurs, cette couche est très similaire à celle observée sur la surface du toit en bitume.

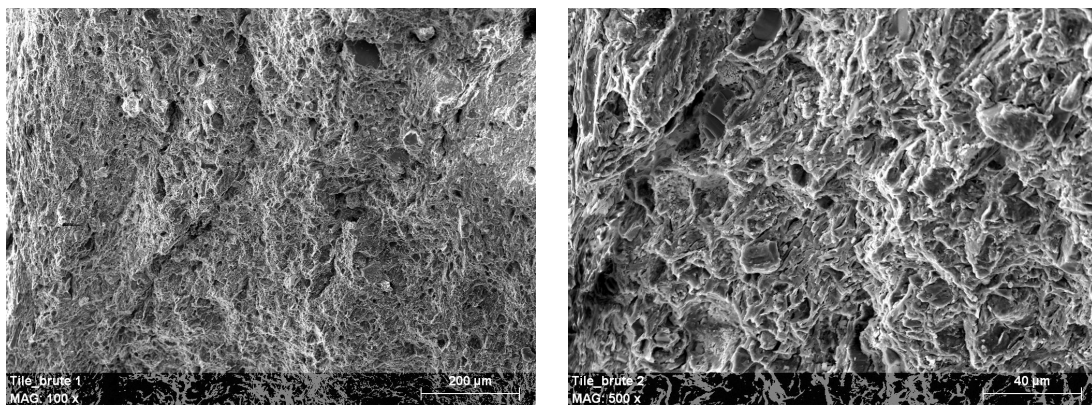


FIGURE 4.15 – Observations au MEB de la tuile sans exposition à l'extérieur

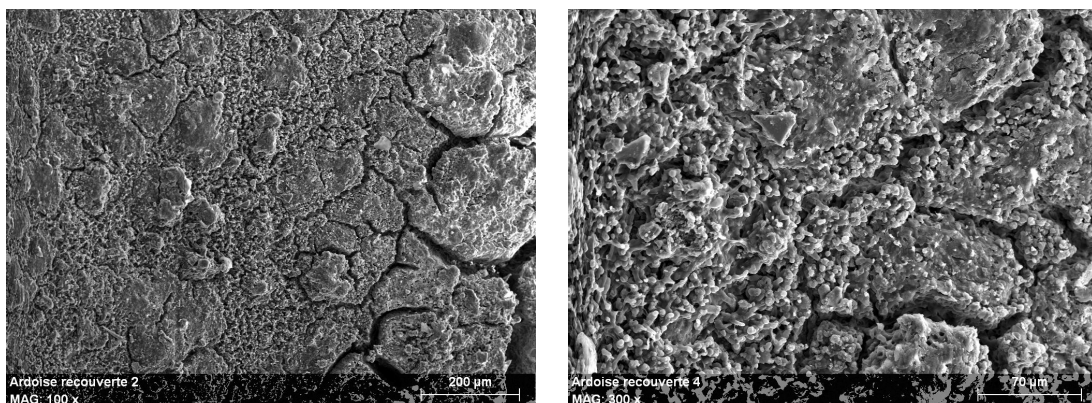


FIGURE 4.16 – Observations au MEB de la tuile en contact avec le milieu extérieur.

Les analyses effectuées afin de déterminer la composition chimique de la tuile (figure 4.17.a et tableau 4.11) montrent que ce matériau est composé majoritairement par : Si, Ca, Al, Fe, K et Ti. Cette composition chimique est similaire à celle des poussières atmosphériques présentes

dans les retombées atmosphériques (particules provenant de l'érosion du sol). Pour cette raison, la différence entre l'analyse qualitative élémentaire des surfaces de tuile exposées et non exposées n'apporte pas de nouvelles informations concernant la composition chimique de la couche développée sur la tuile en contact avec le milieu extérieur (figure 4.17.b). Pour les deux spectres présentés sur la figure 4.17 aucune comparaison entre les hauteurs des pics ne peut être réalisée. En effet, la comparaison entre pics peut être effectuée uniquement au sein d'une même spectre.

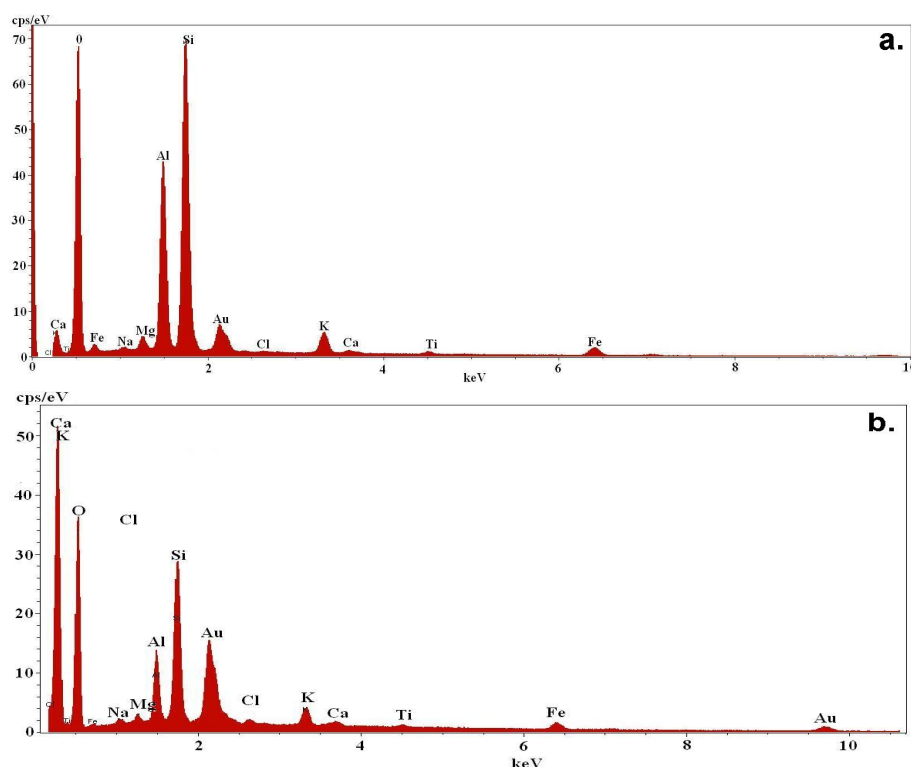


FIGURE 4.17 – Analyses spectrales des surfaces du toit en tuile. a. Surface sans exposition directe à l'extérieur, b. Surface en contact avec le milieu extérieur.

Tôle en zinc

Les observations au MEB de la tôle en zinc ne montrent pas la présence de la couche observée auparavant sur les matériaux en tuile et en bitume (figure 4.18). Nous supposons que du fait de la faible rugosité et porosité de ce matériau, la croissance des végétaux et la rétention des dépôts atmosphériques ne sont pas favorisées. En revanche, les observations ont permis de mettre en évidence d'une part la dégradation du matériau et d'autre part la rétention des poussières atmosphériques à l'intérieur des orifices générés par les dégradations (figure 4.19).

La caractérisation élémentaire de la tôle en zinc a montré qu'elle est composée de deux lames. La photo des deux lames et leur caractérisation élémentaire est présentée sur la figure 4.20. Pour la lame d'aspect lisse, le fer est l'élément majoritaire, tandis que, pour la lame d'aspect rugueux

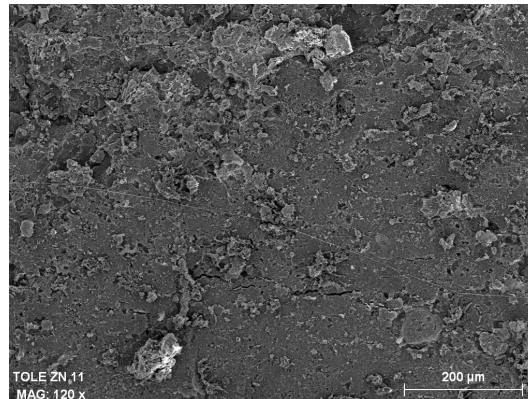


FIGURE 4.18 – Observations au MEB de la tôle en zinc

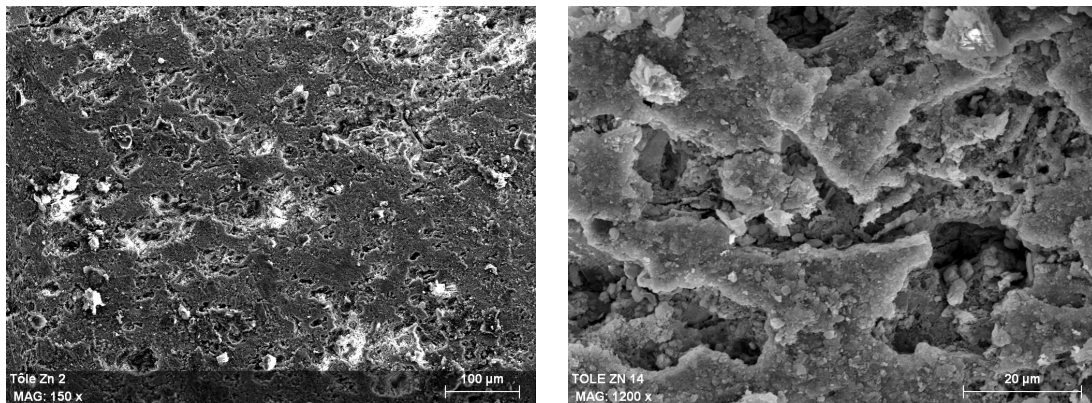


FIGURE 4.19 – Mise en évidence de la dégradation du toit en zinc

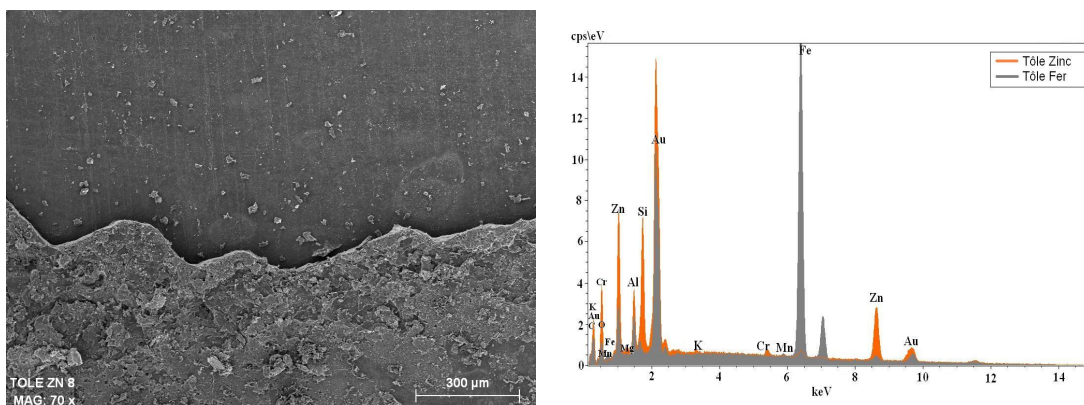


FIGURE 4.20 – Analyses spectrales de la tôle en zinc.

comme on pouvait s'y attendre, le zinc est l'élément principal. Le chrome apparaît à l'état de traces dans la lame en zinc, ainsi que le manganèse dans la lame en fer. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la caractérisation quantitative de la composition chimique des matériaux (tableau 4.11). La présence de silice, d'aluminium, de magnésium et de potassium correspond à l'analyse spectrale des particules atmosphériques qui ont été piégées dans les orifices du matériau.

Ardoise

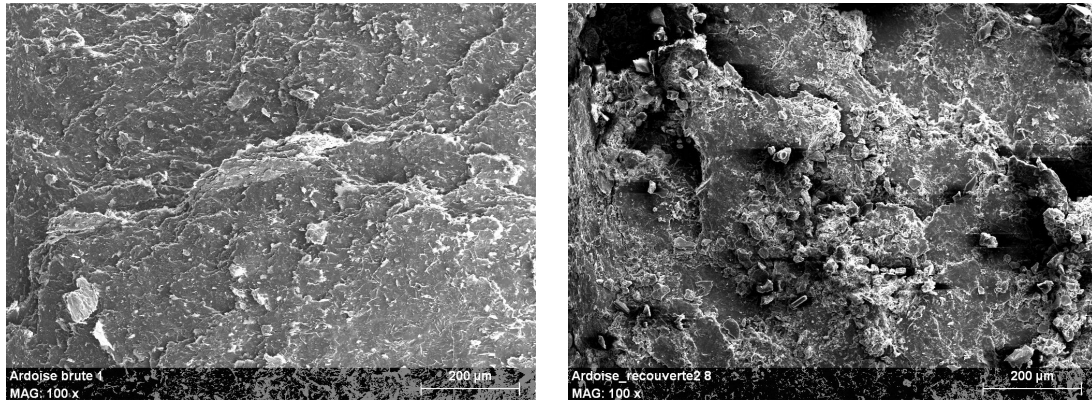


FIGURE 4.21 – Observations au MEB de l’ardoise non exposée (à gauche) et de l’ardoise exposée (à droite)

Concernant les analyses de la surface en ardoise, les observations au MEB d’une surface exposée et d’une autre non exposée au milieu extérieur, montrent la formation d’une couche très fine de dépôts atmosphériques (figure 4.21). Il semblerait que la surface lisse et peu poreuse de l’ardoise limite la croissance de cette couche.

L’analyse spectrale des deux surfaces est présentée sur la figure 4.22. De la même manière que pour les échantillons de tuile, aucune différence dans la composition chimique n’est observée entre la surface exposée et la non exposée. Les faibles teneurs en Cd, Cr, Cu, Ni, Zn et Pb présentes dans ce matériaux, n’ont pas permis leur détection lors des analyses spectrales.

4.4.3 Caractérisation des particules des eaux de ruissellement de toitures

L’observation et l’identification des particules présentes dans les eaux de ruissellement de toiture et dans les poussières collectées au niveau des descentes des toitures a été réalisée. Le tableau 4.12 récapitule les caractéristiques morphologiques, la taille et la composition chimique des différentes particules identifiées. Les figures 4.23, 4.24, 4.25 et 4.27 présentent les images des particules observées dans les différents échantillons analysés.

D’une manière générale, les particules observées dans ces échantillons sont similaires à celles identifiées lors de la caractérisation des particules atmosphériques. Le pollen et les bactéries sont omniprésentes dans nos échantillons ainsi que les particules issues de l’érosion du sol. Nous avons également observé plusieurs types de particules sphériques de nature organique formées lors de la combustion des carburants ou des huiles de moteur. Aucune particule contenant les métaux suivis dans ce travail n’a été observée. L’absence de métaux dans les particules observées

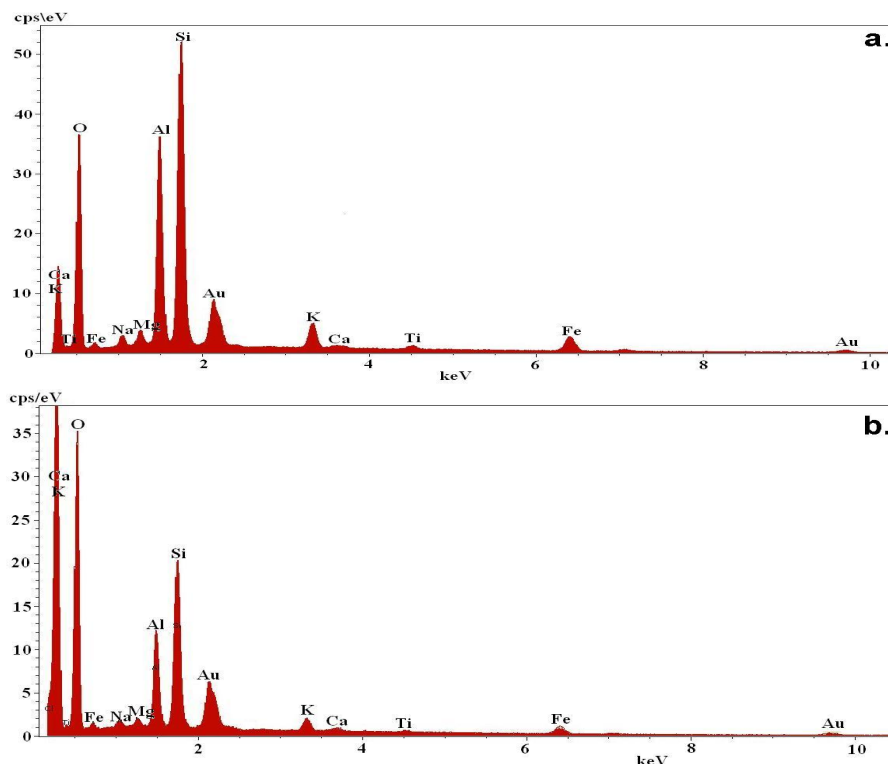


FIGURE 4.22 – Analyses spectrales de l’ardoise. Ardoise non exposé(a), ardoise exposé (b).

Morphologie	Taille (μm)	Composition chimique
Particules organique d’origine biologique pollen, bactéries	40 - 100	C, O et S
Particules sphériques origine anthropique	20 - 80	E.M : C et O
Particules plates irrégulières	1 - 75	Al, Si, Na, Mg, K, Ca,Fe.
Agglomérats de particules plates	40 - 100	Si, Al, Fe, K, Na, Ca, Mg, K Tracés : Ti
Particules sphériques origine anthropique	2 - 10	Si et Al

TABLE 4.12 – Taille, morphologie et composition chimique des particules présentes dans les eaux de ruissellement des toitures

et analysées peut être expliquée par les faibles concentrations en métaux des eaux de ruissellement de toiture. De plus, nous rappelons que les métaux dans ces échantillons sont présents principalement dans la phase dissoute.

Les particules issues de l’érosion du sol sont observées principalement sous forme d’agglomérats. En effet, la forte activité biologique développée sur les couvertures de toits facilite l’accumulation des particules et l’association avec la végétation et les bactéries. Un exemple clair de ce type d’associations est montré sur la figure 4.27. L’analyse spectrale de ces agglomérats

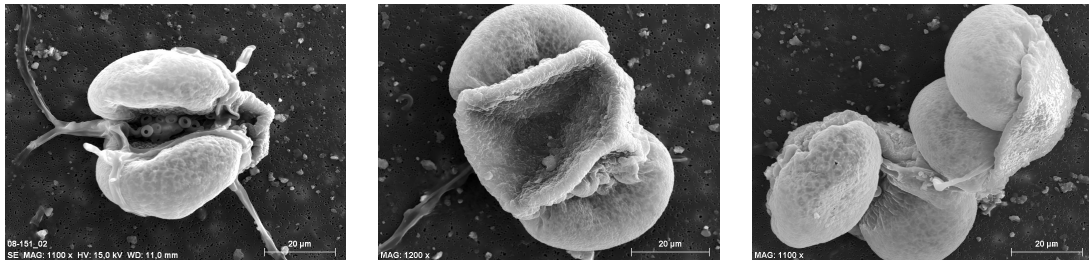


FIGURE 4.23 – Particules organiques d'origine naturelle

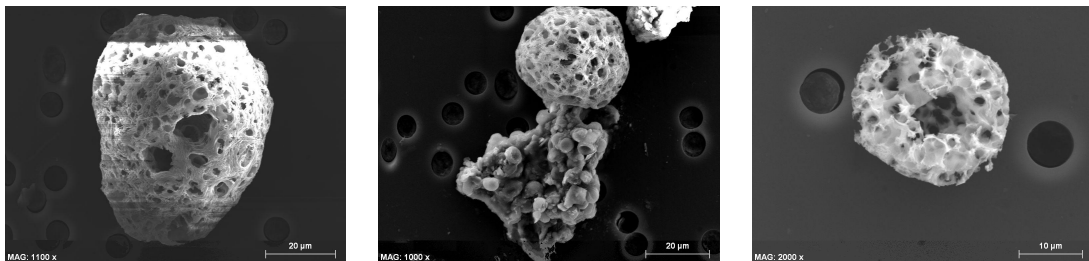


FIGURE 4.24 – Particules organiques d'origine anthropique

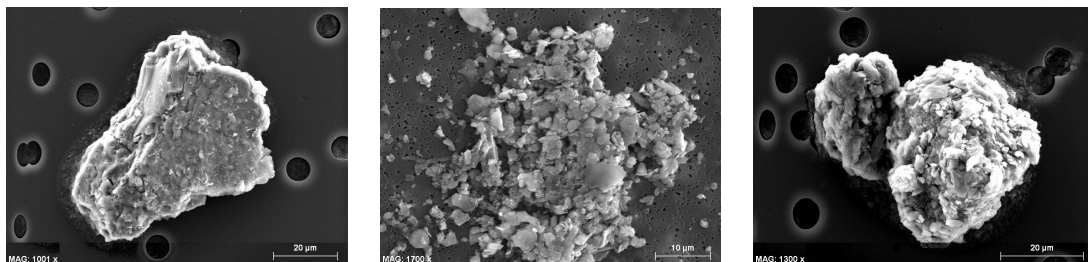


FIGURE 4.25 – Particules issue de l'érosion des sols et leurs agglomérats

montre la présence du C, O, Si, Al, K, Na, Mg, Fe, Ti et S. La présence de soufre n'est pas surprenante, en effet cet élément est un composant de la matière végétale. La photographie 4.26 a été obtenue lors des observations des poussières collectées dans la gouttière du toit en ardoise. Les photographies présentées sur la figure 4.27 correspondent aux particules observées dans les échantillons d'eaux de ruissellement de toiture.

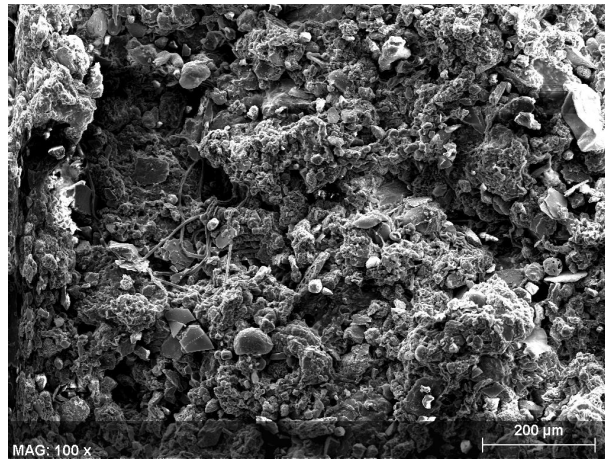


FIGURE 4.26 – Poussières collectées dans la gouttière du toit en ardoise.

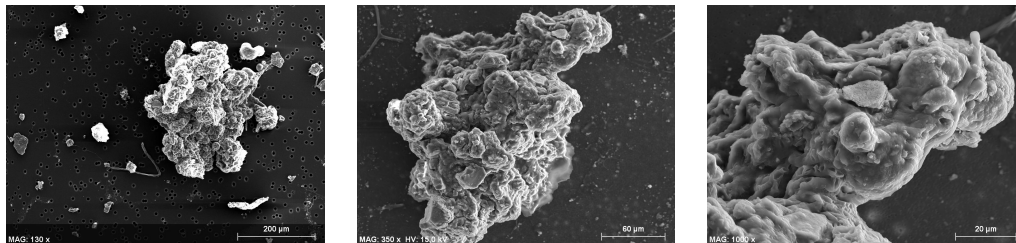


FIGURE 4.27 – Agglomérats des retombées atmosphériques.

4.4.4 Conclusion

Les observations au microscope électronique à balayage et les attaques acides conduites sur des morceaux de couvertures de toitures étudiées dans ce travail, ont montré qu'à l'exception du zinc pour la tôle en zinc, les teneurs en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn des ces matériaux sont faibles. L'apport en métaux vis-à-vis les toitures peut donc provenir majoritairement des accessoires.

La rétention des poussières atmosphériques sur les surfaces présentant une rugosité et une porosité importantes pourrait jouer un rôle primordial sur les teneurs en polluants mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures. Ainsi, nous avons pu constater que l'épaisseur de la couche formée entre les matières végétales et les dépôts atmosphériques est nettement plus importante sur les toitures en bitume et en tuile que sur les toits en zinc ou en ardoise.

Concernant la caractérisation des particules des eaux de ruissellement de toiture, les observations au MEB ont permis une fois de plus de mettre en évidence l'apport des retombées atmosphériques. En effet, les particules observées sur les poussières déposées sur la gouttière du toit en ardoise et dans les eaux de ruissellement de toitures sont similaires à celles observées lors de la caractérisation des poussières atmosphériques.

4.5 Conclusions générales

La caractérisation des eaux de ruissellement des surfaces imperméables a montré un niveau de contamination important en ce qui concerne le zinc et le plomb. En revanche, pour le nickel, cuivre, chrome, cadmium, les HAP et les pesticides, le niveau de contamination est faible. La comparaison entre les concentrations médianes mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures et de chaussée a montré que : les concentrations en cadmium sont du même ordre de grandeur, les concentrations en matières en suspension, carbone organique total, cuivre et nickel sont respectivement de 6 à 11, de 2 à 4 de 3 à 5 et de 2 à 4 fois supérieures dans les eaux de ruissellement de chaussée. Pour le plomb et le zinc, les concentrations dans les eaux de ruissellement de chaussée sont du même ordre de grandeur que celles des eaux de ruissellement des toitures ne présentant pas des accessoires à base de plomb ou de zinc. En revanche, elles sont 10 fois plus faibles pour le plomb et de 3 à 20 fois plus faibles pour le zinc que celles des eaux de ruissellement des toits fabriqués ou avec des accessoires à base de plomb ou de zinc. Les concentrations mesurées dans cette étude se situent dans la fourchette basse des valeurs rapportées dans la littérature.

En prenant comme référence la réglementation nationale (SEQ-eau et décret 1220), la qualité des eaux de ruissellement est bonne à passable pour ce qui concerne les concentrations en Cr, Cu, Cd, Ni, pesticides et HAP et aptes à la consommation. Par contre, pour le plomb et le zinc, ces eaux sont classées en qualité mauvaise et excèdent les concentrations admissibles pour les eaux destinées à la consommation.

Malgré le faible nombre de campagnes conduites lors de la caractérisation des eaux de ruissellement de la chaussée, les résultats obtenus ici sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature en ce qui concerne la répartition des métaux dans les phases dissoute et particulaire et les variations des concentrations de substances polluantes entre campagnes et entre sites. Pour la répartition entre phases, dans ce travail nous avons estimé que dans les eaux de ruissellement de chaussée la proportion de métaux dans la phase particulaire est environ 30 % supérieure à celle estimée dans les eaux de ruissellement de toitures. Par rapport aux fluctuations de concentration entre sites, l'influence des matériaux de construction des surfaces et des accessoires sur la charge en polluants a été mise en évidence. L'abrasion de l'asphalte et la circulation automobile semblent être des paramètres influençant également ces variations.

L'influence des caractéristiques pluviométriques évaluée à partir des coefficients de corrélation et de la méthode graphique d'analyses en composantes principales a montré l'absence de corrélation entre les caractéristiques pluviométriques des précipitations et les concentrations en métaux et MES. A partir de ces observations, le flux annuel en métaux par unité surface a été calculé en prenant en compte l'ensemble des précipitations identifiés sur Nantes pour l'année 2008. Les résultats de cette estimation, et la comparaison avec les flux annuels estimés pour les retombées atmosphériques ont montré que ces derniers sont la principale source de chrome. Pour les métaux restant les apports sont loin d'être négligeables, ils varient entre 23 et 100 % pour le cuivre, 12 et 47 % pour le nickel, 25 et 77 % pour le cadmium, 1 et 13 % pour le plomb et de 1

à 20 % pour le zinc.

Les observations au microscope électronique à balayage des particules présentes dans les eaux de ruissellement de toiture n'ont pas montré des résultats différents de ceux observés lors de la caractérisation des particules des retombées atmosphériques (chapitre 3). Comme les processus de corrosion et de dégradation des surfaces des toits sont lents, il est donc peu probable que des particules caractérisant cette dégradation soient observées au MEB. De plus, le nombre d'observations réalisées n'a pas été suffisant pour distinguer toutes les particules se trouvant au sein des échantillons.

hi

Chapitre 5

Transport des substances polluantes dans les réseaux d'assainissement séparatifs

Introduction

Au cours des dernières décennies, l'urbanisation croissante a généré une augmentation des surfaces imperméabilisées, ce qui a conduit à une production plus importante des eaux de ruissellement et à une dégradation de leur qualité. Depuis une trentaine d'années, ces eaux sont considérées comme une source importante de pollution en raison de leur concentration élevée en micropolluants ([Fam et al., 1987](#); [Pitt et al., 1995](#); [Smullen et al.](#); [Gromaire et al., 2001](#)). Dans un milieu urbain drainé par des réseaux d'assainissement séparatifs, la charge polluante introduite en continu aux milieux aquatiques récepteurs peut conduire à des altérations mécaniques, trophiques, toxiques et microbiologiques de ce dernier ([Namour et al., 2007](#)).

Dans l'optique de réduire les émissions de polluants au milieu naturel, la [Directive-Cadre-Européenne-2000/60/DCE](#) a fixé comme objectif l'atteinte du bon état écologique et chimique d'ici 2015 tant pour les eaux souterraines que pour les eaux superficielles y compris les eaux côtières.

Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à la caractérisation des substances polluantes transportées par les effluents collectés par les réseaux d'assainissement séparatif. Pour cela, plusieurs campagnes de collecte ont été menées entre avril 2007 et décembre 2008. Deux bassins versants localisés au nord-est de la ville de Nantes ont fait objet d'étude (bassin versant du Pin Sec et bassin versant des Gohards). Ce chapitre présente, les résultats obtenus lors de la caractérisation physico-chimique des effluents étudiés, l'estimation des flux de substances polluantes rejetées par les réseaux d'eaux pluviales au milieu naturel récepteur (Ruisseau des Gohards) et les résultats des observations au microscope électronique à balayage (MEB) des particules en suspension supérieures à $0,40 \mu m$.

5.1 Campagnes d'acquisition des données

À l'exutoire des collecteurs d'eaux pluviales et d'eaux usées, deux conditions météorologiques ont été étudiées : temps sec et temps de pluie. En raison des nombreux inconvénients techniques présentés lors de l'instrumentation et de la collecte des échantillons, le nombre des événements pluvieux échantillonnés par temps de pluie est faible (entre 8 et 11). Les dates des campagnes de prélèvements réalisées dans chacun des collecteurs, ainsi que les analyses effectuées sur les échantillons sont présentées dans les sections suivantes.

5.1.1 Réseaux d'eaux pluviales

Afin d'effectuer une caractérisation physico-chimique des eaux d'infiltration s'écoulant en permanence dans les collecteurs d'eaux pluviales, nous avons réalisé six échantillonnages ponctuels dans le collecteur du bassin versant du Pin sec et quatre dans le bassin versant des Gohards. Les campagnes ont été conduites entre janvier - mars et juin - juillet 2008. L'analyse des paramètres globaux et substances polluantes (métaux, HAP et pesticides) a été effectuée sur tous les échantillons.

A l'exutoire du collecteur d'eaux pluviales du bassin versant du Pin Sec, 11 événements pluvieux ont été échantillonnés entre septembre 2007 et octobre 2008. Dans le bassin versant des Gohards, 9 événements pluvieux ont pu être collectés correctement. La date de collecte des événements pluvieux et les analyses effectuées sur les échantillons sont présentés dans le tableau 5.1.

Pin Sec					Gohards				
Date	P.G	Métaux	HAP	Pesticides	Date	P.G	Métaux	HAP	Pesticides
17/09/2007	✓	✓	-	-	09/03/2008	✓	✓	✓	✓
18/11/2007	✓	✓	✓	-	10/03/2008	✓	✓	-	-
05/12/2007	✓	✓	✓	-	11/03/2008	✓	✓	✓	✓
08/12/2007	✓	✓	✓	-	28/03/2008	✓	✓	✓	✓
12/03/2008	✓	✓	✓	✓	30/03/2008	✓	✓	-	-
28/03/2008	✓	✓	✓	✓	17/04/2008	✓	✓	✓	✓
30/03/2008	✓	✓	-	-	24/09/2008	✓	✓	-	-
28/05/2008	✓	✓	✓	✓	05/10/2008	✓	✓	✓	-
15/06/2008	✓	✓	✓	✓	21/10/2008	✓	✓	✓	-
08/07/2008	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-
05/10/2008	✓	✓	-	-	-	-	-	-	-

TABLE 5.1 – Récapitulatif d'analyses effectuées sur les eaux de ruissellement échantillonnées aux exutoires des réseaux d'assainissement des eaux pluviales. PG : paramètres globaux

Les échantillons d'eaux de ruissellement ont été collectés proportionnellement au débit écoulé à l'exutoire selon les consignes de prélèvement indiquées dans la section 2.2.3. Le pH et la conductivité ont été mesurés sur place et au laboratoire. Les analyses des paramètres globaux et des

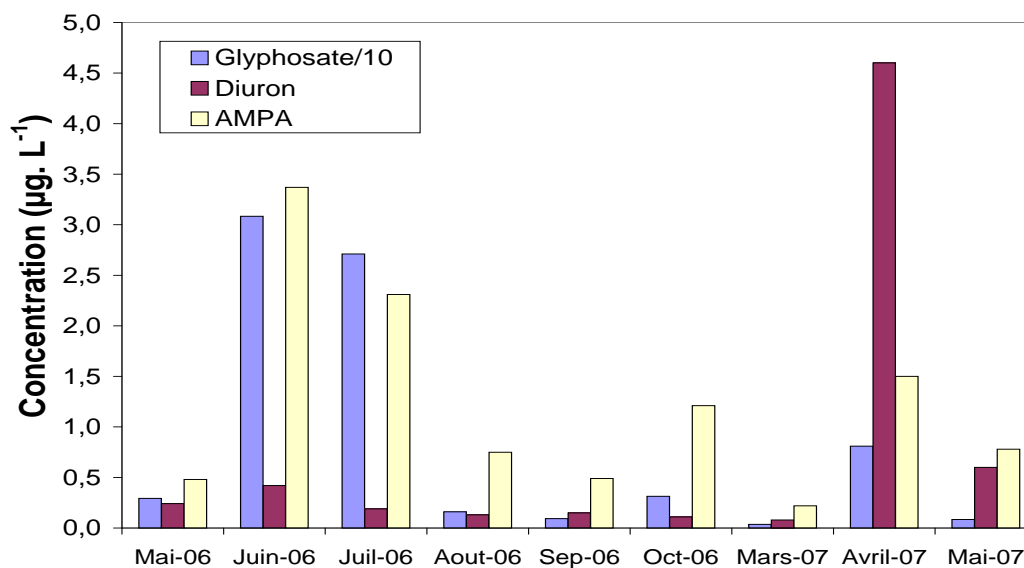


FIGURE 5.1 – Concentration en glyphosate, AMPA et diuron dans les eaux de ruissellement du bassin versant du Pin Sec. Suivi de pollution réalisé entre mai 2006 et mai 2007.

micropolluants ont été réalisées sur les eaux filtrées à 2 mm. Les métaux sont les seules substances analysées dans les phases dissoute et particulaire. Les analyses des pesticides ont été conduites uniquement sur les événements pluvieux échantillonnés en période estivale. Cette décision a été prise suite aux résultats obtenus lors du suivi de pollution mené sur le bassin versant du Pin Sec entre mai 2006 et mai 2007 où la présence de pesticides a été mise en évidence principalement au printemps et en été. La figure 5.1 présente l'évolution des concentrations en glyphosate, AMPA et diuron entre mai 2006 et mai 2007.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage des particules en suspension supérieures à $0,40 \mu\text{m}$ a été effectuée sur les échantillons des événements pluvieux collectés les 11 et 12 mars et le 15 juin 2008. Les particules en suspension ont été récupérées après filtration des eaux sur des filtres en polycarbonate de taille de pore de $0,4$ et $8 \mu\text{m}$. L'analyse élémentaire a été conduite avec une sonde EDS. La méthodologie suivie pour les observations au MEB est décrite dans la section 2.3.4.

5.1.2 Réseau d'eaux usées

A l'exutoire du réseau d'eaux usées du bassin versant du Pin Sec, les campagnes d'échantillonnage ont été menées entre avril 2007 et décembre 2008 (tableau 5.2). Par temps sec, 8 campagnes ont été réalisées en semaine, lors de périodes scolaires et entre juin et septembre 2007 et 2008. Tous les prélèvements ont été effectués à pas de temps constant sur 24 heures. 24 échantillons ont été collectés au cours de chaque journée. Pour les analyses, un échantillon moyen journalier a été constitué en fonction du débit.

TABLE 5.2 – Campagnes conduites dans le réseau d'assainissement d'eaux usées

Campagne	Date	P.Globaux, DCO et DBO ₅	NTK	PT	Métaux	HAP	Pesticides
Temps sec	17-18/04/2007	✓	✓	✓	✓	✓	-
	11-12/06/2007*	✓	✓	✓	✓	-	-
	12-13/06/2007*	✓	✓	✓	✓	-	✓
	10-11/09/2007*	✓	✓	✓	✓	-	-
	18-19/09/2007*	✓	✓	✓	✓	✓	-
	9-10/06/2008	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	18-19/06/2008*	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	29-30/09/2008	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Temps pluie	05/12/2007	✓	-	-	✓	✓	-
	08/12/2007	P.G et DCO	✓	✓	✓	✓	-
	28/03/2008	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	15/06/2008	P. Globaux	✓	✓	✓	✓	✓
	08/07/2008	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	05/10/2008	✓	✓	-	✓	✓	-
	21/10/2008	✓	✓	-	✓	-	✓
	13/12/2008	✓	✓	✓	✓	✓	-

* Journées analysées par tranches horaires

Afin de déterminer les fluctuations des teneurs en polluants au sein des journées, 5 journées parmi les 8 échantillonnées ont été analysées par tranches horaires définies après trois expériences de 24 heures conduites en décembre 2006 et avril 2007. 24 échantillons moyens horaires ont été analysés en termes de MES, MVS et DCO. La détermination des tranches horaires a donc été réalisée en suivant l'évolution du flux d'eau au cours de la journée ainsi que les variations de matières en suspension, matières volatiles en suspension (MVS) et demande chimique en oxygène (DCO) (figure 5.2). À partir des résultats obtenus, la journée a été divisée en 4 tranches horaires : 7 à 13 heures, 13 à 19 heures, 19 à 1 heure et enfin 1 à 7 heures. Les journées analysées par tranches horaires sont reportées dans le tableau 5.2.

Par temps de pluie, 8 événements pluvieux ont pu être échantillonnés (tableau 5.2). Les prélèvements ont été faits en fonction du débit et en suivant les consignes de déclenchement décrites dans le chapitre 2 section 2.2.3.

5.2 Caractéristiques pluviométriques des événements pluvieux

Les caractéristiques pluviométriques des événements pluvieux échantillonnés sont récapitulées dans le tableau 5.3. La figure 5.3 présente la distribution de hauteur d'eau, intensité maximale à 5 min et durée de temps sec pour les événements pluvieux collectés.

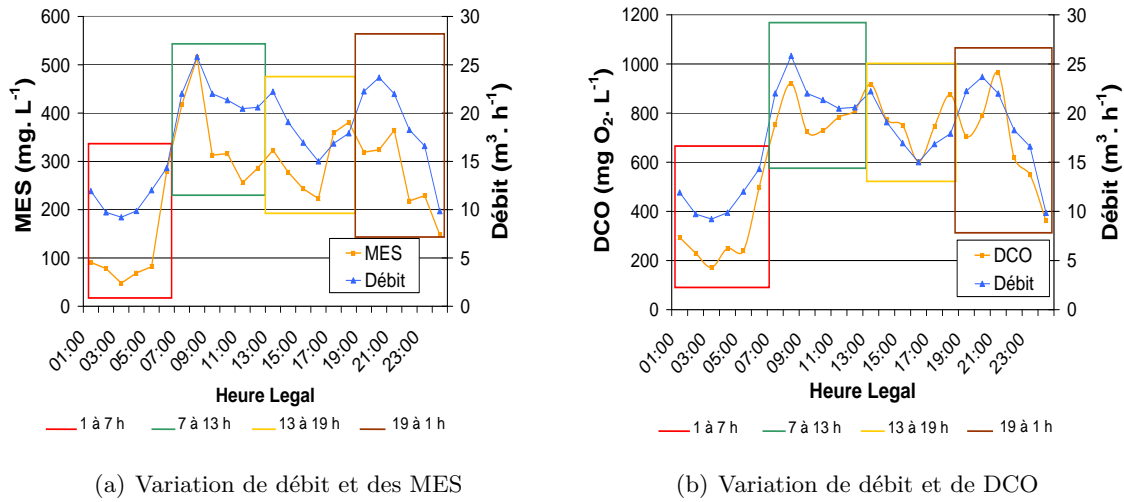


FIGURE 5.2 – Variation au cours de la journée du débit, des MES et de la DCO en période de temps sec

	Hauteur d'eau (mm)	Imax à 5 min $mm.h^{-1}$	Durée de pluie h	Durée de temps sec h
Minimum	1,4	3,1	0,6	0,5
Médiane	6,8	6,5	2,8	29
Moyenne	7,1	8,9	3,4	64
Maximum	15	31	7,1	342

TABLE 5.3 – Récapitulatif des caractéristiques pluviométriques des événements pluvieux échantillonnés aux exutoires des réseaux des bassins versants du Pin Sec et des Gohards

Au bassin versant des Gohards, 63 % des événements pluvieux échantillonnés sont de faible intensité (entre 3 et 6 $mm.h^{-1}$), 56 % ont une hauteur d'eau allant de 1 à 5 mm. Des durées de temps sec inférieures à 24h sont observées pour 56% des événements. Au bassin versant du Pin Sec, les caractéristiques pluviométriques des événements sont un peu plus diverses. 27% des événements ont une hauteur d'eau entre 1 et 5 mm, 36 % entre 5 et 10 mm et 36% entre 10 et 20 mm. L'intensité maximale à 5 minutes est modérée avec 36% des précipitations ayant des intensités entre 3 et 6 $mm.h^{-1}$ et 36% entre 6 et 10 $mm.h^{-1}$. La durée de temps sec pour 54% des précipitations est inférieure à 24 heures.

La période de retour estimée à partir des courbes d'Intensité-Durée-Fréquence pour des durées de Imax à 5 minutes est égale ou inférieure à 1 mois pour 95% des événements pluvieux étudiés. Pour les 5% restants, la période de retour est de 3 mois.

A partir du calcul de la période de retour, de la comparaison entre les caractéristiques pluviométriques des précipitations échantillonnées et de l'ensemble des événements enregistrés sur Nantes entre 2007 et 2008 (voir figures 4.1), nous avons pu constater que les événements pluvieux échantillonnés sont fréquents et représentatifs des précipitations nantaises.

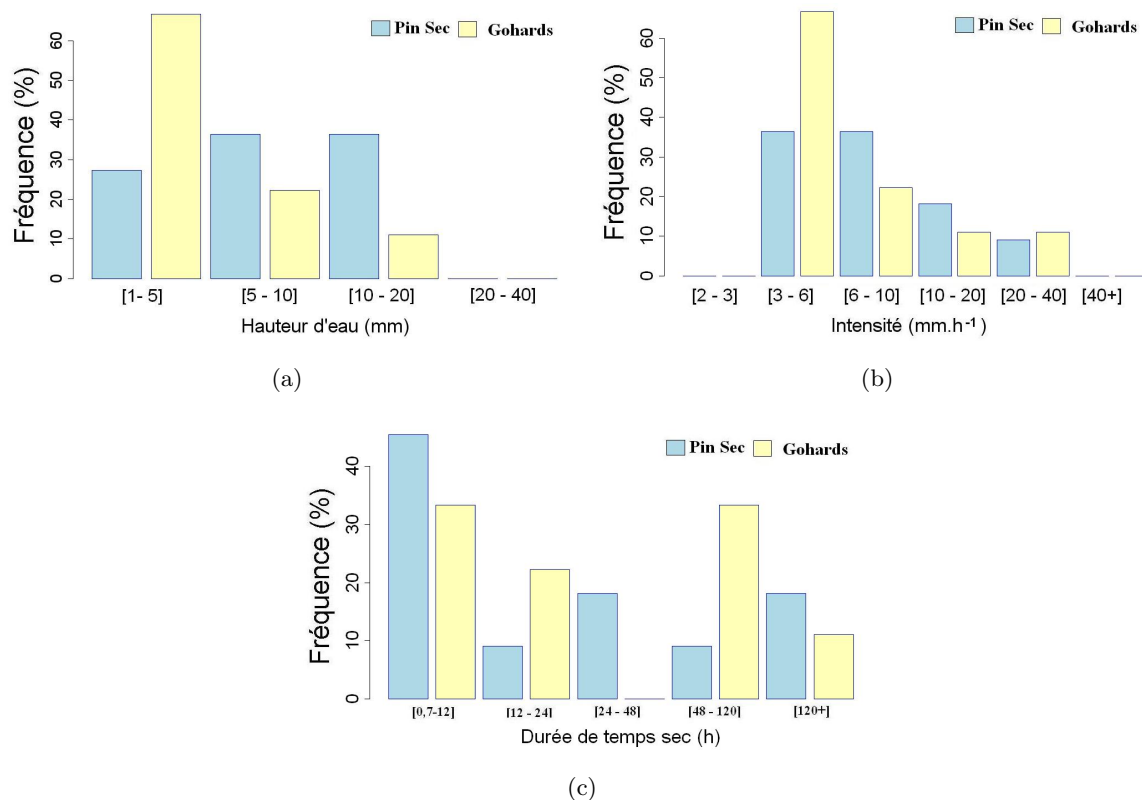


FIGURE 5.3 – Distribution des hauteurs d'eau (a), intensité maximale à 5 min (b) et durée totale de temps sec (c) pour les événements pluvieux collectés lors des campagnes conduites en 2007 et 2008 aux bassins versants du Pin Sec et des Gohards

5.3 Évolution du débit aux exutoires des réseaux séparatifs

5.3.1 Réseaux d'eaux pluviales

Aux exutoires des collecteurs d'eaux pluviales des bassins versants du Pin Sec et des Gohards, un écoulement permanent des eaux d'infiltration lors des périodes de temps sec est observé. En moyenne en 2007 et 2008, la hauteur d'eau correspondant à cet écoulement (hauteur de base) a varié de 13 cm en été à 18 cm en hiver au bassin versant du Pin Sec, et entre 8 cm en été et 12 cm en hiver au bassin versant des Gohards. Ces hauteurs correspondent à un débit de base de 3 à $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ pour le Pin Sec et de 81 à $345 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ pour les Gohards. L'étude hydrologique réalisée par (Le-Delliou. et al., 2009) a montré une forte relation entre la variation de hauteur de base au bassin versant du Pin Sec et les niveaux de saturation de la nappe phréatique. L'infiltration d'eau de nappe au travers des défauts d'étanchéité s'avère donc un des facteurs engendrant la présence d'eau dans le collecteur d'eaux pluviales.

En périodes de pluie, la réponse des réseaux face aux précipitations est en moyenne de 30

minutes pour le bassin du Pin Sec et de 45 minutes pour les Gohards. Pour la période 2007-2008, une bonne corrélation est observée à partir des graphiques de nuages de points entre la hauteur de pluie et le volume ruisselé, converti en hauteur d'eau pour chaque bassin versant (figures 5.4). Le coefficient de corrélation de la droite de régression est de 0,843 pour le Pin Sec et de 0,855 pour les Gohards. Le coefficient d'écoulement des bassins versants est très variable, entre 0,07 et 0,8 pour le Pin Sec et entre 0,1 et 0,6 pour le bassin des Gohards. Les graphiques 5.5 présentent les histogrammes de fréquence de distribution des coefficients d'écoulement pour chaque bassin versant. Le coefficient d'écoulement moyen pour les bassins versants du Pin Sec et des Gohards est respectivement de 0,25 et 0,29.

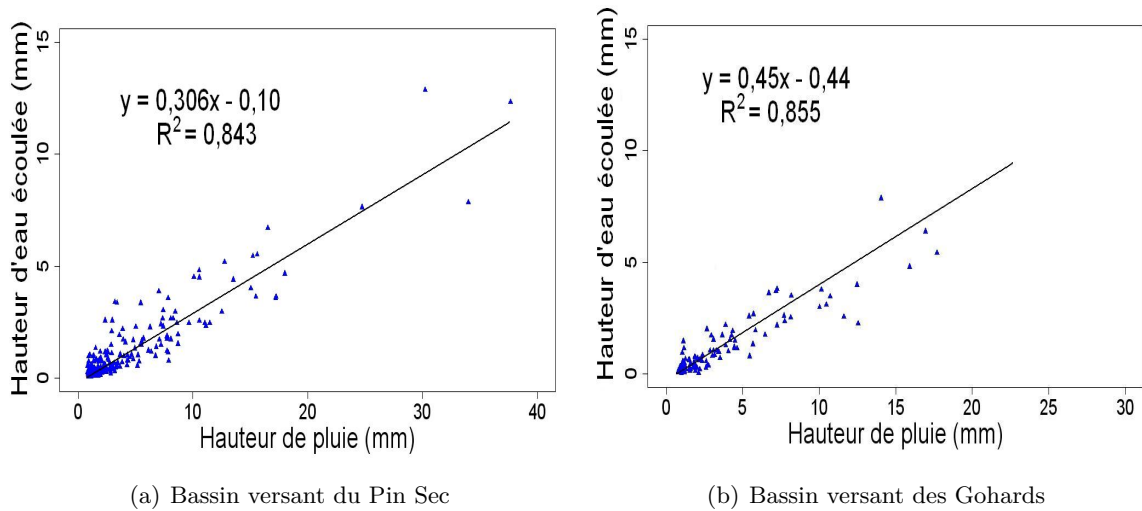


FIGURE 5.4 – Relation hauteur de pluie / hauteur ruisselée

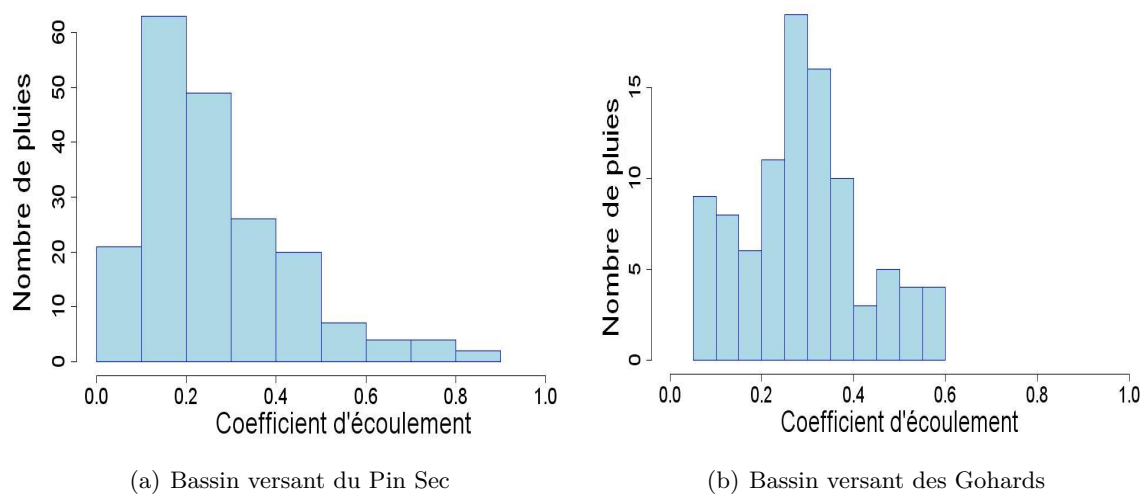


FIGURE 5.5 – Histogramme du coefficient d'écoulement

5.3.2 Réseau d'eaux usées

Temps Sec

En périodes de temps sec, plusieurs études ont mis en évidence les fluctuations des volumes d'eau transportés au sein des collecteurs des eaux usées (Gromaire-Mertz, 1998; Piatyszek et al., 2002). Ces variations ont été observées au cours de la journée, de la semaine, de l'année et d'une année sur l'autre. Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de ce type de fluctuation pour la période 2007 - 2008.

Il est important de souligner que lors du suivi en continu du débit à l'exutoire du réseau, nous avons été confrontés à plusieurs inconvénients techniques : encrassement de la sonde, interruption électrique de 4 mois (problèmes avec EDF), mauvais fonctionnement des sondes, entre autres. Au total, 17 mois ont été retenus pour le traitement des données.

Pour la sélection des journées de temps sec sur l'ensemble des données mesurées, nous avons considéré deux critères :

- la pluie totale tombée au cours de la journée doit être inférieure à 2 mm,
- la durée entre la fin d'une pluie et le prochain temps sec doit être au moins supérieure à 72 heures.

Suite à la sélection des journées de temps sec, plusieurs journées types ont été établies en regroupant les données de débit à pas de temps d'une heure en fonction :

- des jours de la semaine (lundi à vendredi et week-end),
- des périodes de l'année (hivernale et estivale) et
- de l'année d'étude.

Nous avons considéré la période hivernale, allant d'octobre à mars, et la période estivale entre avril et septembre. Pour l'estimation des journées types, nous avons utilisé uniquement les données obtenues pendant les périodes scolaires. Cette approche a été utilisée dans le but de comparer les journées de prélèvement (conduites uniquement en période scolaire) avec l'ensemble des journées de temps sec.

Comparaison des journées de temps sec : semaine / week-end

Les courbes d'évolution du débit en semaine mettent en évidence la variation de la production des eaux usées en fonction des activités humaines développées par les résidents du bassin versant (figure 5.6). Ainsi, les journées types estimées du lundi au vendredi sont caractérisées par un cycle journalier avec un pic le matin entre 7 et 8 heures, suivi d'une diminution progressive du débit jusqu'à 15 heures. À partir de 16 heures, on voit une augmentation du débit, qui culmine entre 19 et 20 heures. À partir de 20 heures, le débit diminue jusqu'à arriver au niveau minimal

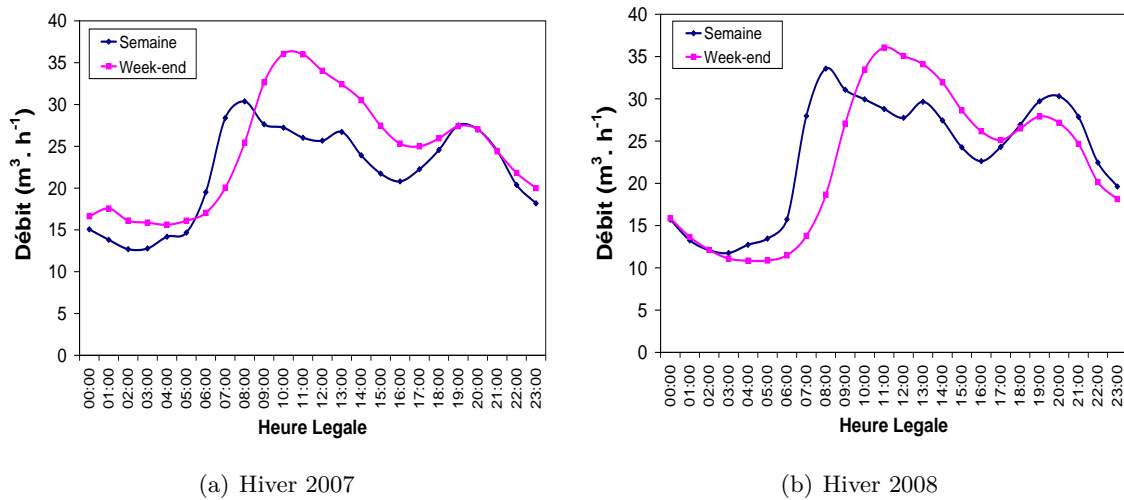


FIGURE 5.6 – Journée type en semaine et en week-end

nocturne. Entre 1 et 5 heures du matin, il est relativement constant.

En comparant ces courbes à celles estimées pour le week-end (figure 5.6), nous remarquons d'une part que les débits des eaux usées mesurés en semaine (du lundi au vendredi) sont légèrement inférieurs, et d'autre part que la production des eaux usées est décalée d'environ deux heures, notamment le matin. Ainsi, en semaine le pic principal de production d'eaux usées est observé vers 8 heures du matin, tandis que le week-end ce pic est mesuré entre 10 et 12 heures. Cette variabilité s'explique par le changement d'activités des résidents. Les allures du débit pour les journées types de temps sec en semaine sont comparables à celles observées pour des bassins versants à dominante domestique (Piatyszek et al., 2002)

Comparaison par périodes de l'année et entre les années d'étude

La figure 5.7 présente les différentes journées types estimées par périodes de l'année (hivernale et estivale) et pour les années d'étude.

Les journées types établies en période estivale présentent des débits moyens horaires inférieurs à ceux estimés en période hivernale. Les débits moyens horaires en période estivale fluctuent entre 7,5 et 25 m^3h^{-1} pour 2007 et entre 6 et 24 m^3h^{-1} pour 2008. En période hivernale, les valeurs du débit varient entre 13 et 30 m^3h^{-1} pour 2007 et entre 12 et 34 m^3h^{-1} pour 2008. Cette différence peut être expliquée par les variations du niveau nocturne d'eau écoulee dans le collecteur. En période hivernale, les débits nocturnes peuvent atteindre des valeurs jusqu'à 1,7 fois supérieures à ceux mesurés en période estivale. La même constatation a été observée en analysant les données cette fois-ci en termes de volume total journalier écoulee dans le collecteur. Pour l'ensemble des journées sélectionnées, les volumes en période hivernale sont de 1,3 à 1,6 fois plus importants qu'en période estivale. Ainsi, pour l'année 2007, les volumes journaliers ont varié de 310 à 520 m^3 en été et de 400 à 825 m^3 en hiver. Pour 2008, les variations de volume entre les deux périodes sont similaires avec des valeurs qui vont de 350 à 420 m^3 en été et de

450 à 681 en hiver m^3 .

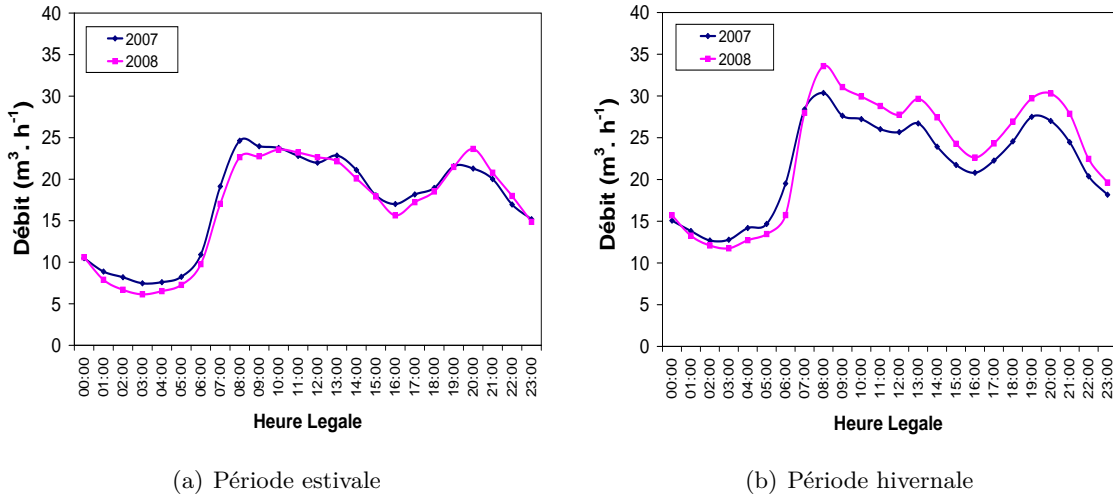


FIGURE 5.7 – Journées types de temps sec établies pour les périodes estivale et hivernale en 2007 et 2008

En analysant l'ensemble des données, nous observons de fortes fluctuations au sein des périodes considérées avec des écarts interquartiles de 17 à 41 % et 12 à 31 % pour les périodes estivales en 2007 et 2008 et de 12 à 40 % et 17 à 39 % pour les périodes hivernales 2007 et 2008. La figure 5.8 représente les variations des données de débit moyen horaire pour l'année 2007. L'annexe E présente les graphiques obtenus pour l'année 2008. La dispersion des données de débit au sein des périodes d'étude est attribuée aux changements d'instrumentation, à la variation de la production des eaux usées et à la variation du volume des eaux d'infiltration.

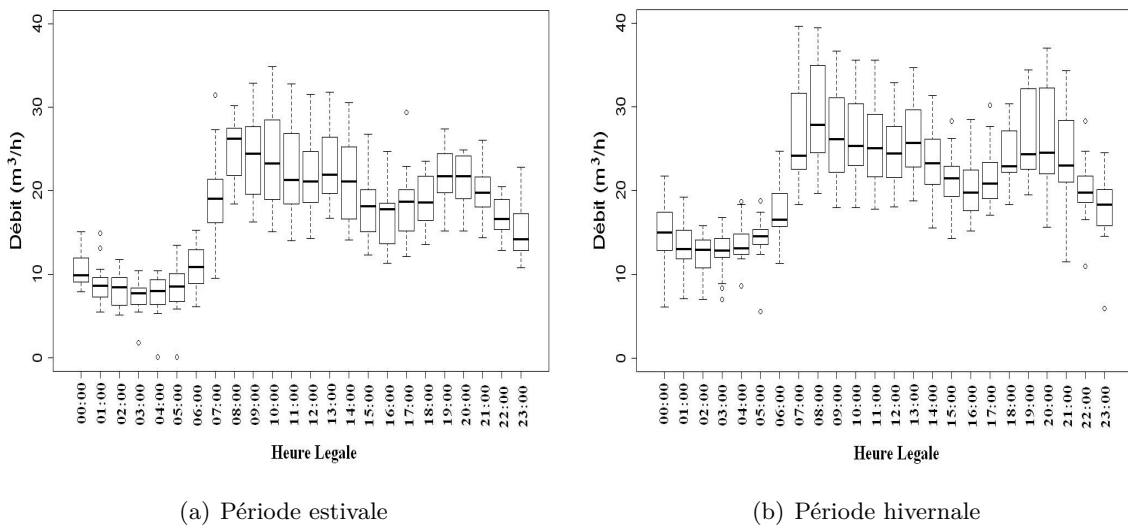


FIGURE 5.8 – Journée type jours de semaine par période de l'année

Finalement, en analysant les données soit en termes de volume total écoulé par jour, soit par journée type, aucune différence significative n'est observée entre les deux années d'étude. Les graphiques présentés sur la figure 5.7 montrent clairement cette similitude.

Représentativité des journées de temps sec échantillonnées

La représentativité des journées échantillonnées au sein des journées de temps sec mesurées entre 2007 et 2008 a été évaluée en comparant d'une part, les volumes journaliers d'eau écoulée à l'exutoire du collecteur, et d'autre part les débits moyens horaires écoulés au cours de la journée.

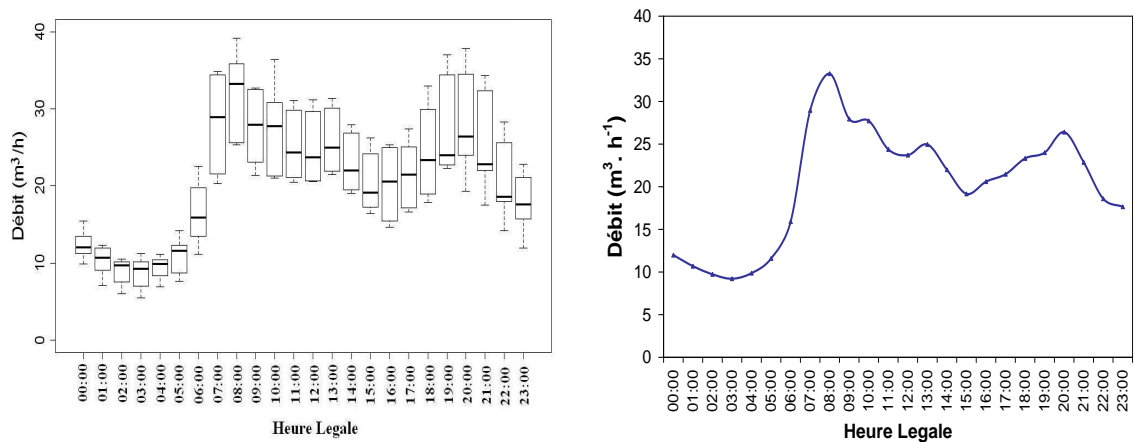
Pour les campagnes d'échantillonnage, le volume total journalier d'eau écoulée dans le réseau a varié entre 400 et 600 m^3 . Des volumes plus bas et plus variables ont été mesurés pour les campagnes menées en avril-juin 2007 et juin 2008 (entre 400 et 510 m^3). Pour celles conduites en septembre 2007 et septembre 2008, les volumes ont moins varié avec des valeurs allant de 580 à 600 m^3 . Ces résultats se trouvent dans la fourchette des volumes mesurés pendant les deux années d'étude (tableau 5.4).

	Volume d'eau en 2007	Volume d'eau en 2008
Jours de prélèvement	400 - 510	580 - 600
Période hivernale	400 - 825	450 - 680
Période estivale	310 - 520	350 - 410

TABLE 5.4 – Valeurs minimales et maximales du volume total d'eau écoulé par jour dans le réseau d'assainissement des eaux usées sur le bassin versant du Pin Sec.

En termes de débit moyen horaire, des écarts remarquables entre campagnes sont observés, notamment pour les valeurs de débit mesurées entre 6 et 22 heures (figure 5.9.a). Ces fluctuations peuvent être expliquées par une différence de production d'eaux usées entre périodes, et par les variations des volumes des eaux claires arrivant au réseau par les fuites du réseau d'eau potable et les infiltrations de l'eau de la nappe phréatique.

Malgré ces fluctuations, l'allure de la courbe d'évolution du débit au cours de la journée est similaire entre campagnes et reste comparable à celle observée pour les journées types établies en 2007 et 2008 (figure 5.10).



(a) Variation du débit moyen horaire

(b) Journée type pour les campagnes de prélèvement

FIGURE 5.9 – Évolution et variation du débit au sein des campagnes de prélèvement

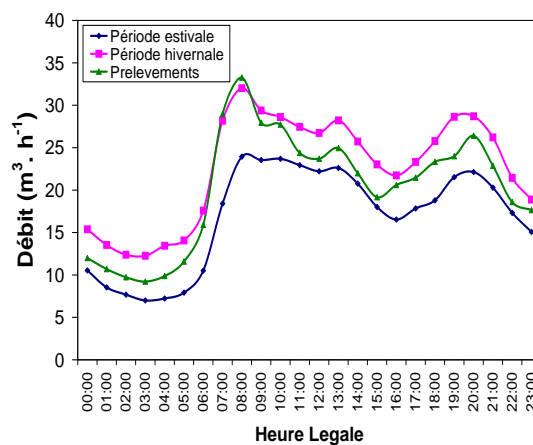


FIGURE 5.10 – Comparaison entre journées types. Campagnes d'échantillonnage et jours en semaine lors de la période scolaire en périodes hivernales et estivales

Temps de pluie

Bien que les réseaux d'assainissement séparatifs aient été conçus pour être sélectifs, la collecte des eaux de ruissellement par les collecteurs des eaux usées est fréquente. Des études conduites sur des réseaux séparatifs (Ruban et al., 2004; Aumond and Joannis, 2006; Raynaud et al., 2007) ont mis en évidence un comportement par temps de pluie proche de celui d'un réseau unitaire. Dans le réseau d'assainissement des eaux usées du bassin versant du Pin Sec, le captage des eaux de ruissellement a également été observé. La figure 5.11 montre un exemple de l'augmentation du volume d'eau journalier s'écoulant dans le réseau lors des journées pluvieuses.

En ce qui concerne les campagnes d'échantillonnages, le volume d'eau transporté par le réseau lors des événements pluvieux est d'un facteur 1,4 à 4 plus élevé que celui transporté par temps sec. L'événement pluvieux du 15 juin 2008 est le seul présentant un rapport plus impor-

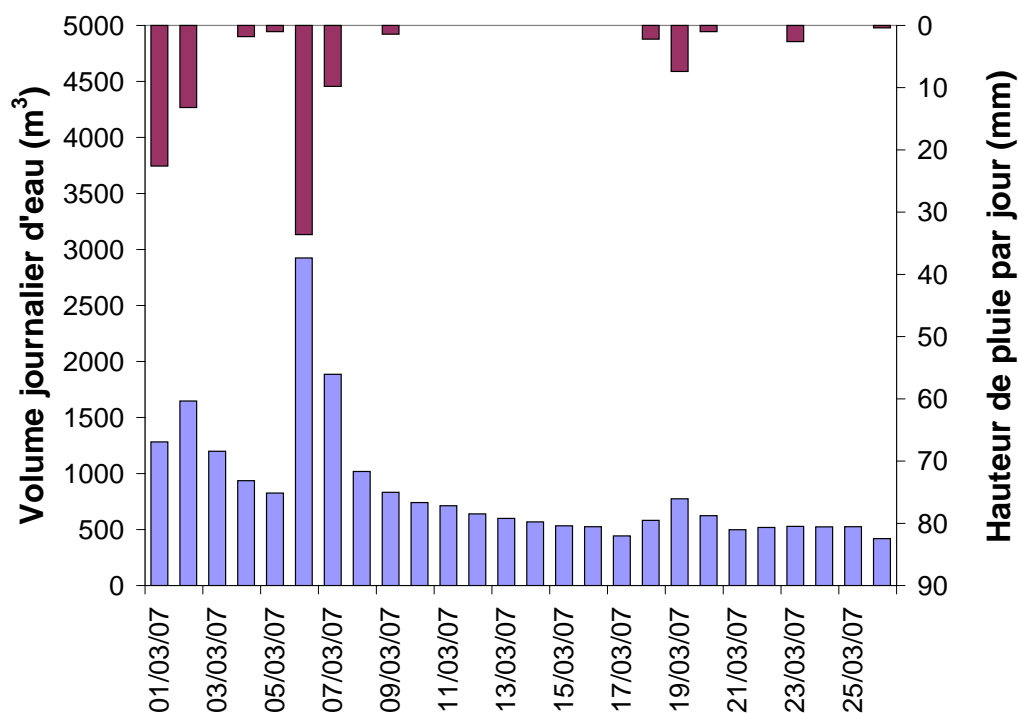


FIGURE 5.11 – Réponse du réseau des eaux usées à la pluie

tant. Pour celui-ci le volume d'eau transporté par temps de pluie est 7 fois le volume transporté par temps sec.

5.4 Suivi de qualité des eaux transportées par temps sec et par temps de pluie aux exutoires des réseaux séparatifs

5.4.1 Réseaux d'eaux pluviales

5.4.1.1 Analyse des paramètres globaux et des éléments traces métalliques

Les résultats d'analyse des paramètres globaux et des métaux sont présentés dans le tableau

5.5. À partir de ces résultats, les points suivants sont mis en évidence :

- Les eaux de ruissellement sont caractérisées par des valeurs de pH autour de la neutralité. La gamme des valeurs fluctue entre 6,4 et 7,2. Ces valeurs sont proches de celles mesurées dans les eaux s'écoulant dans le collecteur par temps sec.
- Les valeurs de conductivité se situent entre 92 et 250 $\mu S.cm^{-1}$. En comparant avec les valeurs de conductivité mesurées dans les eaux s'écoulant par temps sec, la conductivité des eaux de ruissellement est de 3 à 4 fois plus faible. Cette différence s'explique par les teneurs en ions plus faibles apportées par les eaux de ruissellement, ainsi que par le phé-

Paramètre	Pin Sec		Gohards	
	Temps Sec	Temps de Pluie	Temps Sec	Temps de pluie
pH	7,3 (6,6 - 7,7)	6,6 (6,4 - 7,0)	7,5 (7,3 - 8,0)	6,6 (6,5 - 7,2)
Conductivité	475 (212 - 606)	145 (92 - 218)	533 (395 - 596)	146 (98 - 250)
MES	13 (2,0 - 45)	69 (17 - 413)	6 (2,0 - 16)	75 (30 - 152)
COT	3,8 (3,1 - 3,9)	9,8 (1,0 - 46)	2,8 (1,8 - 9,1)	5,6 (2,7 - 19)
Zn Total	41 (5,7 - 58)	146 (64 - 536)	52 (33 - 87)	209 (145 - 388)
Zn Particulaire	6,0 (2,0 - 23)	82 (30 - 497)	19 (4,0 - 33)	81 (49 - 264)
Pb Total	9,0 (3,0 - 47)	21 (9,5 - 71)	4,3 (1,0 - 4,6)	14 (3,8 - 33)
Pb Particulaire	8,4 (3,0 - 43)	20 (7,8 - 69)	3,8 (1,0 - 4,6)	14 (1,5 - 31)
Cu Total	7,5 (3,3 - 12)	31 (13 - 123)	4,6 (3,1 - 6,8)	24 (18 - 43)
Cu Particulaire	4,3 (1,4 - 8,4)	22 (5,9 - 115)	2,8 (1,5 - 5,0)	22 (15 - 39)
Cr Total	4,6 (2,1 - 8,0)	7,5 (2,1 - 14)	4,9 (1,2 - 8,9)	6,3 (2,3 - 11)
Cr Particulaire	3,5 (1,7 - 8,0)	7,5 (2,1 - 14)	5,0 (0,9 - 8,7)	6,5 (2,0 - 11)
Ni Total	6,4 (3,5 - 19)	5,0 (2,2 - 32)	7,9 (2,0 - 11)	6,2 (3,0 - 9,8)
Ni Particulaire	2,3 (0,6 - 4,8)	3,8 (1,3 - 24)	1,4 (1,0 - 2,0)	3,3 (1,1 - 6,2)
Cd Total	0,1 (0,1 - 0,8)	0,7 (0,1 - 3,9)	0,2 (0,1 - 0,3)	0,3 (0,1 - 0,6)
Cd Particulaire	0,1 (0,1 - 0,5)	0,6 (<0,1 - 1,6)	0,1 (<0,1 - 0,3)	0,3 (0,1 - 0,6)

TABLE 5.5 – Valeurs médianes et extrêmes de pH, conductivité ($\mu S.cm^{-1}$), MES ($mg.L^{-1}$) et métaux ($\mu g.L^{-1}$) des eaux de ruissellement échantillonnées aux exutoires des réseaux d'eaux pluviales par temps secs et par temps de pluie

nomène de dilution provoqué lors des épisodes pluvieux.

- Pour 90 % des précipitations échantillonnées les concentrations en matières en suspension (MES) excèdent la concentration maximale de $35 mg.L^{-1}$ imposée par la directive européenne (EC Dir, 91/271) pour les rejets des stations d'épuration des eaux urbaines résiduelles. Les concentrations médianes estimées à $69 mg.L^{-1}$ pour les bassins du Pin Sec et $75 mg.L^{-1}$ pour le bassin des Gohards restent supérieures à celles estimées par temps sec d'un facteur de 5 pour le bassin du Pin Sec et 13 pour le bassin des Gohards. Pour

le bassin versant du Pin Sec, deux événements pluvieux ont présenté des concentrations en MES extrêmes (315 et 413 mg.L^{-1}). Ces valeurs correspondent aux échantillons du 17 septembre 2007 et du 5 octobre 2008. Les valeurs extrêmes en MES peuvent témoigner d'une pollution ponctuelle exceptionnelle. En effet, pendant les mois de septembre et d'octobre nous avons observé la présence de sédiments en amont du réseau. Les concentrations en MES restent similaires entre les deux bassins versants (test de Wilcoxon avec $\alpha = 0,05$).

- Les teneurs en matière organique des eaux de ruissellement sont deux fois supérieures à celles mesurées dans les eaux s'écoulant par temps sec. Les concentrations médianes par temps de pluie sont de $9,8$ et $5,6 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le bassin du Pin Sec et des Gohards respectivement.
- Les concentrations en métaux sont variables entre campagnes (figure 5.12). Les EIQr pour Zn, Cd, Cr, Cu, Ni et Pb sont respectivement égal à 74, 57, 87, 44, 86 et 109 % pour le bassin du Pin Sec et de 34, 56, 39, 85, 36 et 120 % pour le bassin des Gohards. Malgré les fortes variations, les concentrations en métaux restent similaires entre bassins (test statistique de Wilcoxon avec $\alpha = 0,05$).

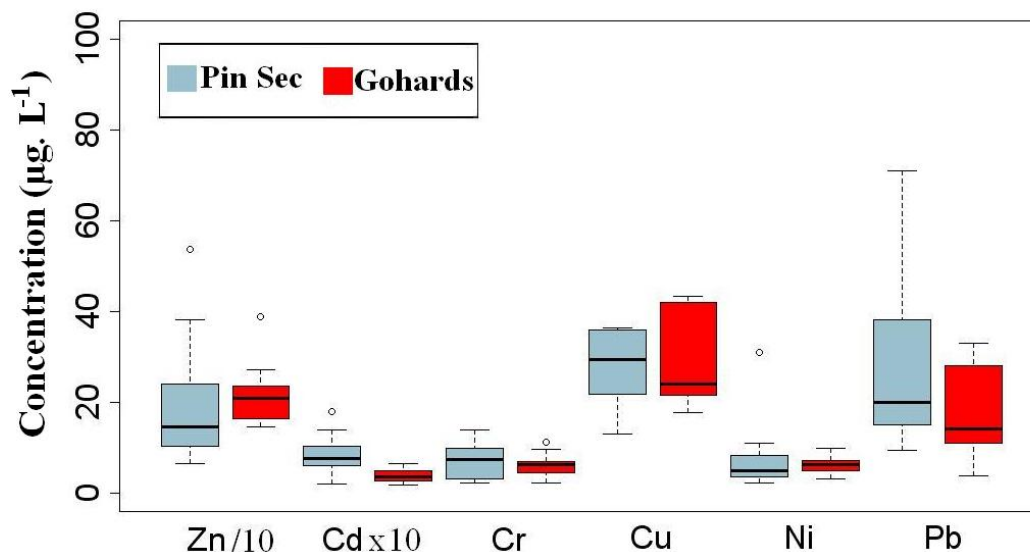


FIGURE 5.12 – Concentrations en métaux dans les eaux de ruissellement à l'exutoire des réseaux d'assainissement d'eaux pluviales des bassins versants du Pin Sec et des Gohards

- En comparant avec les concentrations en métaux mesurées dans les eaux écoulées par temps sec, nous observons que : pour Zn et Cu, les concentrations dans les eaux de ruissellement sont environ 4 fois supérieures. Les concentrations en Pb restent 2 fois plus faibles dans les eaux transitant en période de temps sec. Le chrome, le cadmium et le nickel demeurent du même ordre de grandeur entre les deux périodes.

- L'abondance relative des métaux analysés est similaire à celle déterminée pour les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement des surfaces imperméables. Ainsi, le nickel, le chrome et le cadmium sont les métaux les moins présents avec des abondances moyennes relatives estimées à 3, 3,7 et 0,3 % respectivement. Le plomb et le cuivre ont des abondances relatives de 8 et 10 % respectivement. Enfin, le zinc est l'élément majoritaire, en moyenne 75% de l'ensemble des métaux.
- A l'exception du zinc, les métaux dans les eaux de ruissellement sont présents majoritairement dans la phase particulaire. Le pourcentage moyen de répartition dans cette phase est de 80% pour le cadmium, 100 pour le chrome, 75% pour le cuivre, 74% pour le nickel et 95% pour le plomb. Le zinc est réparti dans les deux phases en même proportion, sa présence en phase dissoute est en moyenne de 48%.

5.4.1.2 Analyse des micropolluants organiques (HAP et pesticides)

Les tableaux 5.6 et 5.8 présentent les résultats des concentrations en micropolluants organiques obtenus pour les événements pluvieux étudiés.

A la différence du phénomène saisonnier observé dans les eaux de ruissellement de toiture et les retombées atmosphériques, les HAP dans les eaux de ruissellement ont été détectés lors des analyses des échantillons collectés tant en période estivale qu'en période hivernale. Ce fait peut être expliqué par les émissions de HAP générées par la circulation automobile tout au long de l'année. Comme il a été rapporté dans le chapitre 1 section 1.2.2.2, en milieu urbain, la combustion de carburants, les fuites d'huiles, de graisses, l'abrasion de l'asphalte et des pneumatiques constituent des sources d'émissions permanentes et non négligeables d'HAP à l'environnement.

La caractérisation des eaux transitant par temps sec dans les collecteurs des eaux pluviales des deux bassins versants étudiés a montré la présence en faibles concentrations des HAP. En termes de concentration médiane, la somme des 15 HAP au bassin versant des Gohards reste inférieure aux limites de quantification de la méthode. Pour le bassin versant du Pin Sec la concentration médiane est estimée à 58 ng.L^{-1} . Par temps de pluie, les concentrations sont nettement plus importantes. La gamme des concentrations pour la somme des 15 HAP varie entre 90 et $4\,707 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le bassin des Gohards et de 35 à 274 ng.L^{-1} pour le bassin du Pin Sec. Pour ce dernier, les concentrations médianes en HAP sont de 4 à 15 fois plus faibles. Cette différence peut être expliquée par la circulation automobile plus dense du bassin versant des Gohards. Rappelons que le bassin versant du Pin Sec est majoritairement résidentiel avec une circulation automobile de $1\,200 \text{ véh.j}^{-1}$ en moyenne. En revanche, le bassin des Gohards est découpé par des axes routiers à densité de trafic moyenne ($9\,300 \text{ véh.j}^{-1}$ pour la route de Paris et de Ste. Luce) et élevée ($44\,200 \text{ véh.j}^{-1}$ boulevard périphérique Joseph Bourcy).

En ce qui concerne la distribution des HAP, nous remarquons que parmi les 15 HAP me-

HAP	Pin Sec		Gohards	
	Temps Sec	Temps de pluie	Temps Sec	Temps de pluie
Naphtalène	<10 (<10 - 23)	<10 (<10 - 30)	<10 (<10 - <10)	<10 (<10 - <10)
Acénaphthène	<2 (<2 - <2)	<2 (<2 - 6)	<2 (<2 - <2)	7 (<2 - 7)
Fluorène	<10 (<10 - <10)	<10 (<10 - 32)	<10 (<10 - <10)	<10 (<10 - 55)
Phénanthtrène	<10 (<10 - 42)	<10 (<10 - 24)	<10 (<10 - 16)	<10 (<10 - 1 609)
Anthracène	<10 (<10 - <10)	<10 (<10 - <10)	<10 (<10 - <10)	<10 (<10 - 13)
Fluoranthène	8 (5 - 15)	15 (<2 - 55)	<2 (<2 - 5)	131 (<2 - 216)
Pyrène	17 (<2 - 20)	11 (<2 - 46)	<2 (<2 - 12)	141 (<2 - 218)
Benzo(a)anthracène	6 (<2 - 10)	6 (<2 - 22)	<2 (<2 - 3)	90 (70 - 493)
Chrysène	4 (<2 - 11)	8 (<2 - 23)	<2 (<2 - 5)	107 (14 - 697)
Benzo(b)fluoranthène	6 (<2 - 10)	6 (<2 - 15)	<2 (<2 - 3)	87 (14 - 528)
Benzo(k)fluoranthène	4 (2 - 6)	6 (<2 - 11)	<2 (<2 - 2)	55 (8 - 300)
Benzo(a)pyrène	9 (<2 - 13)	8 (<2 - 20)	<2 (<2 - 2)	86 (8 - 447)
Dibenzo(ah)anthracène	<2 (<2 - <2)	<2 (<2 - <2)	<2 (<2 - <2)	8 (<2 - 18)
Benzo(g,h,i)pérylène	9 (<2 - 9)	8 (<2 - 16)	<2 (<2 - <2)	68 (10 - 272)
Indéno (1,2,3c-d) pyrène	6 (<2 - 9)	7 (3 - 15)	<2 (<2 - <2)	60 (8 - 268)
Σ 15 HAP	58 (11 - 145)	104 (35 - 274)	< LQ (< LQ - 48)	862 (90 - 4 707)

TABLE 5.6 – Valeurs médianes et extrêmes des HAP ($ng.L^{-1}$) mesurés dans les eaux de ruissellement échantillonnées aux exutoires des réseaux d’eaux pluviales.

surés seuls 9 ont été détectés fréquemment dans nos échantillons (fluoranthène (Fl), pyrène (Py), benzo(a)anthracène (B[a]An), chrysène (Chry), benzo(b)fluoranthène (B[b]Fl), benzo(k)fluoranthène (B[k]Fl), benzo(a)pyrène (B(a)Py), indéno(1,2,3-c,d), benzo(g,h,i)pérylène (B[g,h,i]Pe) et pyrène (I[1,2,3c-d]Py)). Le graphique 5.13 montre la distribution en pourcentage relatif des HAP détectés. Le fluoranthène et le pyrène sont les HAP majoritaires avec des pourcentages de distribution de 24 et 20 pour le bassin du Pin Sec et de 16 et 17 pour le bassin des Gohards. Le naphtalène, l’acénaphthène et le fluorène n’ont pas été détectés. La présence majoritaire de fluoranthène et de pyrène indique une origine pyrolytique provenant principalement de la combustion incomplète des carburants (diesel et essence) (Dorr et al., 1996; Yang et al., 1998; Gasperi, 2006).

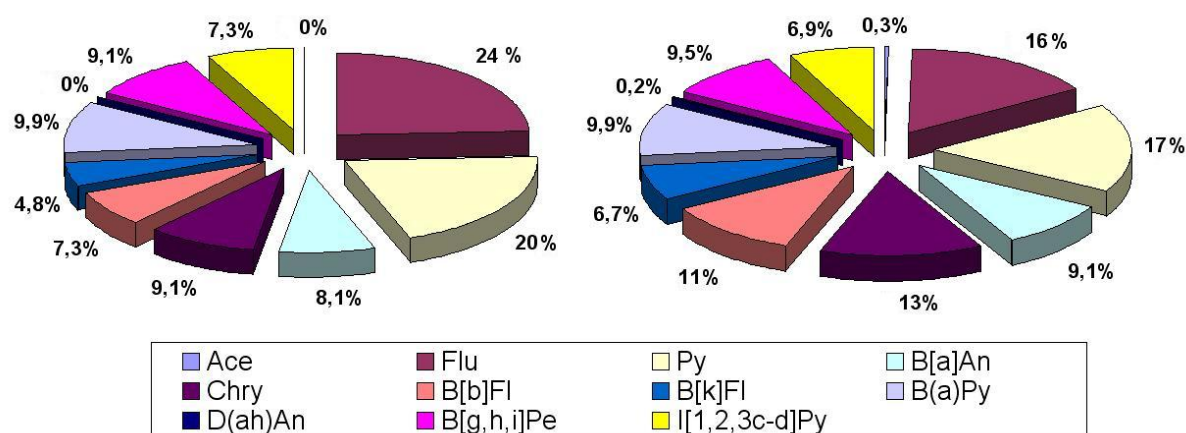


FIGURE 5.13 – Pourcentages de distribution médians des HAP dans les eaux de ruissellement à l'exutoire des réseaux d'assainissement d'eaux pluviales. Bassin du Pin Sec (à gauche), bassin des Gohards (à droite).

Ratio	Valeur		Origine
	Pin Sec	Gohards	
Fl/Py	1,3	0,9	> 1 pyrolytique
Fl/(Fl+Py)	0,5	0,5	0,5 pyrolytique
B[a]An/Chry	0,9	0,7	< 1 pétrogénique
B(a)An/((B(a)An+Chry)	0,5	0,4	> 0,5 pyrolytique
I[1,2,3-cd]Py/B[a]Py	0,7	0,7	< 1 pétrogénique
I[1,2,3-cd]Py/(I[1,2,3-cd]Py + B[ghi]Pe)	0,4	0,5	> 0,35 Pyrolytique

TABLE 5.7 – Ratios calculés pour les HAP présents dans les eaux de ruissellement collectées aux bassins versants du Pin Sec et des Gohards.

Des ratios utilisés très couramment dans les études environnementales (tableau 1.5) nous ont permis de déterminer avec plus de certitude l'origine des HAP (tableau 5.7). Ainsi, les ratio Fl/Py, Fl/(Fl+Py) et I[1,2,3-cd]Py/(I[1,2,3-cd]Py + B[ghi]Pe) confirment l'origine majoritairement pyrolytique des HAP liés particulièrement au trafic automobile. Les ratios I[1,2,3-cd]Py/B[a]Py et B[a]An/Chry témoignent d'une origine pétrogénique. Dans les eaux de ruissellement les sources pétrogéniques possibles des HAP sont les huiles et les graisses de moteur (Gasperi, 2006).

Concernant les pesticides, dans le collecteur d'eaux pluviales du bassin versant des Gohards, pour les événements pluvieux échantillonnés entre mars et avril 2008, les concentrations en AMPA et diuron sont restées proches des limites de quantification des méthodes, et similaires à celles mesurées dans les eaux transitant par temps sec. En revanche, pour le glyphosate, les concentrations dans les eaux de ruissellement ont atteint des teneurs jusqu'à 3 fois plus importantes que celles mesurées en temps sec. Le mécoprop n'a été détecté ni par temps sec ni par

temps de pluie (tableau 5.8)

Dans le collecteur des eaux pluviales du bassin versant du Pin Sec, 4 des 5 événements pluvieux étudiés présentent des concentrations en diuron et AMPA similaires à celles mesurées dans les eaux s'écoulant par temps sec. Les concentrations maximales en diuron et en AMPA sont de 0,73 et 1,45 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces concentrations ont été détectées respectivement le 11 mars et le 8 juillet 2008. En revanche, le glyphosate a été détecté systématiquement au dessus des concentrations mesurées par temps sec. Les concentrations, les plus fortes ont été mesurées pour l'événement pluvieux du 15 juin 2008 (71 $\mu\text{g.L}^{-1}$). La concentration médiane en glyphosate est estimée à 3,27 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

La présence ponctuelle de glyphosate, diuron et AMPA dans les eaux de ruissellement peut être expliquée par leur utilisation sur les surfaces imperméables et les espaces verts pour le traitement des mauvaises herbes. En effet, pendant l'été 2008, sur le bassin versant du Pin Sec il a été signalé comme pratique de désherbage l'utilisation des herbicides à base de glyphosate sur les allées non raccordées directement au réseau d'assainissement pluvial. De plus, bien que nous ne disposions pas d'information concernant les pratiques de désherbage des résidents des bassins versants, en France le glyphosate et le diuron sont classés parmi les herbicides les plus utilisés (Blanchoud et al., 2004).

Molécule	Pin Sec		Gohards	
	Temps Sec	Temps Pluie	Temps Sec	Temps pluie
Diuron	0,10 (0,10 - 0,16)	0,21 (0,10 - 0,73)	0,16 (<0,05 - 0,18)	0,10 (0,07 - 0,13)
Glyphosate	0,23 (<0,10 - 0,29)	3,27 (1,06 - 71)	0,58 (<0,10 - 0,70)	2,15 (<0,10 - 3,84)
AMPA	0,46 (<0,10 - 0,46)	0,35 (0,16 - 1,45)	<0,10 (<0,10 - 0,45)	0,23 (<0,10 - 0,37)
Mécoprop	<0,05 (<0,05 - <0,05)	<0,05 (<0,05 - 0,07)	<0,05 (<0,05 - <0,05)	<0,05 (<0,05 - <0,05)

TABLE 5.8 – Valeurs médianes et extrêmes des concentrations en pesticides ($\mu\text{g.L}^{-1}$) mesurées dans les eaux de ruissellement échantillonnées aux exutoires des réseaux d'eaux pluviales

5.4.1.3 Influence des conditions météorologiques

L'influence des conditions météorologiques sur les concentrations des substances polluantes transportées par les eaux de ruissellement aux exutoires des eaux pluviales a été évaluée à partir d'une approche de corrélation des variables deux-à-deux et d'une analyse en composantes principales. Les variables prises en compte sont les suivantes :

- concentration en MES, Zn, Cu, Cr, Cd, Ni, Pb et somme des HAP.

- Hauteur d'eau totale (PT), durée totale de temps sec (DTS), intensité maximale sur 5 min (Imax.5min).

Pour la réalisation des ACP, le nombre de variables à évaluer doit être inférieur au nombre d'observations ou individus. Étant donné le faible nombre de campagnes dont nous disposons, l'influence des caractéristiques météorologiques à partir de l'analyse en composantes principales a été conduite sans prendre en compte les concentrations en HAP et Cd pour le bassin du Pin Sec et sans les concentrations en HAP, Cd et Cr pour le bassin des Gohards (figure 5.14).

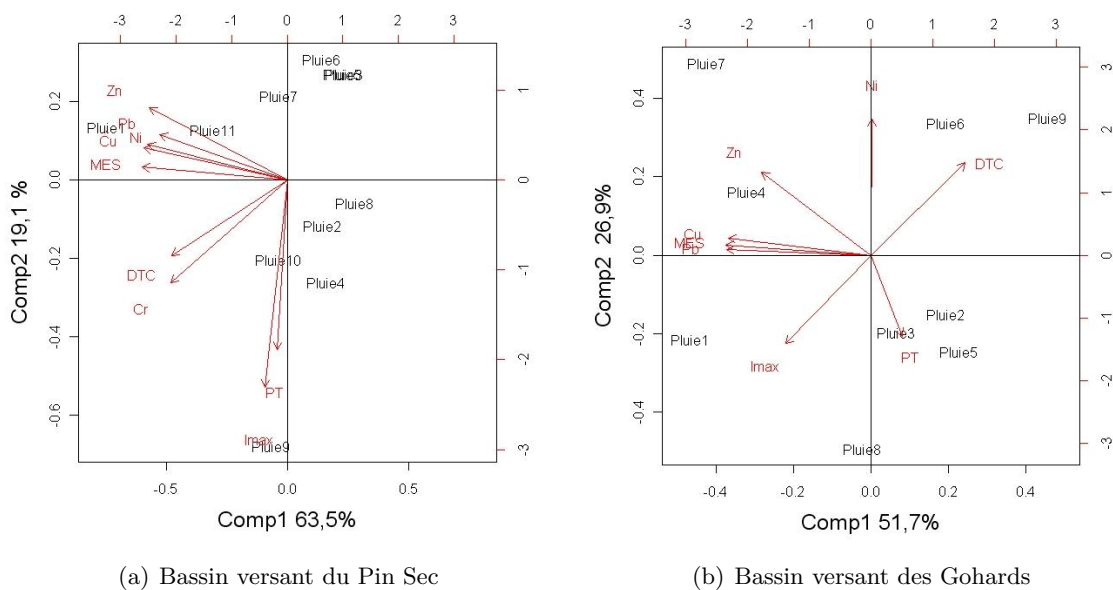


FIGURE 5.14 – Représentation graphique des ACP

L'analyse en composantes principales ne dégage aucune association entre les caractéristiques météorologiques des précipitations et les concentrations de substances polluantes prises en compte (figure 5.14), tandis qu'à partir de l'analyse des corrélations, nous observons certaines associations ; cependant elles sont observées pour les eaux de ruissellement d'un bassin versant, mais pas pour l'autre. (tableau 5.9). Ainsi, pour les eaux de ruissellement collectées au Pin Sec, nous observons une corrélation entre DTS et la PT avec les concentrations en MES et Cr. Nous n'observons pas ces mêmes corrélations pour les eaux de ruissellement collectées au Gohards. Dans ce dernier la DTS présente une corrélation plutôt avec Ni. La divergence des résultats entre bassins versants, ainsi que les faibles coefficients de corrélation obtenus nous amènent à conclure qu'à partir des données dont nous disposons, ces corrélations ne peuvent pas être considérées comme certaines. Nous préférons donc rester prudents et considérer que ces corrélations ne sont pas significatives.

En revanche, les concentrations en HAP semblent être bien corrélées avec Imax à 5 min. Cette corrélation est observée pour les eaux de ruissellement échantillonnées dans les deux bas-

Pin Sec									
Paramètre	DTS	PT	Imax.5min	MES	Paramètre	DTS	PT	Imax.5min	MES
MES	0,646	0,662	0,020	1,000	Cd	-0,113	0,148	0,072	0,441
Cu	0,468	0,573	-0,126	0,888	Cr	0,648	0,634	0,466	<i>0,752</i>
Ni	0,233	0,227	-0,034	0,851	Pb	0,170	0,133	-0,126	0,809
Zn	0,179	-0,003	-0,434	0,669	HAP	0,746	0,162	0,780	0,526
Gohards									
Paramètre	DTS	PT	Imax.5min	MES	Paramètre	DTS	PT	Imax.5min	MES
MES	-0,531	-0,221	0,570	1,000	Cd	0,170	-0,195	0,173	0,303
Cu	-0,468	-0,139	0,486	0,918	Cr	-0,463	-0,593	0,460	0,600
Ni	0,654	-0,368	-0,348	0,062	Pb	-0,634	-0,238	0,474	0,909
Zn	-0,041	-0,253	0,022	0,784	HAP	-0,150	0,874	0,850	-0,479

TABLE 5.9 – Coefficients de corrélation de Pearson pour les relations établies entre les concentrations en substances polluantes et les caractéristiques des précipitations.

sins versants. De la même manière, pour les deux bassins versants, des corrélations supérieures à 0,600 sont obtenues entre la concentration en MES et les métaux tels que : Cu, Cr, Pb et Zn. Ces résultats sont en accord avec la répartition de ces métaux dans la phase particulaire, 100% pour Cr et 98% pour Pb, 75 % pour le Cu et 48 % pour le Zn.

5.4.1.4 Étude de la qualité des eaux de ruissellement

Afin d'évaluer la qualité des eaux de ruissellement, nous avons utilisé comme dans les chapitres précédents, des valeurs réglementaires déterminées par le SEQ-Eau (2003) et le Décret-2001-1220. Les concentrations en substances polluantes utilisées pour cette évaluation correspondent aux centiles 10 et 90 % pour les métaux et HAP et aux valeurs extrêmes pour les pesticides.

Le tableau 5.10 présente l'évaluation de la qualité des eaux de ruissellement par substance selon le SEQ-eau. Nous observons que les concentrations en Ni, se situent dans la gamme correspondant aux eaux de bonne qualité. Les concentrations en Cr et HAP, se trouvent principalement dans la fourchette indiquent une qualité passable. Pour Cd, Cu, Zn et Pb, la gamme des concentrations correspondent à des classes de qualité passable à très mauvaise.

En comparant les gammes de concentrations avec les valeurs limites de qualité des eaux brutes destinées à la consommation humaine, nous remarquons que les concentrations en Cd, Ni, Cr, Cu et Zn restent inférieures aux valeurs seuil ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le Cd, $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le Ni, $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le Cr, 2mg.L^{-1} pour le Cu et de 3 à 5mg.L^{-1} pour le Zn). En revanche, pour le plomb, les pesticides et la somme des 4 HAP réglementés (B[b]Fl, B[k]Fl, I[1,2,3-cd]Py et B[g,h,i]Pe), des dépassements des valeurs seuil sont observés. Ainsi, pour le plomb 36% des événements pluvieux échantillonnés dépassent la valeur de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ fixée jusqu'au 25 décembre 2013. Pour les HAP, 50 et 83% des événements échantillonnés aux bassins versants du Pin Sec






Paramètre	Pin Sec		Gohards	
	Centile 10 %	Centile 90 %	Centile 10 %	Centile 90 %
MES	52	299	40	145
Cd	0,5	1,5	0,2	0,6
Cu	17	75	19	42
Pb	11	58	6,6	30
Zn	82	373	158	295
Cr	2,7	11	3,6	9,9
Ni	3,2	11	3,8	8,4
Naphtalène	<10	30	<10	< 10
Acénaphène	<2	6	<2	7
Fluorène	<10	32	<10	55
Phénanthrène	<10	<10	<10	<10
Anthracène	<10	<10	<10	<10
Fluoranthène	10	34	11	182
Pyrène	8	28	102	168
Benzo(a)anthracène	4	27	71	203
Chrysène	6	14	99	115
Benzo(b)fluoranthène	5	12	70	110
Benzo(k)fluoranthène	4	7	43	65
Benzo(a)pyrène	7	10	60	111
Dibenzo(ah)anthracène	<2	<2	7	13
Benzo(g,h,i)pérylène	6	9,5	53	87
Indéno (1,2,3c-d)pyrène	5	8	43	77
∑4 HAP*	0,06	0,13	0,22	0,33
Glyphosate	1,06	71	<0,10	3,84
Diuron	0,10	0,73	0,07	0,13
AMPA	0,16	1,45	<0,10	0,37
Pesticides (somme)	< L.Q	72	< L.Q	4,3
Classes de qualité				
	Qualité très bonne			
	Qualité bonne			
	Qualité passable			
	Qualité mauvaise			
	Qualité très mauvaise			

TABLE 5.10 – Classement des concentrations en substances polluantes (MES en $mg.L^{-1}$, métaux et pesticides en $\mu g.L^{-1}$, HAP en $ng.L^{-1}$) selon les valeurs réglementaires du (SEQ-Eau, 2003).

et des Gohards respectivement, dépassent la valeur de $0,1 \mu g.L^{-1}$. Concernant les pesticides, au bassin versant du Pin Sec 4 événements pluvieux parmi les 5 analysés dépassent la valeur seuil de $0,1 \mu g.L^{-1}$. Pour le glyphosate et le diuron, la valeur seuil a été dépassée sur l'ensemble des événements. Au bassin versant des Gohards, sur les 4 événements analysés, 2 ont dépassé la concentration seuil pour le diuron et 3 pour l'AMPA et le glyphosate. Cependant, il faut remarquer que les analyses conduites sur les eaux s'écoulant en période de temps sec ont présenté des dépassements des valeurs seuil pour les pesticides. Ainsi, au bassin versant du Pin Sec sur les 6

campagnes conduites en temps sec 4 ont dépassé la concentration de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le diuron et 3 pour le glyphosate et l'AMPA. Pour le bassin versant des Gohards, 3 campagnes sur 4 ont dépassé le seuil pour le diuron et l'AMPA et 1 pour le glyphosate.

Globalement, à partir de l'ensemble des paramètres physico-chimiques mesurés, il apparaît que les eaux de ruissellement présentent une qualité très mauvaise et ne sont aptes à la consommation.

5.4.1.5 Étude comparative entre les concentrations en substances polluantes et les valeurs recensées dans la littérature

Bien que la comparaison entre études reste délicate du fait des nombreux facteurs intervenant lors de l'obtention des données (site d'étude, conditions météorologiques, méthodes d'échantillonnages et d'analyses . . .), nous avons comparé nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature pour des études conduites en zones typiquement résidentielles et équipées de réseaux séparatifs (Rossi, 1998; Ruban et al., 2004, 2005). Le tableau 5.11 présente la gamme des concentrations en substances polluantes obtenues dans cette étude (valeurs basées sur les centiles à 10 et 90% pour les métaux et HAP, valeurs extrêmes pour les pesticides), les valeurs correspondant aux centiles 10 et 90 % pour les résultats obtenus au bassin versant de Saint Joseph localisé au nord-est de notre site d'étude (Ruban et al., 2004, 2005) et enfin les résultats de l'étude CIPEL menée en Suisse. Pour cette dernière les valeurs extrêmes n'ont pas été prise en compte.

Paramètre	Pin sec	Gohards	Ruban et al. (2004)	Rossi (1998)
MES	52 - 299	54 - 103	35 - 238	10 - 204
Cd	0,5 - 1,5	0,2 - 0,6	0,1 - 0,6	0,5 - 3,8
Cu	17 - 75	19 - 42	8,5 - 35	41 - 197
Pb	11 - 58	6,6 - 31	5,5 - 28	19 - 170
Zn	82 - 373	158 - 295	99 - 262	52 - 541
Cr	2,7 - 11	3,6 - 9,9	2,0 - 8,5	2,0 - 68
Ni	3,2 - 11	3,9 - 8,5	3,0 - 17	-
\sum 15 HAP	0,06 - 0,13	0,66 - 1,06	0,09 - 0,8	0,3 - 9,2
Glyphosate	1,1 - 710	<0,10 - 3,8	0,2 - 3,0	-
AMPA	0,2 - 1,5	<0,10 - 0,4	0,1 - 0,8	-
Diuron	0,1 - 0,7	0,1 - 0,13	0,5 - 3,0	-

TABLE 5.11 – Comparaison des concentrations (MES en mg.L^{-1} , métaux, HAP et pesticides en $\mu\text{g.L}^{-1}$) polluants dans les eaux de ruissellement collectées par des réseaux séparatifs. (*4 HAP réglementés (B[b]Fl, B[k]Fl, I[1,2,3-cd]Py et B[g,h,i]Pe)

En comparant nos résultats avec ceux obtenus par Ruban et al. (2004) nous observons que :

- Les concentrations en MES, Cd, Cr et Ni sont similaires entre bassins.

- Pour Cu, Pb et Zn, les concentrations sont supérieures au Pin Sec et Gohards très probablement due aux différences dans la densité du trafic entre bassins.
- Les concentrations en HAP aux bassins versants du Pin Sec et de Saint Joseph sont du même ordre de grandeur. En revanche, au bassin versant des Gohards, en raison de la densité du trafic automobile plus important, les concentrations en HAP sont de 1,3 à 11 fois supérieures.
- Pour les pesticides, les résultats divergent selon le type de molécule. Ainsi, les concentrations en diuron mesurées dans ce travail sont de 4 à 23 fois plus faibles de celle mesurées à Saint Joseph. Cette différence peut être expliquée par une réduction dans l'utilisation de produits phytosanitaires contenant cette molécule comme substance active. Pour l'AMPA et le glyphosate les concentrations restent du même ordre de grandeur aux bassins versants des Gohards et de Saint Joseph. En revanche, les concentrations en glyphosate mesurées au bassin versant du Pin Sec dépassent largement les concentrations mesurées à Saint Joseph. En effet, l'utilisation des produits phytosanitaires à base de glyphosate lors des pratiques des désherbages dans ce bassin versant explique les différences.

Par rapport aux études conduites en Suisse, les concentrations en MES, métaux et HAP se situent dans la fourchette basse des valeurs rapportées par l'étude CIPEL (Rossi (1998)).

5.4.1.6 Flux de substances polluantes par surface active

Pour les deux bassins versants étudiés, nous avons calculé la masse de substances polluantes générées à l'échelle d'un événement pluvieux par surface active, ainsi que le flux annuel en métaux générés par unité de surface active. Le but de cette estimation est de comparer pour des événements pluvieux communs la pollution générée par chacun des bassins versants, ainsi que, d'estimer à l'échelle annuelle la masse des substances polluantes pouvant être introduites au ruisseau des Gohards (milieu aquatique récepteur des eaux de ruissellement générées par les bassins versants du Pin Sec et des Gohards).

Le calcul des masses de substances polluantes pour l'ensemble des événements pluvieux échantillonnés, a été effectué en suivant l'équation 5.1.

$$M_{Sac} = \frac{C * V}{S_{ac}} \quad (5.1)$$

où M_{Sac} est la masse par surface active exprimée en $mg.m^{-2}$ ou $\mu g.m^{-2}$, C est la concentration mesurée lors de chaque campagne ($mg.L^{-1}$ ou $\mu g.L^{-1}$), V est le volume total d'eau écoulé dans le collecteur (L) et S_{ac} est la surface active du bassin versant (m^2).

À partir des observations faites sur l'absence de corrélation entre les concentrations en métaux et la hauteur totale d'eau tombée, l'intensité maximale à 5 min et la durée totale de temps sec, l'estimation du flux annuel en métaux par unité de surface a été effectuée en suivant la même procédure que celle établie lors de l'estimation du flux annuel de métaux pour les eaux de ruissellement des toitures ou de la chaussée. Pour cela, chacune des précipitations sélectionnées pour l'année 2008 a été multipliée par le coefficient d'écoulement expérimental déterminé lors de cette étude pour chaque bassin (0,25 pour le Pin Sec et 0,29 pour le Gohards) et par un des valeurs de concentration obtenue lors des campagnes d'échantillonnages. Cette valeur de concentration a été choisie aléatoirement. La somme de ces valeurs de masses donne le flux total annuel. Cette opération est répétée mille fois afin de déterminer un flux annuel moyen et son intervalle de confiance (méthode bootstrap). Pour les micropolluants organiques, cette estimation n'a pas été effectuée en raison des corrélations observées entre les concentrations HAP et la durée totale de temps sec ainsi qu'en raison du caractère saisonniers des pesticides.

Masses à l'échelle d'un événement pluvieux

Le tableau 5.12 présente les résultats de masse de substances polluantes générées à l'échelle d'un événement pluvieux pour l'ensemble des événements collectés sur les deux bassins.

Paramètre	Pin Sec	Gohards	Paramètre	Pin Sec	Gohards
MES	246 (36 - 2359)	153 (62 - 702)	COT	22 (2,2 - 146)	13 (4,8 - 141)
Zn	481 (92 - 2850)	403 (191 - 1 862)	Cd	2,4 (0,2 - 6,6)	1,0 (0,2 - 2,4)
Cr	16 (2,3 - 73)	14,0 (4,3 - 43)	Cu	96 (13 - 594)	62 (28 - 278)
Ni	16 (2,5 - 83)	10 (5,6 - 63)	Pb	70 (7,4 - 530)	26 (11 - 140)
HAP	0,1 (0,05 - 2,0)	1,7 (0,6 - 5,6)	Pesticides	11 (1,7 - 440)	3,1 (0,2 - 4,8)

TABLE 5.12 – Valeurs médianes et extrêmes de masses de substances polluantes générées par surface active des bassins versants du Pin Sec et des Gohards. MES ($mg.m^{-2}$), métaux, pesticides et HAP ($\mu g.m^{-2}$)

Les concentrations en éléments métalliques, MES et COT étant similaires entre les deux bassins, et la hauteur des précipitations échantillonnées au bassin versant du Pin Sec plus élevée, il est normal que les masses déterminés pour ce bassin soient plus importants que celles estimées pour le bassin des Gohards. Cependant, si nous comparons les masses de ces substances pour les événements pluvieux communs, nous observons des valeurs plus importantes pour le bassin versant des Gohards (figure 5.15). Les activités commerciales, les toits en tôle de zinc et la densité du trafic plus importante dans ce dernier peuvent vraisemblablement expliquer les différences. Ces observations restent à confirmer. En effet, en raison du faible nombre de campagnes

en commun réalisées sur les deux bassins versants, il est délicat de tirer des conclusions certaines.

Concernant les HAP, les masses calculées pour l'ensemble des précipitations sont plus fortes au bassin versant des Gohards malgré les événements pluvieux à faible hauteur qui ont été échantillonnés. Les valeurs extrêmes et la médiane sont entre 3 et 17 fois plus importantes. La densité du trafic automobile plus forte au bassin des Gohards peut être à l'origine de cette différence. Pour les pesticides, en raison des concentrations élevées mesurées au bassin versant du Pin Sec, les flux extrêmes et médians calculés restent entre 3,5 et 100 fois supérieurs à ceux estimés au bassin des Gohards.

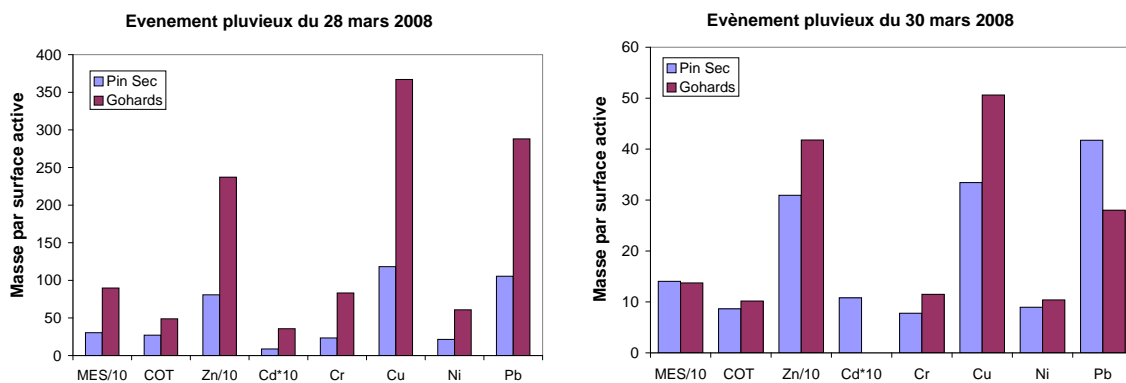


FIGURE 5.15 – Masses de substances polluantes par surface active pour les événements pluvieux communs échantillonnés aux bassins versants du Pin Sec et des Gohards (MES en $mg.m^{-2}$), métaux en $\mu g.m^{-2}$)

Flux annuel

À l'exception du Cd nous constatons que les flux annuels de métaux estimés pour les eaux de ruissellement générées par les bassins versants du Pin sec et des Gohards restent du même ordre de grandeur (figure 5.16). Le flux annuel en cadmium au bassin du Pin Sec est supérieur d'un facteur 3. Cette différence peut être due au fait que cet élément est détecté fréquemment à des concentrations très faibles et proches de la limite de quantification.

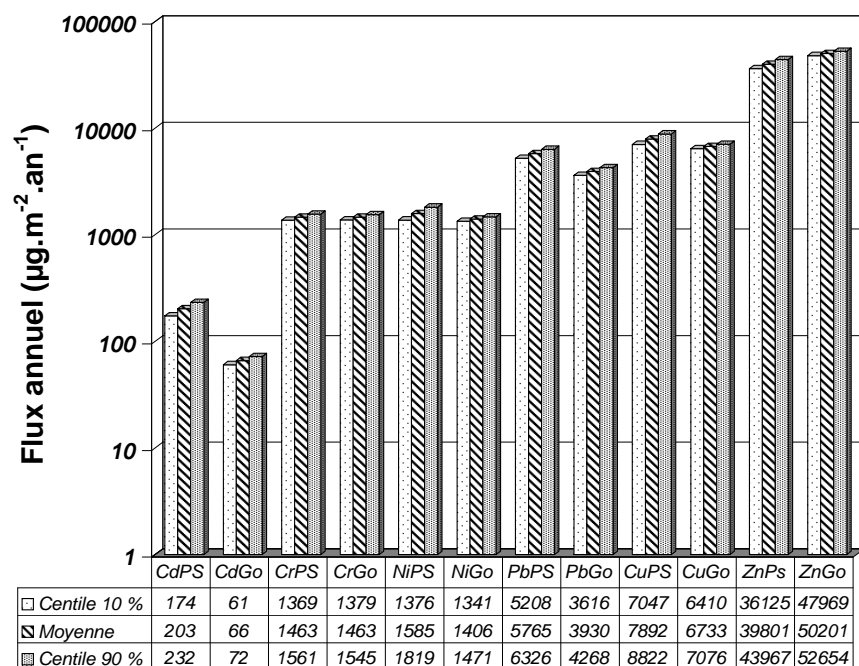


FIGURE 5.16 – Flux annuel de métaux pour les eaux de ruissellement générées dans le bassin versant du Pin Sec et des Gohards

5.4.1.7 Observations au MEB

Les observations au MEB conduites sur les échantillons des eaux de ruissellement ont montré la présence majoritaire de particules de surface lisse à morphologie irrégulière (figure 5.17) composées par des éléments terrigènes tels : Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Ca et sporadiquement Ti. La figure 5.18 présente les cartographies de Al, Fe, K, Si et Na pour une particule présentant cette morphologie. Ces particules sont également retrouvées en agglomérats (figure 5.19). L'érosion du sol s'avère la source de ce type de particules (Ebert et al., 2004).

Des particules sphériques identifiées dans le chapitre 3 section 3.4 comme des particules formées par des processus des combustions ont été également observées (figure 5.20). Enfin, lors de ces observations, nous avons pu identifier la présence de diatomées (algues unicellulaires) (figure 5.21).

Lors de ces observations, nous n'avons pas observé la présence de particules renfermant les métaux suivis dans cette étude. En effet, les faibles concentrations de ces éléments dans nos échantillons ainsi que le faible nombre d'échantillons observés ont sans aucun doute limité l'identification de ces éléments.

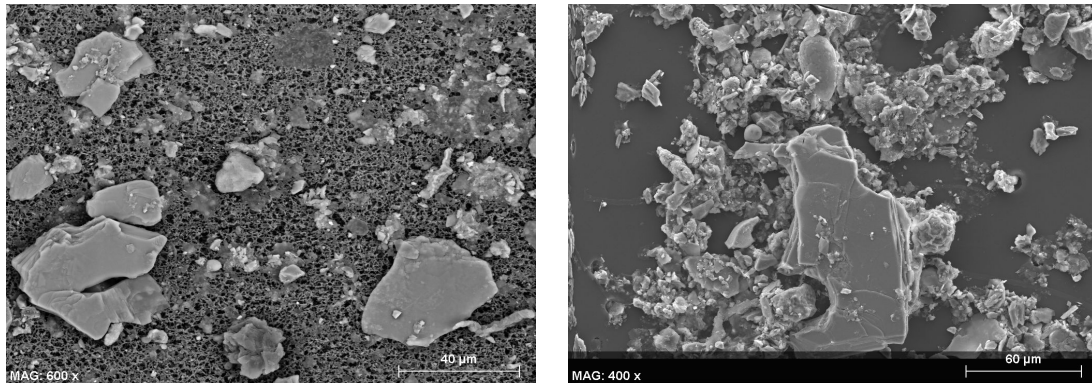


FIGURE 5.17 – Particules de surface lisse à morphologie irrégulière

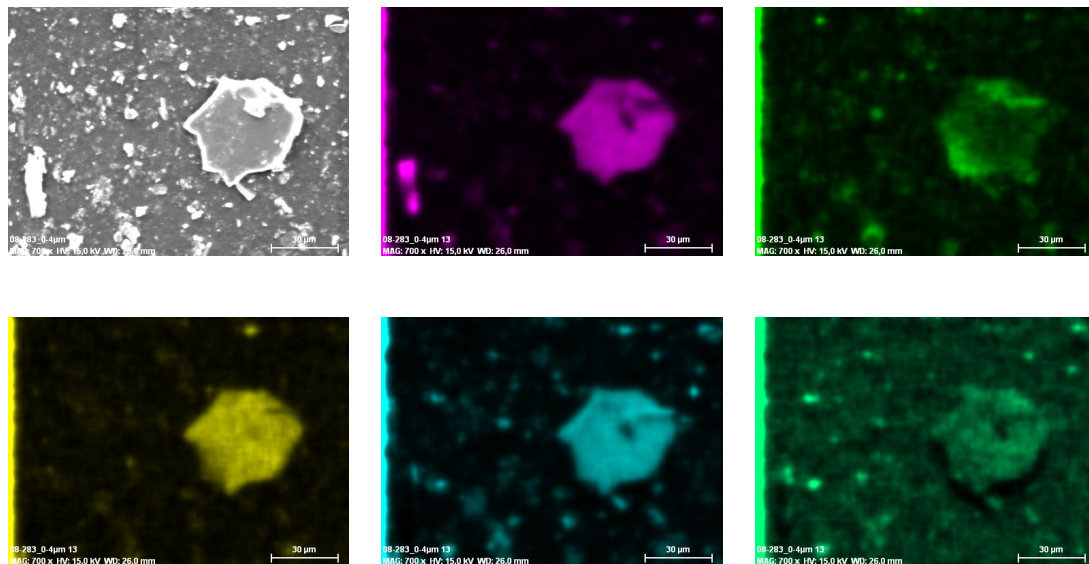


FIGURE 5.18 – Photographie au MEB et distributions élémentaires de Al, Fe, K, Si et Na d'une particule de surface lisse à morphologie irrégulière

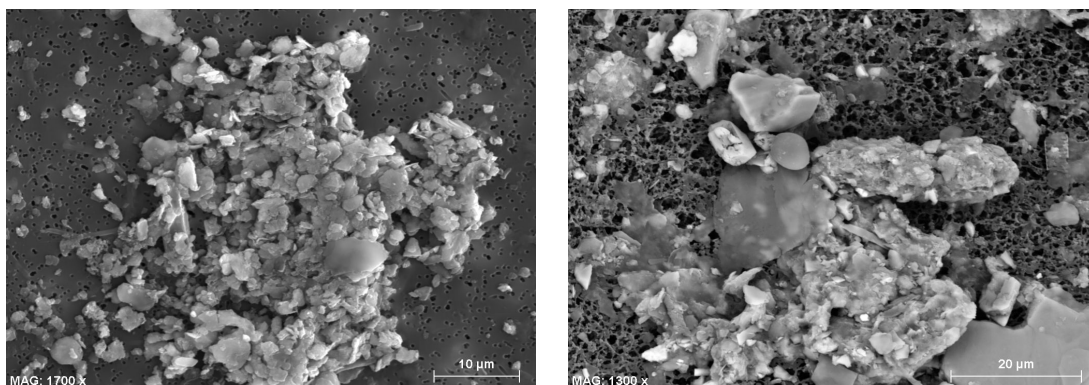


FIGURE 5.19 – Agglomérats des particules

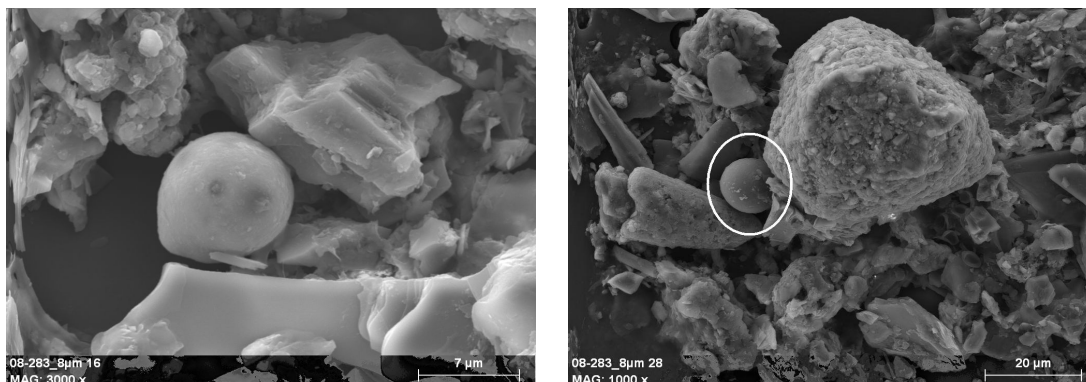


FIGURE 5.20 – Particules sphériques issues des processus de combustion

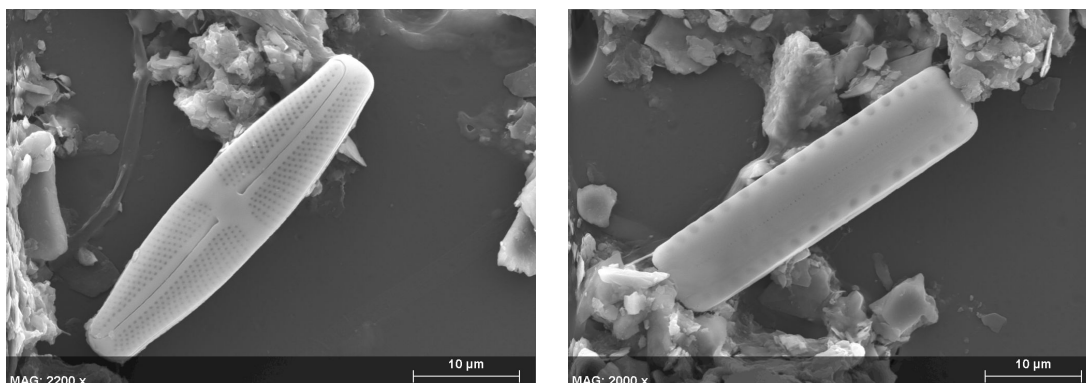


FIGURE 5.21 – Algues unicellulaires (Diatomées)

5.4.1.8 Conclusions

Le suivi de qualité des eaux de ruissellement transportées aux exutoires des eaux pluviales, des bassins versants du Pin Sec et des Gohards, a montré que les concentrations en matières en suspension et éléments métalliques sont du même ordre de grandeur pour les deux bassins, et proches ou similaires aux valeurs rapportées dans la littérature pour des études conduites sur des zones principalement résidentielles drainées par des réseaux séparatifs. Les concentrations en MES mesurées pour 90 % des événements pluvieux échantillonnés excèdent la valeur maximale de 35 mg.L^{-1} imposée pour les rejets des stations d'épuration des eaux urbaines résiduaires par la directive européenne (EC Dir. 91/271). Parmi les 6 éléments métalliques évalués, le zinc s'avère majoritaire avec une abondance relative moyenne de 75 %.

Pour les HAP, uniquement 9 parmi les 15 HAP mesurés ont été détectés fréquemment dans les eaux de ruissellement. Le pyrène et le fluoranthène sont les HAP majoritaires avec des pourcentages de distribution de 20 et 24 pour le bassin du Pin sec et de 17 et 16 pour le bassin des Gohards. Les concentrations médianes en HAP sont de 4 à 15 fois supérieures dans les eaux de ruissellement transportées par le collecteur du bassin des Gohards. La circulation automobile plus dense dans ce bassin versant est considérée comme l'origine de cette différence. L'origine majoritairement pyrolytique des HAP, liée particulièrement au trafic automobile a pu être dé-

terminée à partir des ratios entre HAP.

Malgré la réduction de la consommation de pesticides sur la métropole nantaise (84% de réduction depuis 2004 (www.nantesmetropole.fr)), l'utilisation des produits à base du glyphosate et leur présence dans les eaux de ruissellement est encore observée. Lors de cette étude, les concentrations en glyphosate sont restées autour des $3 \mu\text{g.L}^{-1}$. Un fort pic de pollution par le glyphosate a été mesuré en juin 2008 ($71 \mu\text{g.L}^{-1}$). Les pratiques de désherbage réalisées par la municipalité et les particuliers sont sur notre site d'étude, les sources en pesticides des eaux de ruissellement.

Globalement, à partir de l'ensemble des paramètres physico-chimiques mesurés, il apparaît que les eaux de ruissellement présentent une qualité très mauvaise et dépassent fréquemment les seuils fixés pour les eaux brutes destinées à la consommation. Aucune corrélation n'a pu être établie entre les caractéristiques météorologiques des précipitations et les concentrations en métaux transportées par les eaux de ruissellement. En revanche, des corrélation entre les MES et les métaux sont observés. Ces corrélations s'expliquent par la répartition des métaux dans la phase particulaire qui varie entre 48 et 100 %.

Les flux annuels de métaux des eaux de ruissellement générés aux bassin versant du Pin Sec et des Gohards sont similaires. Les valeurs de flux annuels exprimés en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ pour Cd, Cr, Ni, Pb, Cu et Zn sont respectivement égaux à 203, 146, 158, 576, 789 et 398 pour le Pin Sec et de 66, 146, 140, 393, 673 et 502 pour le Gohards.

5.4.2 Réseau d'eaux usées

5.4.2.1 Paramètres globaux

Dans les eaux usées générées au bassin du Pin Sec, la gamme des valeurs de pH et de conductivité varie respectivement de 7,3 à 8,0 et de 960 à 1 150 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, avec des valeurs médianes de 7,6 et 1 086 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Ces valeurs sont typiques des eaux résiduaires et se situent dans la fourchette des valeurs mesurées dans les effluents transportés par temps sec en réseau unitaire à Nantes et Paris. Ainsi, en aval du réseau nantais le pH et la conductivité varient respectivement entre 7,3 et 7,8 et de 960 à 1 088 $\mu\text{S.m}^{-1}$. [Kafi-Benyahia \(2006\)](#) rapporte des données similaires dans son étude menée à Paris sur 6 bassins versants (pH entre 8,1 et 8,6, conductivité allant de 905 à 1 390 $\mu\text{S.cm}^{-1}$).

Par rapport aux valeurs mesurées par temps de pluie, nous observons une légère acidification des effluents. La gamme des valeurs varie entre 6,3 et 7,7 avec une médiane de 7,1. Concernant la conductivité, les valeurs mesurées par temps pluie sont nettement inférieures, elles vont de 135 à 813 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ avec une médiane de 589 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. En termes de valeurs médianes, la conductivité par temps sec est environ 1,8 fois plus forte que celle mesurée par temps de pluie. Cette différence

s'explique par la dilution des effluents lors des épisodes pluvieux et par les faibles teneurs en ions apportées par les eaux de ruissellement comparativement à ceux transportés par les eaux usées domestiques.

Pour les paramètres MES, MVS, DCO, DBO₅, NTK et PT au cours de la journée, nous observons une évolution des concentrations et/ou des flux similaire à celle du débit (figure 5.22). Les valeurs minimales apparaissent pour la tranche horaire de 1 à 7 heures. Les valeurs maximales se présentent entre 7 et 13 heures, ce qui reste cohérent avec les périodes de la journée de plus forte activité. Pour les tranches horaires fixées entre 13 et 19 heures et 19 et 1 heure du matin, les concentrations et les flux sont globalement similaires. Ce type de variations a été observée dans d'autres études (Gromaire-Mertz, 1998; Gasperi, 2006).

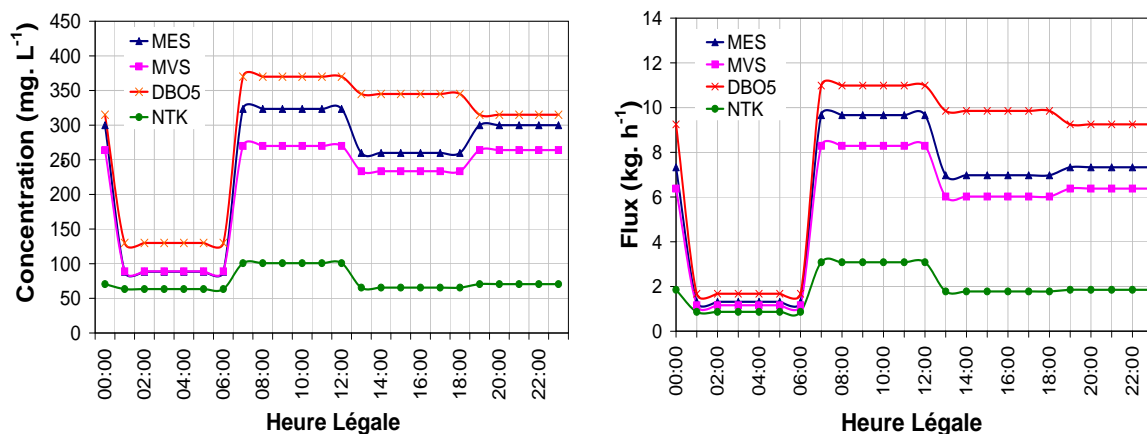


FIGURE 5.22 – Évolution des concentrations et flux de paramètres globaux des effluents transitant dans le réseau d'eaux usées par temps sec

En termes de concentration moyenne journalière, les valeurs médianes estimées pour : MES, MVS, DCO, DBO₅, NTK et PT sont respectivement de 275, 241, 681, 333, 78 et 9,6 $mg.L^{-1}$. Le tableau 5.15 présente les valeurs de concentrations obtenues pour chaque paramètre. La figure 5.23 représente en forme de boîte à moustache ou box plot la dispersion des concentrations entre campagnes. Les écarts interquartiles relatifs de 23 % pour les MES, 36 % pour la DCO, 17 % pour la DBO₅, 11 % pour le NTK et 23 % pour le PT témoignent d'une dispersion modérée.

Les fortes concentrations en DCO, DBO₅, NTK ainsi que le pourcentage élevé des matières volatiles en suspension (en moyenne 87 %) mettent en évidence les fortes teneurs en matières organiques de ces effluents. Ces résultats s'expliquent par la localisation du bassin versant très en amont du réseau d'assainissement. En effet la transformation des résidus à ce point de mesure est presque négligeable. Nous observons ainsi le passage de papier toilette, de matière fécale, de mousses générées par les détergents et de résidus d'aliments. Par ailleurs, la biodégradabilité des effluents évaluée à partir du rapport DCO/DBO₅ est en moyenne de 2,04. Cette valeur est en accord avec les rapports typiquement déterminés pour des effluents domestiques (entre 2 et 3).

Les concentrations médianes en MES, DCO et NTK sont similaires à celles rapportées par Ruban et al. (2004) lors de leur étude effectuée sur des effluents typiquement domestiques au bassin versant de St Joseph de Porterie. Par ailleurs, les concentrations en MES mesurées dans cette étude sont similaires à celles communément mesurées à l'aval du réseau nantais (Larrarte, 2008). Par rapport aux concentrations rapportées par des études conduites en réseaux unitaires, les concentrations mesurées dans cette étude sont entre 1,1 et 2,6 fois plus fortes. Cette différence peut s'expliquer par la localisation très en amont de notre site de mesure, ce qui n'est pas le cas pour les sites recensés dans la littérature (tableau 5.15).

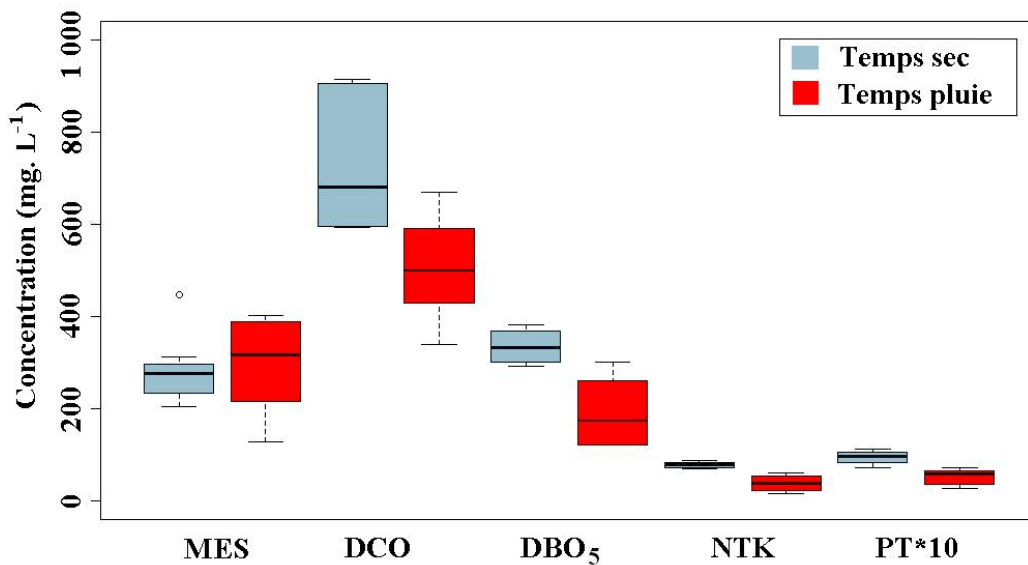


FIGURE 5.23 – Concentration des paramètres globaux dans les eaux usées par temps sec et par temps de pluie

À l'exception des concentrations en DCO, par temps de pluie les concentrations en paramètres globaux présentent une variabilité plus importante que celle observée par temps sec (figure 5.23). Les EIQR estimés pour les MES, DCO, DBO₅, NTK et PT ont été respectivement de 46, 26, 64, 68, 37 %.

Pour l'ensemble des événements pluvieux échantillonnés, les concentrations en DCO, DBO₅, NTK et PT restent inférieures à celles déterminées par temps sec. En termes de valeurs médianes, les concentrations moyennes journalières ont été estimées à 500 mg.L⁻¹ pour la DCO, 175 mg.L⁻¹ pour la DBO₅, 37 mg.L⁻¹ pour le NTK et 5,8 mg.L⁻¹ pour le P total. Cette différence de concentration s'explique par la dilution des effluents lors des périodes pluvieuses ainsi que par les faibles concentrations en matières organiques et en substances riches en P et N des eaux de ruissellement.

Pour les MES, les concentrations mesurées par temps de pluie sont pour 63 % des épisodes

pluvieux supérieures à celles estimées par temps sec. La valeur médiane pour la concentration moyenne journalière en MES est estimée à 316 mg.L^{-1} . Cette concentration est 1,2 fois plus forte que celle estimée par temps sec. En effet, les fortes concentrations en MES des eaux de ruissellement (entre 54 et 141 mg.L^{-1}) font que malgré la dilution des effluents, les concentrations en MES restent du même ordre de grandeur.

5.4.2.2 Éléments traces métalliques

De la même manière que pour les paramètres globaux, les concentrations et flux des métaux par temps sec (mis à part le cadmium) suivent une évolution similaire à celle du débit au cours de la journée. Cette évolution est présentée sur la figure 5.24.

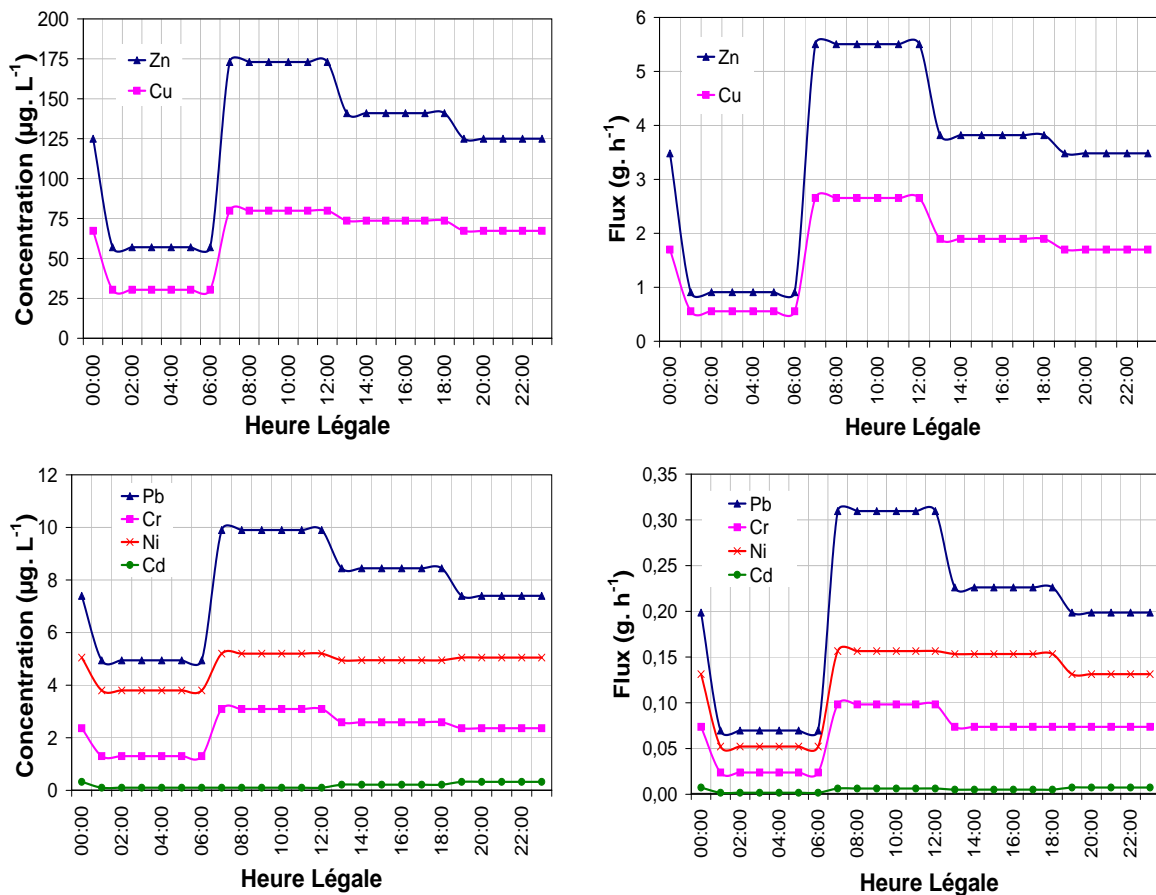


FIGURE 5.24 – Evolution des concentrations et flux de métaux au cours de la journée

Dans les eaux usées, il est bien connu que la présence de métaux est liée à la qualité de l'eau potable, à la corrosion des canalisations et tuyaux utilisés dans les habitations, ainsi qu'aux apports provenant des aliments, urines et matières fécales (Thornton et al., 2001). Les concentrations moyennes journalières en métaux et leur variation entre campagnes sont présentées sur la figure 5.25. Les valeurs médianes des concentrations ont été estimées à 150 µg.L^{-1} pour Zn,

7,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Pb, 79 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cu, 3,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cr, 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Ni et 0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cd. La dispersion des concentrations évaluée à partir des EIQR reste modérée pour l'ensemble des métaux (23, 21, 19, 48, 22 et 33 % pour Zn, Cu, Cr, Pb, Ni et Cd). Le zinc et le cuivre sont les métaux majoritaires dans ces effluents. L'abondance relative par rapport aux 6 métaux mesurés est de : 62 % pour le zinc et 32 % pour le cuivre. La figure 5.26.a, présente la distribution relative moyenne des métaux.

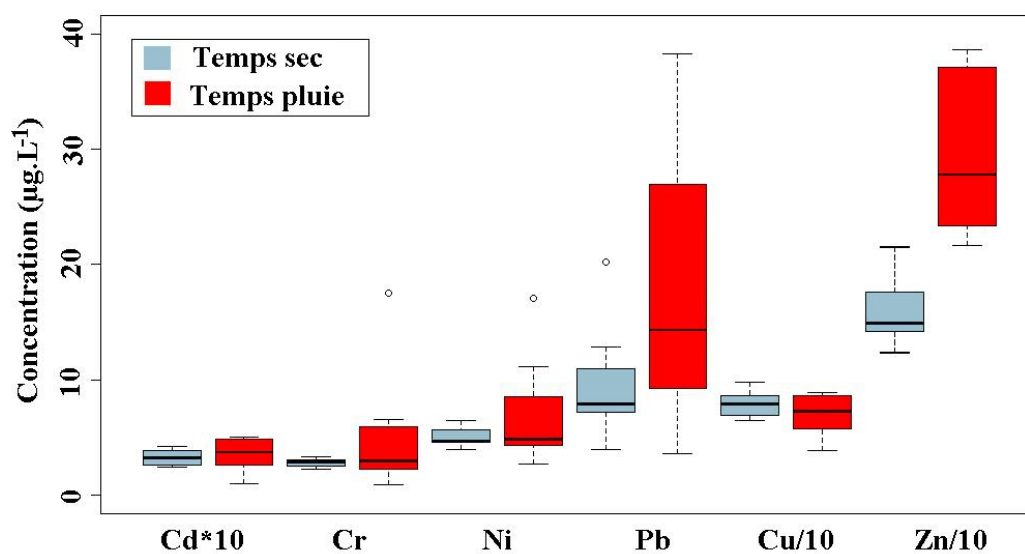


FIGURE 5.25 – Concentrations en métaux dans les effluents transportés par temps sec et temps de pluie à l'exutoire du réseau d'eaux usées du B.V Pin Sec

À l'exception du cuivre et du cadmium, les concentrations en métaux mesurées dans les eaux usées du bassin versant du Pin Sec sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Ruban et al. (2004) sur le bassin versant de St Joseph. Pour le cuivre, au bassin versant du Pin Sec la concentration médiane est 5 fois plus élevée, tandis que pour le cadmium elle est 4 fois plus faible. En comparant nos résultats avec les études conduites en réseaux d'assainissement unitaires (Gromaire-Mertz, 1998; Rule et al., 2006a; Gasperi, 2006), nous remarquons que pour l'ensemble des métaux, les concentrations mesurées dans cette étude se situent dans la fourchette basse des valeurs rapportées (tableau 5.15).

Par temps de pluie, les concentrations en Zn et en Pb sont supérieures à celles mesurées par temps sec pour l'ensemble des épisodes pluvieux. Les concentrations médianes ont été estimées à 280 et 14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement. Par rapport aux concentrations médianes estimées par temps sec, elles s'avèrent 2 fois plus élevées. Pour Cd, Cu, Cr et Ni entre 40 et 63 % des précipitations présentent une concentration supérieure ou similaire à celles mesurées par temps sec. Les valeurs médianes de concentrations sont de 72 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cu, 2,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cr, 4,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Ni et 3,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cd. Ces concentrations sont similaires à celles estimées par temps sec (figure 5.25). Ces résultats mettent en évidence l'apport en métaux des eaux de ruissellement,

notamment pour le zinc. Rappelons que cet élément représente en moyenne 75% de l'ensemble des métaux mesurés dans les eaux de ruissellement.

La distribution relative des 6 métaux mesurés dans les effluents s'écoulant par temps de pluie est présentée sur la figure 5.26.b. Le zinc et le cuivre sont comme on pouvait s'y attendre les métaux majoritaires avec une abondance relative de 75 et 18 % respectivement. Pour le plomb, le nickel et le chrome, l'abondance relative est égale à 4, 2 et 1 %. Pour le cadmium, en raison des faibles concentrations mesurées, l'abondance relative vis-à-vis des autres métaux est négligeable.

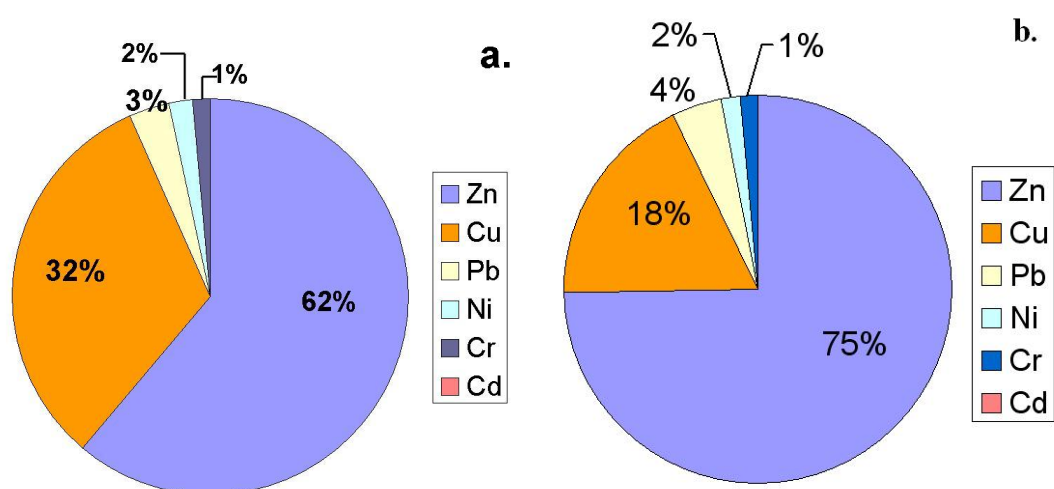


FIGURE 5.26 – Abondance relative des métaux dans les effluents transportés par temps sec (a) et par temps de pluie (b) à l'exutoire du réseau d'eaux usées

Par rapport à la dispersion des concentrations d'une campagne à l'autre, nous observons une variabilité plus importante par temps de pluie que par temps sec (figure 5.25). Les valeurs en EIQR estimées par temps de pluie pour Zn, Cu, Cr, Pb, Ni et Cd sont respectivement égales à 49, 40, 112, 95, 59, 51 %.

5.4.2.3 Micropolluants organiques (HAP et pesticides)

Pour les micropolluants organiques, nous n'avons pas cherché à suivre leur évolution au cours de la journée en raison des faibles concentrations observées et du coût élevé des analyses. C'est ainsi que dans cette partie nous présentons les résultats uniquement en termes de concentrations moyennes journalières.

Parmi les 15 HAP mesurés par temps sec, seuls le naphthalène (Np), le fluorène (F), phénanthrène (Ph), le fluoranthène (Fl) et le pyrène (Py) ont été détectés à une concentration supérieure aux limites de quantification de la méthode. Les valeurs médianes des concentrations pour ces HAP sont respectivement de 23, 20, 81, 39 et 29 $ng.L^{-1}$. La distribution médiane relative des

HAP	Temps Sec	Temps de pluie
Naphtalène	13 (11 - 16)	50 (<10 - 156)
Acénaphène	<10 (<10 - <10)	<2 (< 2 - 20)
Fluorène	<10 (<10 - 17)	16 (<10 - 76)
Phénanthrène	20 (13 - 76)	69 (32 - 141)
Anthracène	<10 (<10 - <10)	< 10 (< 10 - 14)
Fluoranthène	24 (3 - 38)	46 (24 - 208)
Pyrène	29 (22 - 49)	47 (14 - 91)
Benzo (a) anthracène	<10 (<10 - 18)	12 (< 2 - 105)
Chrysène	<10 (<10 - <10)	23 (4 - 37)
Benzo(b) fluoranthène	<10 (<10 - <10)	23 (< 2 - 35)
Benzo(k) fluoranthène	<10 (<10 - <10)	5 (< 2 - 18)
Benzo(a) pyrène	<10 (<10 - <10)	14 (< 2 - 32)
Dibenzo(ah)anthracène	<10 (<10 - <10)	<2 (<2 - 3)
Benzo(g,h,i)pérylène	<10 (<10 - <10)	3 (<2 - 29)
Indéno(1,2,3c-d)pyrène	<10 (<10 - <10)	<2 (<2 - 23)
\sum HAP	173 (118 - 386)	298 (124 - 966)

TABLE 5.13 – Valeurs médianes et extrêmes des concentrations en HAP ($ng.L^{-1}$) des effluents transportés par temps sec et temps de pluie à l'exutoire du réseau d'eaux usées du bassin versant du Pin Sec.

HAP est présentée sur la figure 5.27. Selon la littérature (Palmquist and Hanaeus, 2005; Rule et al., 2006b; Gasperi, 2006), dans les effluents domestiques ces 5 HAP sont les plus couramment détectés. La somme des concentrations des HAP détectés fluctue entre 118 et 386 $ng.L^{-1}$ avec une valeur médiane de 173 $ng.L^{-1}$. Ces concentrations sont inférieures aux données bibliographiques rapportées pour des effluents transitant par temps sec en réseaux unitaires (tableau 5.15).

Par temps de pluie, 5 des 7 événements pluvieux échantillonnés ont présenté des concentrations en HAP supérieures aux limites de quantification (tableau 5.13). Les concentrations en HAP pour 71 % des précipitations échantillonnées sont restées supérieures à celles mesurées par

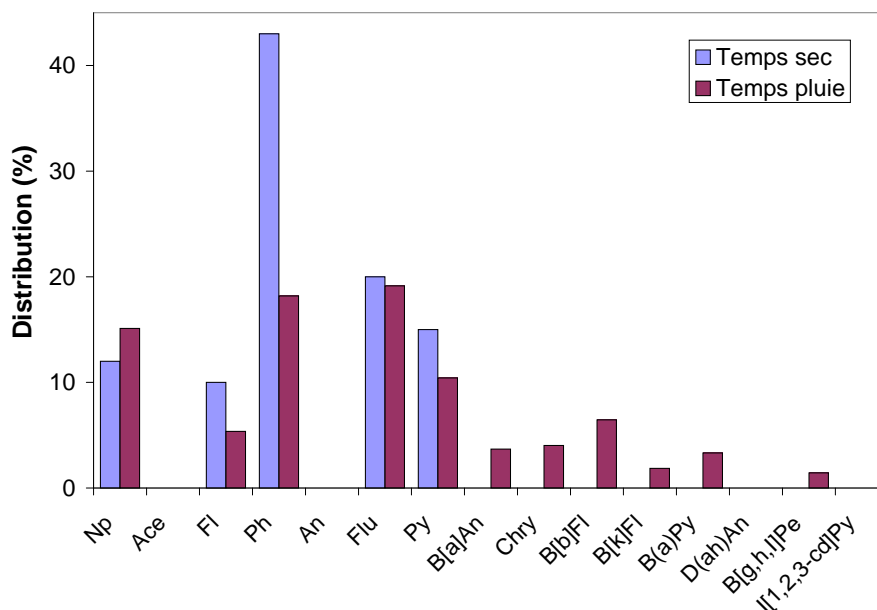


FIGURE 5.27 – Distribution des HAP dans les effluents transportés par temps sec et par temps de pluie à l'exutoire du réseau des eaux usées

temps sec. La concentration totale pour l'ensemble des HAP varie entre 124 et 966 $ng.L^{-1}$ avec une valeur médiane de 298 $ng.L^{-1}$. Cette concentration est 1,7 fois plus élevée que celle déterminée par temps sec.

En ce qui concerne les pesticides, aucune molécule n'a été quantifiée dans les échantillons collectés par temps sec. La présence d'AMPA n'a pas pu être mise en évidence à cause de problèmes analytiques liés à la présence d'interférences. Rappelons que la présence d'AMPA dans les effluents d'eau usée est due à la dégradation des acides phosphoniques présents dans les détergents tels l'EDTMP (Ethylene Diamine Tetra Methylene Phosphonic acid) et DTPMP (Diethylene Triamine Penta Methylene Phosphonic acid) (Kolpin et al., 2006; Skark C, 1998).

Par temps de pluie, seuls le glyphosate et son métabolite (AMPA) ont été détectés sur les échantillons prélevés en période estivale. Ainsi, à l'échelle des événements pluvieux collectés le 28 mars, le 15 juin et le 8 juillet 2008, les concentrations en glyphosate et AMPA ont été respectivement de 1,4 et 0,3, 49 et 2,0, 0,3 et 0,7 $\mu g.L^{-1}$. Les plus fortes concentrations ont été mesurées pour l'événement du 15 juin 2008. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans les eaux de ruissellement collectées à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales pour lesquels une concentration de 71 $\mu g.L^{-1}$ a été mesurée à la même date. Par rapport aux données rapportées dans la littérature, les concentrations en pesticides détectées dans cette étude sont du même ordre de grandeur (tableau 5.16).

5.4.2.4 Influence des conditions météorologiques

L'influence des conditions météorologiques sur les concentrations en MES, métaux et HAP a été évaluée à partir l'analyses des corrélation deux à deux entre variables. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.14. Comme cela peut être observé, aucune corrélation significative n'a pu être mise en évidence. Ces observations sont en accord avec les résultats précédemment obtenus pour les eaux de ruissellement des surfaces imperméables (chapitre 3) et les eaux de ruissellement transitant par les réseaux d'eaux pluviales des bassins du Pin Sec et des Gohards.

Paramètre	DTS	PT	Imax.5min	Paramètre	DTS	PT	Imax.5min
MES	0,576	-0,129	0,343	Cd	0,378	-0,056	0,297
Cu	0,543	-0,344	0,267	Cr	0,530	-0,146	0,373
Ni	-0,109	0,686	0,553	Pb	0,446	-0,332	0,378
Zn	0,585	0,070	0,408	HAP	0,893	0,514	-0,213

TABLE 5.14 – Coefficients de corrélation de Pearson pour les relations établies entre les concentrations en substances polluantes et les caractéristiques des précipitations.

5.4.2.5 Flux de substances polluantes

Pour les deux conditions météorologiques étudiées (temps sec et temps de pluie) nous avons calculé les flux de substances polluantes. Par temps sec, les flux sont assimilés à la masse générée par jour et par habitant (tableau 5.15). Par temps de pluie, ils sont exprimés comme la masse générée à l'échelle d'un événement pluvieux par surface active (tableaux 5.16).

De même que cela a été mis en évidence lors de l'analyse des concentrations en substances polluantes, les flux calculés par temps sec ou par temps de pluie présentent une forte variabilité. La dispersion des flux en MES, DCO, DBO₅, NTK, PT, Zn, Cd, Cr Cu, Ni, Pb et HAP est généralement plus importante par temps de pluie que par temps sec comme le démontrent les EIQR respectivement égaux à 44, 24, 40, 21, 27, 35, 93, 28, 37, 45, 30 et 150 % par temps sec et à 98, 122, 97, 143, 143, 126, 99, 225, 89, 193, 261 et 106 % par temps de pluie. Seuls les HAP ont EIQR plus fort par temps sec (figures 5.28 et 5.29).

Par temps sec, les valeurs de flux médianes pour les MES, DCO, DBO₅, NTK et P total ont été estimées respectivement à 46, 127, 58, 14 et 1,8 $g.j^{-1}.hab^{-1}$. Pour les micro-polluants, les valeurs de flux médianes en $mg.j^{-1}.hab^{-1}$ correspondent à 28 pour Zn, $4,5.10^{-02}$ pour Cd, 0,5 pour Cr, 14 pour Cu, 0,9 pour Ni, 1,6 pour Pb et 0,04 pour la somme des 15 HAP. Comparativement aux études effectuées sur les effluents transportés par des réseaux séparatif et unitaire, les flux journaliers par habitant estimés au bassin versant du Pin Sec sont du même ordre de grandeur que ceux du bassin versant de St Joseph (mis à part la DCO, Cu et Cd) et systématiquement inférieurs aux valeurs rapportées par (Gromaire-Mertz, 1998) sur le bassin versant du Marais à Paris. Ceci n'est pas surprenant compte tenu du contexte très différent des 2 sites (densité

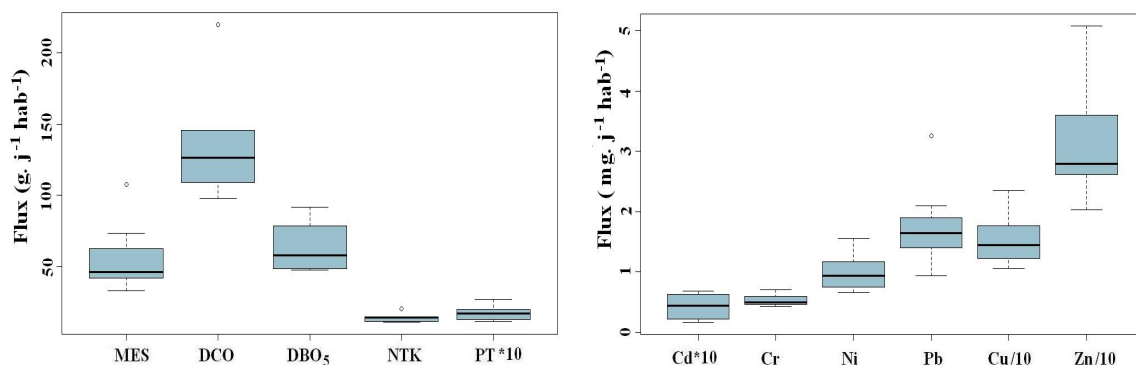


FIGURE 5.28 – Flux journaliers par habitant pour les paramètres globaux (à gauche) et les métaux (à droite) des effluents transportés à l’exutoire du réseau d’eaux usées par temps sec.

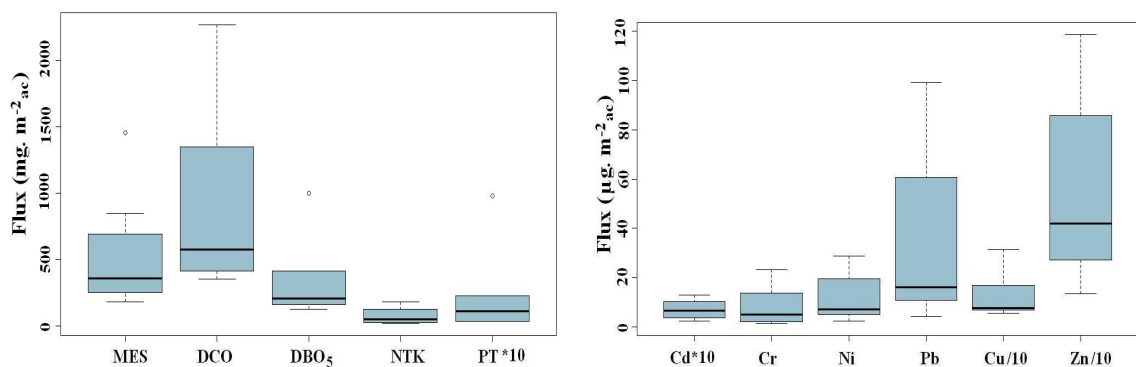


FIGURE 5.29 – Flux par unité de surface active pour les paramètres globaux (à gauche) et les métaux (à droite) des effluents transportés dans le réseau d’eaux usées par temps de pluie.

urbaine, nature des activités etc.)(tableau 5.15).

Par temps de pluie, les valeurs médianes des flux pour les paramètres globaux sont 0,36 , 0,57, 0,21, 0,05 et 0,01 $g.m^{-2}$ pour MES, DCO, DBO_5 , NTK et P total respectivement. Pour les micro-polluants, les valeurs médianes exprimées en $\mu g.m^{-2}$ correspondent à 0,42 pour Zn, $4,9.10^{-3}$ pour Cr, 0,08 pour Cu, 0,02 pour Pb, $7,2.10^{-3}$ pour Ni, $7,0.10^{-4}$ pour Cd et $4,0.10^{-4}$ pour les HAP. Ces résultats sont nettement au-dessous des flux estimés pour les substances polluantes transportées dans les effluents unitaires par temps de pluie sur la zone OPUR à Paris (tableau 5.16).

Concentration				Flux			
Paramètre	Cette étude	St Joseph Réseau séparatif	Littérature ^(1,2,3) Réseau unitaire	Paramètres	Cette étude	St Joseph Réseau séparatif	Littérature ⁽¹⁾ Réseau unitaire
MES	275 (233 - 296)	220 -	(100 - 243)	MES	46 (42 - 63)	37	(48 - 77)
DCO	681 (609 - 857)	518	(231 - 535)	DCO	127 (112 - 142)	87	(116 - 185)
DBO ₅	333 (305 - 362)	-	(115 - 212)	DBO ₅	58 (49 - 72)	-	(115 - 212)
NTK	78 (72 - 81)	72	(31 - 73)	NTK	14 (12 - 15)	12	-
PT	9,5 (8,3 - 11)	-	-	PT	1,8 (1,4 - 1,9)	-	-
Zn	150 (143 - 177)	127	(61 - 369)	Zn	28 (26 - 36)	21	(40 - 84)
Pb	7,9 (7,2 - 11)	4	(5 - 38)	Pb	1,6 (1,4 - 1,9)	0,7	(6,5 - 19,8)
Cu	79 (69 - 86)	17	(61 - 110)	Cu	14 (12 - 18)	2,8	(23 - 42)
Cr	3,0 (2,5 - 3,0)	5,0	- (< 3,0 - 6,7)	Cr	0,5 (0,5 - 0,6)	0,8	-
Ni	5,0 (4,6 - 5,6)	6,0	(4,1 - 32)	Ni	0,9 (0,8 - 1,2)	1,0	-
Cd	0,3 (0,2 - 0,3)	1,1	(0,1 - 2,0)	Cd	4,5.10 ⁻⁰² (2,2.10 ⁻⁰² - 0,1)	0,2	(0,01 - 0,21)
HAP	0,2 (0,1 - 0,4)	-	(0,4 - 1,7)	HAP	0,04 (0,03 - 0,1)	-	-

TABLE 5.15 – Comparaison des concentrations (paramètres globaux en $mg.L^{-1}$, métaux et HAP en $\mu g.L^{-1}$) et des flux par habitant (paramètres globaux en $g.j^{-1}.hab^{-1}$, métaux et HAP en $mg.j^{-1}.hab^{-1}$) de substances polluantes dans les eaux usées par temps sec. Valeurs médianes et centiles à 10 et 90 %. (1. (Gromaire-Mertz, 1998), 2.(Gasperi, 2006), 3.(Rule et al., 2006a,b))

Concentration			Flux		
Paramètre	Cette étude	Littérature ^(1,2) Réseau unitaire	Paramètre	Cette étude	Littérature ^(1,2) Réseau unitaire
MES ($mg.L^{-1}$)	317 (236 - 382)	(121 - 519)	MES ($g.m^{-2}$)	0,36 (0,26 - 0,61)	(0,64 - 9,1)
DCO ($mg.L^{-1}$)	500 (442 - 572)	(190 - 637)	DCO ($g.m^{-2}$)	0,57 (0,45 - 1,1)	(1,1 - 8,9)
DBO ₅ ($mg.L^{-1}$)	175 (130 - 242)	(81 - 262)	DBO ₅ ($g.m^{-2}$)	0,21 (0,16 - 0,37)	(0,4 - 3,3)
NTK ($mg.L^{-1}$)	37 (25 - 50)	(15 - 35)	NTK ($g.m^{-2}$)	0,05 (0,03 - 0,1)	(0,1 - 0,4)
PT ($mg.L^{-1}$)	5,8 (4,1 - 6,2)	-	PT ($mg.m^{-2}$)	11 (4,7 - 21)	-
Zn ($\mu g.L^{-1}$)	280 (234 - 371)	(756 - 3 343)	Zn ($mg.m^{-2}$)	0,42 (0,28 - 0,80)	9,7 (3,7 - 27)
Cu ($\mu g.L^{-1}$)	72 (57 - 85)	(58 - 235)	Cu ($mg.m^{-2}$)	0,08 (0,07 - 0,14)	(0,3 - 3,1)
Pb ($\mu g.L^{-1}$)	14 (9,5 - 23)	(54 - 377)	Pb ($mg.m^{-2}$)	0,02 (0,01 - 0,05)	(0,2 - 3,8)
Cd ($\mu g.L^{-1}$)	0,4 (0,3 - 0,5)	(0,6 - 3,3)	Cd ($\mu g.m^{-2}$)	0,7 (0,4 - 1,0)	10 (3 - 28)
Cr ($\mu g.L^{-1}$)	2,3 (2,2 - 5,5)	-	Cr ($\mu g.m^{-2}$)	4,9 (2,4 - 14)	-
Ni ($\mu g.L^{-1}$)	4,8 (4,3 - 7,2)	-	Ni ($\mu g.m^{-2}$)	7,2 (5,2 - 19)	-
\sum HAP ($ng.L^{-1}$)	0,3 (0,1 - 0,9)	(1,0 - 4,8)	\sum HAP ($\mu g.m^{-2}$)	0,4 (0,2 - 0,6)	(5 - 43)
Glyphosate ($\mu g.L^{-1}$)	(0,3 - 49)	(0,1 - 2,2) ⁽³⁾	Glyphosate ($\mu g.m^{-2}$)	17 (0,9 - 65)	-
AMPA ($\mu g.L^{-1}$)	(0,3 - 2,0)	(0,1 - 3,9) ⁽³⁾	AMPA ($\mu g.m^{-2}$)	1,1 (0,3 - 2,7)	-

TABLE 5.16 – Concentration et flux par surface active des substances polluantes dans les effluents par temps de pluie à l'exutoire du réseau d'eaux usées. Valeurs médianes et centiles à 10 et 90 %. (1. (Gromaire-Mertz, 1998), 2.(Gasperi, 2006) et 3. Kolpin et al. (2006))

5.4.2.6 Conclusions

Du fait de la localisation très en amont du réseau d'assainissement d'eaux usées du bassin versant du Pin Sec, des fortes concentrations et flux en MES, DCO, DBO₅, NTK et P total ont été mesurées par temps sec lors de cette étude. Cependant, ces valeurs sont similaires à celles mesurées dans un bassin versant de caractéristiques similaires et proche de notre site d'étude (B.V de St Joseph). Par ailleurs, en termes de MES, la concentration médiane est similaire à celle communément mesurée à l'aval du réseau nantais.

Les concentrations et les flux de métaux (mis à part le cuivre et le cadmium), sont du même ordre de grandeur que ceux précédemment mesurés sur le bassin versant de St. Joseph. Par rapport aux valeurs de la littérature pour des réseaux d'assainissement unitaires, l'ensemble des concentrations et des flux déterminés dans cette étude sont inférieurs ou se situent dans la fourchette basse des valeurs rapportées. Pour les HAP la même tendance est observée.

La dispersion des concentrations entre campagnes reste modérée pour les paramètres globaux et les métaux. Les écarts interquartiles relatifs varient entre 11 et 48 %. Par temps sec, la variabilité entre campagnes est plus importante, les écarts interquartiles relatifs varient entre 26 et 68 % pour les paramètres globaux et entre 40 et 112 % pour les métaux. Pour les flux, la même tendance est observée, cependant les fluctuations restent plus importantes avec des EIQR allant de 21 à 150 % par temps sec et de 89 à 261 % par temps de pluie.

Globalement, par temps de pluie, les concentrations en paramètres globaux se situent au-dessus de celles mesurées par temps sec. De même, les concentrations en zinc et en plomb pour l'ensemble des épisodes pluvieux échantillonnés sont supérieures. Pour le cadmium, le cuivre, le chrome, le nickel et les HAP entre 40 et 71 % des précipitations ont présenté une concentration supérieure ou similaire à celles mesurées par temps sec. La présence des pesticides a été observée uniquement pour les effluents collectés par temps de pluie. Ces résultats mettent en évidence l'apport en micropolluants par les eaux de ruissellement aux effluents transportés par les réseaux d'eaux usées.

5.5 Comparaison réseaux d'eaux pluviales et d'eaux usées

L'étude détaillée des concentrations et des flux mesurés par temps sec et temps de pluie dans les collecteurs d'eaux pluviales des deux bassins versants et d'eaux usées du bassin versant du Pin Sec permettent d'établir les constatations suivantes : En termes de concentration, les valeurs médianes estimées pour Cd, Cr et Ni des eaux pluviales et des eaux usées demeurent du même ordre de grandeur soit par temps sec, soit par temps de pluie. Pour MES, Zn, Pb, HAP et glyphosate les concentrations médianes estimées pour les eaux usées et les eaux pluviales sont supérieures par temps de pluie d'un facteur 2 pour Pb et Zn, de 1,5 à 12 pour les MES, de 2 à 13 pour les HAP et de 4 à 14 pour le glyphosate. En revanche, les concentrations médianes estimées par temps sec et temps de pluie pour Cu sont supérieures d'un facteur 4 pour les eaux

pluviales, mais similaires pour les eaux usées.

Paramètre	Temps sec		Temps pluie	
	Eaux pluviales	Eaux usées	Eaux pluviales	Eaux usées
MES	6 - 13	275	69 - 75	317
Cd	0,1 - 0,2	0,3	0,3 - 0,7	3,8
Cr	4,6 - 4,9	3	6,3 - 7,5	2,3
Cu	4,6 - 7,5	79	24 - 31	72
Ni	6,4 - 7,9	5	5,0 - 6,2	4,8
Pb	4,3 - 9,0	7,9	14 - 21	14
Zn	41 - 52	150	146 - 209	280
HAP	< LQ - 0,06	0,2	0,1 - 0,8	0,3
Glyphosate	0,2 - 0,6	ND	2,2 - 3,3	0,3 - 49
AMPA	<0,1 - 0,5	ND	0,2 - 0,4	0,3 - 2,0
Diuron	0,1 - 0,16	ND	0,1 - 0,2	ND

TABLE 5.17 – Comparaison entre les concentrations en substances polluantes dans les réseaux d'eaux pluviales et le réseau d'eaux usées. MES ($mg.L^{-1}$), métaux, HAP et pesticides ($\mu g.L^{-1}$)

Pour les HAP, les concentrations médianes estimées pour les eaux usées échantillonnées par temps de pluie restent 3 fois supérieures à celles estimées pour les eaux pluviales du bassin versant du Pin Sec et 3 fois inférieures à celles estimées pour le bassin versant des Gohards. Ces résultats montrent l'influence de la densité du trafic. En effet dans un bassin versant à faible densité de trafic, les eaux usées s'avèrent une source de HAP non négligeable.

D'une manière générale, les concentrations médianes en Zn et Cu par temps de pluie sont supérieures dans les eaux usées d'un facteur 2. Tandis que pour Pb elles restent faibles mais similaires. Pour Cu, une constatation similaire a été observée par [Chebbo and Gromaire \(2004\)](#) pour le réseau unitaire du Marais à Paris. Les auteurs expliquent cet accroissement par la remise en suspension des dépôts lors des événements pluvieux. En revanche, ces mêmes auteurs constatent un stockage de Zn dans le réseau et donc des concentrations plus faibles à l'exutoire par temps de pluie. Cette divergence pourrait s'expliquer d'une part par une différence dans la répartition du Zn entre les phases dissoute et particulaire d'un site à l'autre et d'autre part par les différences dans la nature des réseaux et des contextes.

Pour les pesticides, plus particulièrement le glyphosate, les concentrations plus élevées mesurées par temps de pluie dans les deux réseaux (eaux pluviales et eaux usées) sont dues au lessivage des surfaces imperméables. Ces résultats mettent également en évidence le captage des eaux parasites par le réseau d'eaux usées.

En termes de masse en MES et métaux générés à l'échelle d'un événement pluvieux par surface active du bassin versant du Pin sec, il faut noter qu'aucune différence significative n'est pas observée entre les eaux pluviales et les eaux usées (test de wilcoxon avec $\alpha = 0,05$). Cette comparaison a été effectuée entre les événements pluvieux communs (6 parmi les 8 et 11 événements échantillonnés respectivement dans les réseaux d'eau usées et d'eau pluviales) (figure 5.30). Pour les HAP, les masses estimées dans les eaux usées collectées par temps de pluie sont

4 fois supérieures à celles mesurées dans les eaux pluviales.

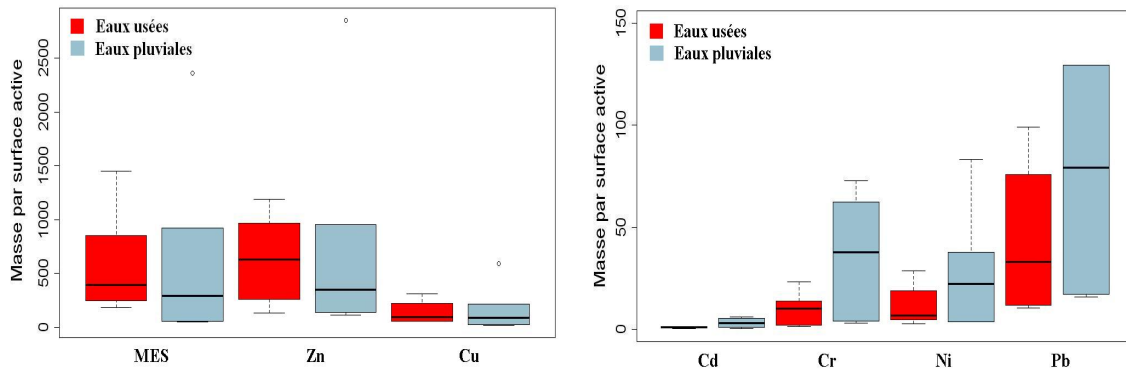


FIGURE 5.30 – Masses en substances polluantes générées à l'échelle d'un événement pluvieux par surface active du bassin versant du Pin Sec (MES en $mg.m^{-2}$, métaux en $\mu g.m^{-2}$). Résultats obtenus pour les réseaux d'eaux usées et d'eaux pluviales

5.6 Conclusions générales

Le suivi de la qualité des effluents transportés par les collecteurs des réseaux séparatifs localisés au nord-est de l'agglomération nantaise, nous a permis d'une part de déterminer les concentrations et flux de substances polluantes et d'autre part de situer nos résultats parmi ceux rapportées dans la littérature. Les principales conclusions qui peuvent être tirées de la caractérisation physico-chimique des effluents sont les suivantes :

- Les matières en suspension, le zinc, le cuivre et le glyphosate sont les substances présentes majoritairement tant dans les eaux de ruissellement écoulées dans le réseau d'eaux pluviales que dans le réseau d'eaux usées.
- L'abondance relative des éléments métalliques transportés par les eaux s'écoulant par temps sec ou par temps de pluie dans les réseaux d'eaux pluviales et d'eaux usées est la suivante : $Zn \gg Cu > Pb > Cr \approx Ni > Cd$.
- Dans le réseau d'eaux usées du bassin versant du Pin Sec, les variations de concentrations et de flux de substances polluantes sont modérées par temps sec, en revanche par temps de pluie, elles sont d'un facteur de 2 à 6 supérieures pour les concentrations et de 1,1 à 9 pour les flux.
- Dans les eaux de ruissellement des deux bassins versants étudiés, l'origine majoritairement pyrolytique des HAP liée particulièrement au trafic automobile a pu être déterminée à partir des ratios entre HAP. Le fluoranthène et le pyrène sont les HAP les plus représentés.
- Les concentrations en HAP s'avèrent supérieures dans les eaux de ruissellement générées dans les zones à forte densité de circulation automobile. Lors de cette étude, les eaux de ruissellement échantillonnées à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales du bassin versant des

- Gohards, présentent des concentrations médianes en HAP 4 à 15 fois supérieures à celles mesurées dans le bassin du Pin Sec.
- Malgré la réduction de la consommation en pesticides sur la métropole nantaise, les produits à base de glyphosate sont encore détectés dans les eaux de ruissellement. Lors de cette étude, les concentrations en glyphosate sont restées autour de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$. Des pics de pollution en pesticides ont pu être observés notamment pour l'événement pluvieux du 15 juin 2008. Les pratiques de désherbages réalisées par la municipalité et les particuliers sont sur notre site d'étude, les sources en pesticides dans les eaux de ruissellement.
 - Aucune corrélation n'a pu être établie entre les caractéristiques météorologiques des précipitations et les concentrations en métaux transportés par temps de pluie dans les réseaux d'eaux pluviales ou d'eaux usées.
 - Á partir des valeurs réglementaires déterminées par le [SEQ-Eau \(2003\)](#), la qualité des eaux de ruissellement collectées par les réseaux d'eaux pluviales est très mauvaise. De plus, elles dépassent très fréquemment les seuils réglementés par le [Décret-2001-1220](#) pour les eaux brutes destinées à la consommation.
 - Les résultats obtenus lors de ce suivi de qualité sont en bon accord avec la littérature, et mettent en évidence un transport non négligeable de micropolluants par les effluents transportés dans les collecteurs des réseaux séparatifs.
 - En raison de l'introduction directe des eaux de ruissellement générées par les bassins versants du Pin Sec et des Gohards au ruisseau des Gohards, et étant donné la qualité très mauvaise de ces eaux, une dégradation de ce milieu naturel est possible.

Chapitre 6

Récapitulatif des résultats et évaluation de la qualité du ruisseau des Gohards

Introduction

Le suivi des substances polluantes conduit sur le bassin versant du Pin Sec depuis l'atmosphère jusqu'aux eaux de ruissellement nous a permis de mettre en évidence d'une part, la forte variabilité des concentrations mesurées entre campagnes et entre sites, et d'autre part de situer les concentrations et les flux des substances évaluées parmi les niveaux rapportés dans la littérature. Le bassin versant du Pin Sec étant une zone majoritairement résidentielle, peu dense et avec une densité de trafic faible ($1\ 200\ veh.j^{-1}$), présente des niveaux de concentrations en cadmium, nickel, chrome et HAP faibles. En revanche, les niveaux de concentration en matières en suspension, zinc, plomb et pesticides (lors des périodes estivales) dépassent régulièrement les seuils fixés pour le SEQ-eau. Dans le but de comparer au sein du bassin versant du Pin sec et plus spécifiquement pour le réseau d'eaux pluviales, les niveaux des concentrations et des masses en micro-polluants apportés par les différents compartiments étudiés, nous présentons dans ce dernier chapitre un récapitulatif des résultats des chapitres 3, 4 et 5 portant sur la caractérisation des retombées atmosphériques, surfaces imperméables et eaux de ruissellement véhiculées par les réseaux. Nous présentons également l'approche utilisée pour la réalisation du bilan de pollution. En raison du faible nombre de données obtenues dans ce travail pour les HAP et les pesticides, cette approche sera uniquement appliquée aux matières en suspensions, au carbone organique total et aux métaux évalués ici. A l'issue de ce chapitre les résultats de qualité des eaux et des sédiments du ruisseau des Gohards (milieu aquatique récepteur des eaux de ruissellement générées par les bassins du Pin Sec et des Gohards) seront présentés.

6.1 De l'atmosphère jusqu'au réseau d'assainissement

6.1.1 Concentrations en substances polluantes

L'étude comparative des concentrations mesurées dans les différents compartiments intervenant dans la qualité des effluents rejetés par temps de pluie au ruisseau des Gohards par le collecteur des eaux pluviales du bassin versant du Pin Sec est présentée sur les graphiques 6.1 et 6.2.

Les plus fortes concentrations en matières en suspensions (MES) et en carbone organique total (COT) sont observées dans les eaux de ruissellement transportées à l'exutoire du réseau des eaux pluviales ainsi que dans les eaux de ruissellement de la chaussée. Les retombées atmosphériques et les toitures présentent des concentrations en MES du même ordre de grandeur ; il en est de même pour les concentrations en COT des toits en ardoise, tôle en zinc et retombées atmosphériques. En revanche, les toits en bitume et en tuile présentent des concentrations en COT plus importantes en raison de la présence importante d'algues ou de mousses pouvant être décrochées et lessivées lors des précipitations. De plus, pour le toit en bitume, le relargage des substances organiques peut être un autre apport non négligeable à la concentration totale en COT.

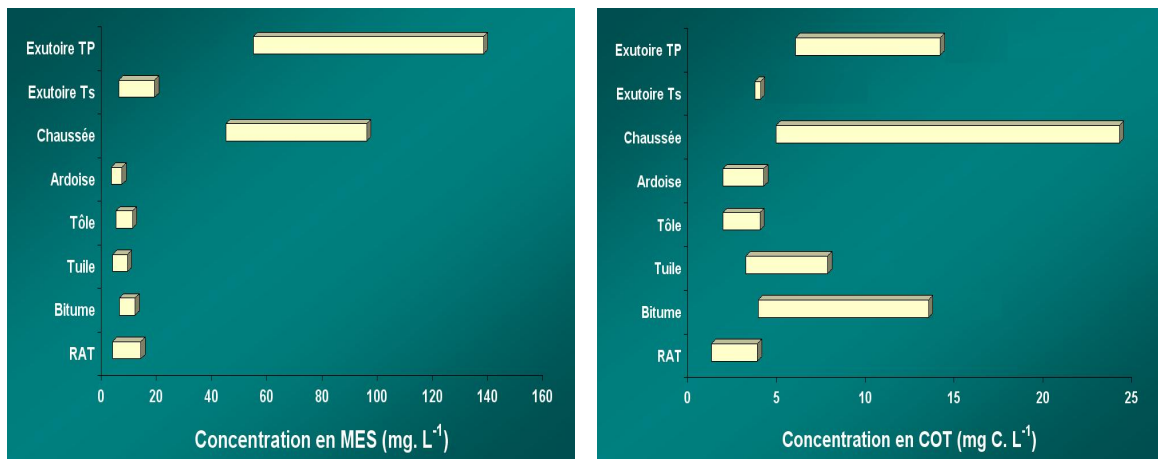


FIGURE 6.1 – Gamme des concentrations en MES et COT déterminées pour les différents sites de mesure

En comparant les concentrations en MES et COT mesurées dans les effluents s'écoulant à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales, nous observons que par temps de pluie (Tp) les concentrations sont largement supérieures à celles mesurées par temps sec (Ts). En termes de valeurs médianes de concentrations, il existe un facteur 5 pour les MES et 2 pour le COT.

À partir de ces observations, les eaux de ruissellement de chaussées apparaissent comme la source majoritaire de MES et COT des eaux de ruissellement transportées à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales du bassin versant du Pin Sec.

Pour les micropolluants métalliques (figure 6.2), les résultats divergent selon le type d'élément. Ainsi, pour le chrome, la gamme des concentrations mesurées dans les retombées atmosphériques, les eaux de ruissellement de surfaces imperméables et dans les eaux d'infiltration s'écoulant par temps sec dans le réseau d'eaux pluviales sont du même ordre de grandeur. Ces concentrations restent légèrement inférieures à celles mesurées par temps de pluie à l'exutoire des eaux pluviales. Les retombées atmosphériques semblent être la principale source de chrome dans les eaux de ruissellement.

La fourchette des concentrations en cuivre des eaux de ruissellement de toiture est comparable à celle déterminée pour les retombées atmosphériques et les eaux d'infiltration du réseau, en revanche elle est inférieure à celle estimée pour les eaux de ruissellement de chaussée et des effluents transportés par temps de pluie à l'exutoire. Par temps de pluie, à l'exutoire du réseau des eaux pluviales du bassin versant du Pin Sec, les eaux de ruissellement de chaussées s'avèrent être la principale source de cuivre.

Pour le nickel, les plus fortes concentrations sont mesurées dans les eaux d'infiltration du collecteur. Ces concentrations sont environ 1,5 fois supérieures à celles mesurées par temps de pluie à l'exutoire. Par rapport aux surfaces imperméables étudiées, le nickel lessivé par la chaussée et le toit en ardoise est supérieur à celui lessivé par les eaux des toits en bitume, tuile et tôle en zinc. Dans les retombées atmosphériques, les concentrations en nickel sont faibles et similaires à celles mesurées sur des sites non influencés par les activités anthropiques.

Dans le cas du cadmium, du plomb et du zinc, les retombées atmosphériques constituent une source minoritaire vis-à-vis des autres sites de mesure. Les surfaces imperméables apparaissent donc comme les sources principales. Ainsi, parmi les surfaces imperméables étudiées, les toits en bitume et en tuile sont de loin les surfaces apportant les plus fortes concentrations en plomb aux eaux de ruissellement s'écoulant à l'exutoire. Pour le zinc, la tôle en zinc est nettement la surface imperméable relargant les plus fortes concentrations. Cependant, les apports des autres toits et de la chaussée ne sont pas négligeables. Pour le cadmium, il semble que la contribution de chacune des surfaces imperméables soit du même ordre de grandeur.

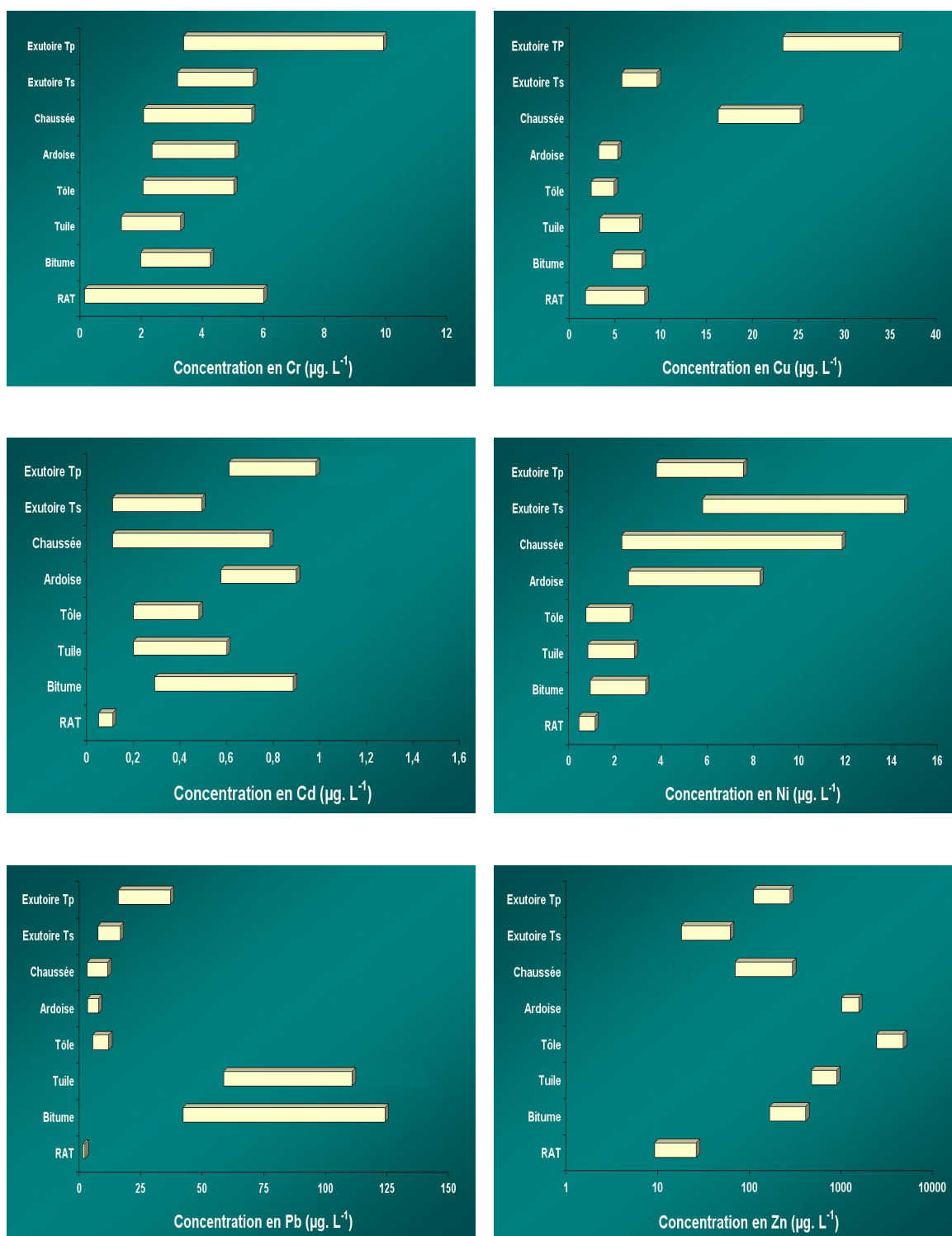


FIGURE 6.2 – Gamme des concentrations en éléments métalliques déterminées pour les différents sites de mesure

6.1.2 Flux annuel de substances polluantes

Pour l'ensemble des compartiments considérés, nous avons estimé les flux annuels en éléments métalliques afin d'évaluer l'apport de chacun d'entre eux aux teneurs annuelles introduites dans le ruisseau des Gohards via les eaux de ruissellement du bassin versant du Pin Sec. Également, à partir de ces résultats nous avons tenté de réaliser un bilan de pollution. Le graphique 6.3 présente les flux annuels de métaux estimés pour chaque compartiment.

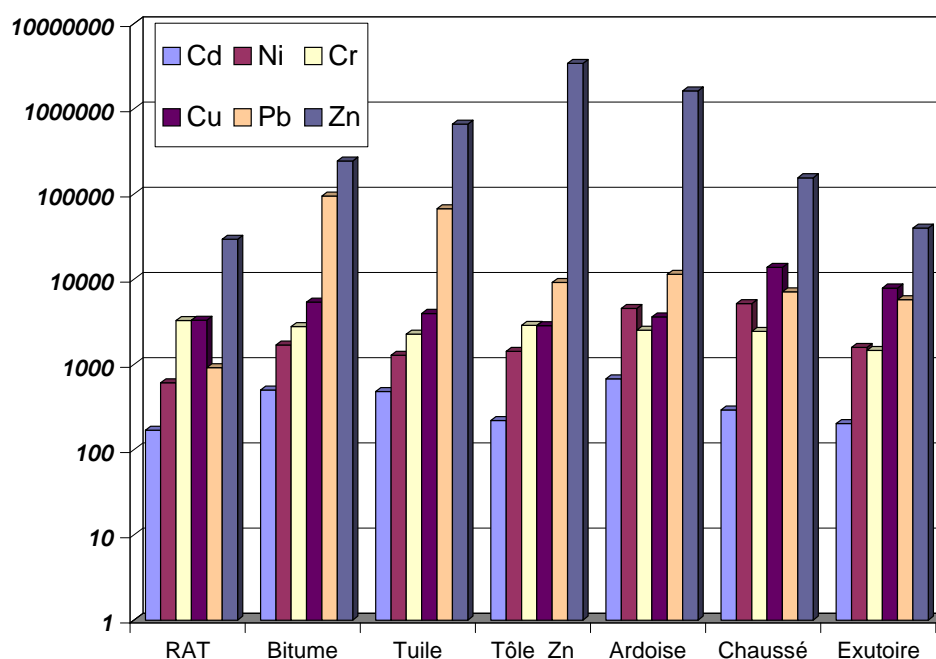


FIGURE 6.3 – Flux annuel par unité de surface ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) pour Cd, Ni, Cr, Cu, Pb et Zn dans les retombées atmosphériques totales (RAT), surfaces imperméables et à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

Les flux annuels estimés pour les surfaces imperméables et les retombées atmosphériques mettent en évidence que ces derniers sont loin d'être négligeables notamment en ce qui concerne les apports en chrome, cuivre, nickel et cadmium. A l'exception du chrome (métal apporté exclusivement pour les retombées atmosphériques) la contribution des retombées atmosphériques est variable selon l'élément et le type de surface imperméable considérés. Nous avons estimé une contribution allant de 23 à 100 % pour le cuivre, de 12 à 47 % pour le nickel et de 25 à 77 % pour le cadmium. Pour le plomb et le zinc, l'apport est faible à modéré, il varie entre 1 et 13 % pour le plomb et entre 1 et 20 % pour le zinc.

En ce qui concerne les surfaces imperméables, nous observons que les eaux de ruissellement de la chaussée apportent majoritairement du cuivre et du nickel, tandis que les toitures consti-

tuent l'apport majoritaire du zinc et du plomb. Cependant, l'apport pour ces derniers varie étroitement avec la nature de la toiture et de ses accessoires. Parmi les toits considérés dans ce travail, les flux annuels de plomb pour les toits reliés à des gouttières en PVC (toiture en bitume et en tuile) sont de 7 à 10 fois plus importants que ceux estimés pour les toits reliés à des gouttières galvanisées (toits en ardoise et en zinc). Pour le zinc, les flux annuels estimés pour le toit en tôle sont de 5 à 14 fois supérieurs à ceux estimés pour les toits en tuile et en bitume, et environ 2 fois plus élevés que ceux du toit en ardoise muni de descentes en zinc. Pour le cadmium, bien que toutes les surfaces considérées ici apportent un pourcentage non négligeable au flux total lessivé par les eaux de ruissellement, les toits en bitume, tuile et ardoise sont les surfaces relargant la plus grande quantité. Ces résultats sont cependant surprenant, en effet on pourrait s'attendre à une contribution plus importante provenant du toit en zinc car le cadmium est un composant minoritaire des matériaux fabriqués à base de zinc (Gromaire et al., 1999). Les teneurs en cadmium dans ce matériau sont tellement faibles que leur relargage vis-à-vis de l'apport des retombées atmosphériques reste minoritaire (23 %).

Afin d'estimer la contribution des surfaces imperméables aux teneurs transportées par les eaux de ruissellement à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales, il s'avère indispensable de connaître le pourcentage des surfaces imperméables effectivement raccordées au réseau. En effet, dans un bassin versant drainé par un réseau séparatif, le captage des eaux de ruissellement par le réseau d'eaux usées ne peut pas être négligé. Ainsi, comme nous l'avons montré lors de notre étude sur la caractérisation de la pollution transportée dans ce réseau, le volume d'eau s'écoulant à l'exutoire du réseau d'eaux usées par temps de pluie peut augmenter d'un facteur 1,4 à 7. Malheureusement, notre connaissance sur les surfaces effectivement raccordées au réseau des eaux pluviales est très limitée, aucune enquête n'a été menée sur ce bassin afin d'en déterminer les proportions.

De plus, nous avons mis en évidence qu'à l'exception de la tôle en zinc, les couvertures des toits ne sont pas les surfaces directement à l'origine du relargage des métaux, mais ce sont plutôt les accessoires, les gouttières et descentes raccordés à chaque type de toiture. Sur notre site d'étude la proportion de tôle en zinc est très faible (0,3%). Les toits en tuile, ardoise et les toits-terrasses sont les couvertures les plus répandues. Nous ne disposons pas non plus de l'information sur le type de matériaux utilisés principalement comme raccordement des couvertures dans ce bassin versant, une enquête s'avère donc nécessaire. Par ailleurs, le faible nombre de toitures suivies lors de cette étude limite l'extrapolation de nos résultats pour l'ensemble des toitures du bassin versant.

La connaissance insuffisante de notre site d'étude ne permet pas de réaliser un bilan de pollution. Cependant notre étude menée de l'atmosphère jusqu'au réseau d'assainissement nous a permis de déterminer grossièrement la contribution des retombées atmosphériques aux flux annuels en métaux transportés par les eaux de ruissellement s'écoulant à l'exutoire des eaux pluviales. Ainsi, la contribution des retombées atmosphériques est estimée pour Zn, Cd, Cu, Ni et Pb respectivement de 74, 84, 42, 38 et 10 %. Pour le chrome, nous constatons que le

flux annuel déterminé pour les retombées atmosphériques est 2 fois supérieur à celui estimé à l'exutoire. Lors de la comparaison entre les flux des surfaces imperméables et des retombées atmosphériques, nous avons mis en évidence que la présence de cet élément dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables est due exclusivement aux apports atmosphériques. On pourrait donc s'attendre à retrouver une proportion similaire à l'exutoire. Cependant, le facteur de variation 2 montre que le taux de transfert du chrome de l'atmosphère à l'exutoire n'est pas effectif. En effet, la présence majoritaire du Cr dans la phase particulaire (100 et 90 % dans les eaux de ruissellement des toitures et des chaussées respectivement) peut favoriser la rétention et le stockage sur les surfaces imperméables et donc limiter le transfert jusqu'à l'exutoire.

En considérant la différence entre l'apport atmosphérique et les masses annuelles transportées à l'exutoire, l'apport des surfaces imperméables aux flux de métaux transportés par les eaux de ruissellement peut être estimé à 26 % pour Zn, 16 % pour Cd, 58 % pour Ni et 82 % pour Pb. À l'exception du zinc, ces résultats sont en accord avec ceux précédemment obtenus lors de la comparaison entre les flux annuels de retombées atmosphériques et les flux annuels estimés pour les eaux de ruissellement des toitures et de la chaussée. Pour le zinc, une perte très importante de la masse à l'exutoire du réseau est observée. En effet, l'apport en zinc par les eaux de ruissellement des toitures et de la chaussée varie entre 80 et 99 %. Bien qu'étant sous forme dissoute, il est donc très probable que comme cela a été constaté dans le cas du chrome, une fraction très importante de la masse de zinc apportée par les retombées atmosphériques et par les surfaces imperméables soit déposée ou retenue lors du transfert jusqu'à l'exutoire. Une constatation similaire a été observée par [Chebbo and Gromaire \(2004\)](#) lors de leur étude conduite dans le réseau unitaire du bassin versant du Marais. Ces auteurs attribuent cette perte de masse au stockage du zinc dans les sédiments du réseau par adsorption du zinc dissous sur les particules en suspension et sur les sédiments stockés dans le réseau. Cependant, dans notre réseau la présence de sédiments n'a pas pu être vérifiée.

La comparaison entre les flux annuels par unité de surface effectuée ici doit être considérée avec précaution. Elle reste une approche grossière des masses pouvant être apportées par les retombées atmosphériques et les surfaces imperméables. En effet, comme [Chebbo and Gromaire \(2004\)](#) l'ont signalé, « les réseaux d'assainissement ne sont pas seulement un système de transport des effluents, mais ils constituent un réacteur physique, chimique et biologique qui conditionne la qualité et les caractéristiques des effluents ». La réalisation d'un bilan de pollution doit donc être effectuée à partir d'un suivi prenant en compte un nombre plus important de surfaces imperméables, d'une connaissance hydrologique plus détaillée du bassin versant, de l'identification des stocks de sédiments (lorsqu'il y en a), et d'un suivi plutôt à l'échelle événementielle. En effet, les fortes variations temporelles et spatiales des concentrations et des masses de polluants rendent difficiles la réalisation du bilan à l'échelle annuelle. Cependant, il ne faut pas oublier qu'un suivi tel demande un investissement technique et financier très important. Pour cela, des études à échelle réduite pourront donc être envisagées.

6.2 Qualité des eaux et des sédiments du ruisseau des Gohards

Lors de la caractérisation physico-chimique des eaux de ruissellement transportées à l'exutoire des réseaux d'eaux pluviales de deux bassins versants étudiés (Pin Sec et Gohards), nous avons mis en évidence que la qualité des ces eaux selon le SEQ-eau se situe très fréquemment dans la gamme correspondant aux eaux de mauvaise qualité. La qualité chimique et biologique du milieu aquatique récepteur (Ruisseau des Gohards) pourrait donc être affectée. Dans le but de fournir une première information sur la qualité des eaux et des sédiments du ruisseau des Gohards, nous avons effectué trois campagnes d'échantillonnage. La première a été conduite par temps sec. Des eaux et des sédiments ont été collectés sur 6 points repartis tout au long du ruisseau (chapitre 2 section 2.2.3.5). Les deux autres campagnes ont été effectuées par temps de pluie, où seules les eaux ont été collectées. Le protocole d'échantillonnage des eaux et des sédiments est présenté dans le chapitre 2 section 2.2.3.5. Les résultats obtenus sont présentés ci dessous.

6.2.1 Caractérisation des eaux

6.2.1.1 Temps sec

Les valeurs du pH varient entre 6,4 et 7,4. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées par temps sec à l'exutoire. La même constatation a été observée pour la conductivité ; dans les eaux du ruisseau elle varie de 542 à 591 $\mu S.cm^{-1}$, à l'exutoire du Pin Sec la gamme des valeurs s'étend de 212 à 606 $\mu S.cm^{-1}$ avec une valeur médiane de 475 $\mu S.cm^{-1}$.

Pour les MES, les plus fortes concentrations sont mesurées à l'exutoire du bassin du Pin Sec et en amont du ruisseau, partie à ciel ouvert (figure 6.4(a)). Une diminution de la concentration en MES est observée à 330 m de la sortie du ruisseau à ciel ouvert. Cette diminution peut s'expliquer par la sédimentation des particules. Les concentrations en MES restent constantes pour les autres points de mesure.

Pour le carbone organique total (COT) et l'azote Kjeldahl (N.T.K), les concentrations mesurées en amont du ruisseau sont supérieures à celles mesurées à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales du bassin du Pin Sec d'un facteur 3 (figure 6.4). Pour les autres points de mesure effectuées sur le ruisseau, les concentrations restent similaires. Les fortes concentrations en COT et N.T.K mesurées en amont du ruisseau suggèrent un apport d'eaux usées provenant probablement de mauvais branchements. Cette hypothèse a été corroborée par une visite réalisée de l'amont jusqu'à l'aval du réseau d'eaux pluviales drainant la partie ouest du bassin versant des Grands Gohards (figure 6.5). La diminution de la teneur en COT et NTK en fonction du courant du ruisseau s'explique par la dilution et la dégradation de ces substances.

Parmi les éléments métalliques analysés, le zinc, le cuivre et le nickel sont les métaux majoritaires. Ils sont détectés à tous les points de mesure. En revanche, le cadmium, le chrome et

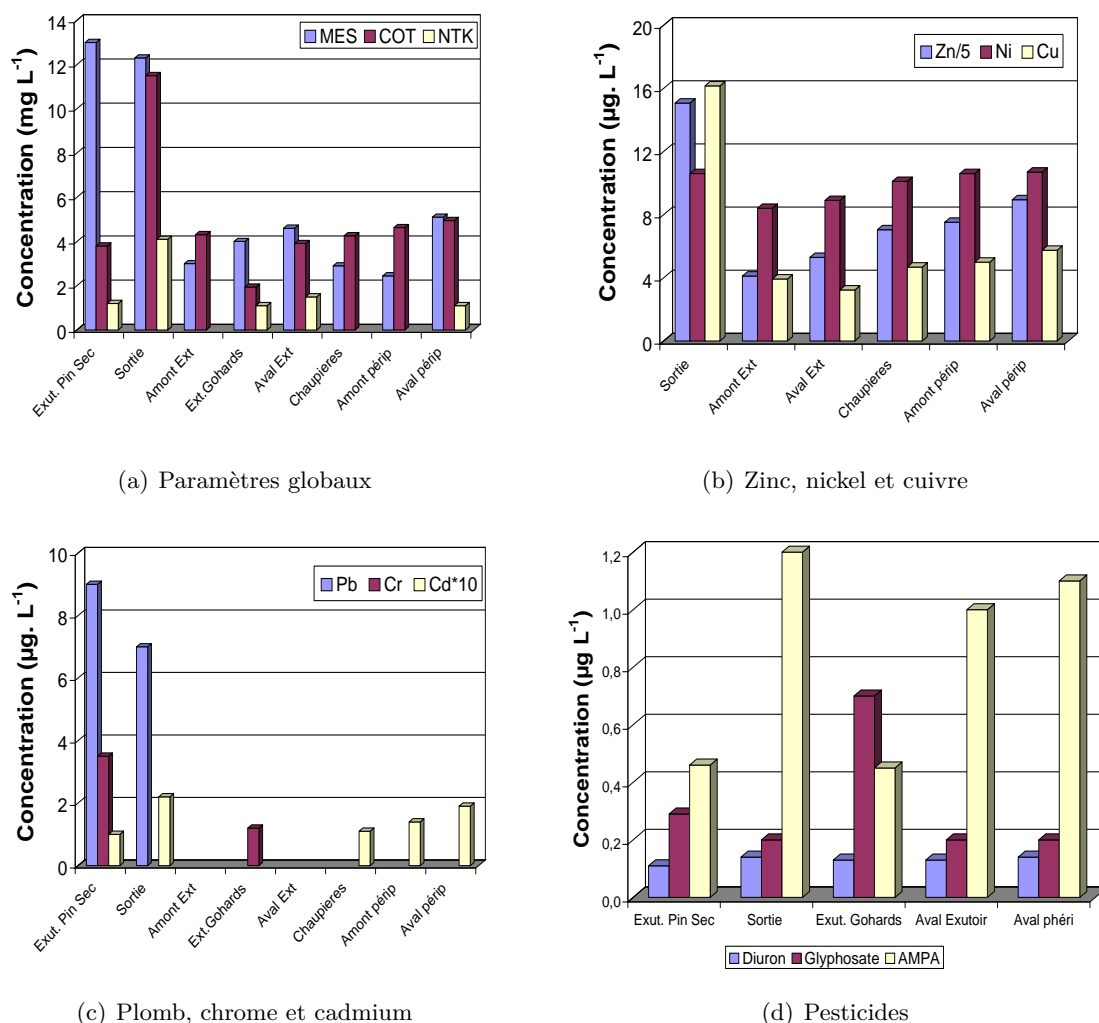


FIGURE 6.4 – Concentrations en paramètres globaux, métaux et pesticides dans les eaux collectées par temps sec au ruisseau des Gohards et eaux exutoires des réseaux d'eaux pluviales (bassins versants du Pin Sec et des Gohards)

le plomb ont été détectés principalement dans les échantillons collectés en amont du ruisseau et dans les eaux écoulées à l'exutoire du réseau du Pin Sec. Les concentrations les plus élevées en zinc et cuivre ont été mesurées en amont du ruisseau. Elles sont d'un facteur 2 fois supérieures à celles mesurées par temps sec à l'exutoire du réseau du Pin Sec. Cette différence des concentrations s'explique par l'apport d'eaux usées infiltrées au réseau des eaux pluviales drainant la partie ouest du bassin des Grands Gohards. En effet, comme nous l'avons montré, les eaux usées se caractérisent par des concentrations importantes en zinc et en cuivre.

Par rapport aux autres points de mesure, nous observons une diminution de la concentration en Zn et en Cu d'un facteur 4. Cette diminution est en accord avec la diminution des matières en suspension qui passent de 12 mg.L^{-1} à 3 mg.L^{-1} à cause de la décantation des matières en suspension. Les MES sont largement considérées comme le vecteur principal de transport des



FIGURE 6.5 – Mauvais raccordement des canalisations d’eaux usées au réseau d’eaux pluviales drainant la partie ouest du bassin versant des Grands Gohards

métaux (Xanthopoulos and Hahn, 1990; Pitt et al., 1995; Boller, 1997; Garnaud et al., 1999). Pour les eaux collectées au ruisseau des Gohards, la répartition du zinc et du cuivre dans la phase particulaire est respectivement de 46 et 47 %. Pour le plomb, la diminution de la concentration au long du ruisseau s’explique également par la sédimentation des particules. En amont du ruisseau, partie à ciel ouvert, 80 % du plomb se trouve dans la phase particulaire.

Le cadmium a été détecté à des concentrations faibles et similaires à celles mesurées dans les échantillons à la sortie de l’exutoire du bassin versant de Pin Sec. Concernant le nickel, on observe que les concentrations tout au long de la rivière sont constantes et similaires, les concentrations se trouvent dans la gamme de concentrations mesurées pour les eaux de temps sec du bassin versant du Pin Sec (figure 6.4(b)).

Les HAP ont été analysés en 3 points : en amont du ruisseau (partie à ciel ouvert), en aval de l’exutoire du réseau d’eaux pluviales du bassin versant des Gohards et en aval du périphérique. Les concentrations en HAP sont faibles. En aval du ruisseau, la somme des HAP est de $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$, pour les deux points restants les concentrations se situent par dessous de la limite de détection. Pour les pesticides, la concentration en diuron, glyphosate et son métabolite AMPA ne présente pas de variation significative d’amont en aval du ruisseau. En revanche, la comparaison de ces concentrations avec celles mesurées aux exutoires des réseaux d’eaux pluviales des deux bassins versants (Pin Sec et Gohards) montre une différence pour les concentrations en glyphosate et AMPA. Ainsi, pour le glyphosate les concentrations aux exutoires sont plus fortes que celles détectées aux points de mesure du cours d’eau. Pour l’AMPA, la tendance est inversée (figure 6.4 (d)). Ces observations montrent donc d’une part la dégradation du glyphosate en AMPA, et d’autre part l’apport supplémentaire en AMPA due à la dégradation des détergents présents dans les eaux usées.

6.2.1.2 Temps de pluie

Les résultats obtenus lors de la collecte des eaux du ruisseau par temps de pluie sont présentés dans le tableau 6.1 . Nous avons collecté les précipitation du 10 mars et 28 mai 2008. La hauteur totale d'eau précipité, l'intensité maximale à 5 min et la durée de temps sec sont respectivement de 20 et 4 mm , 12 et 15 $mm.h^{-1}$ et 18 et 6 heures.

	Pluie du 10 mars 2008			Pluie du 28 mai 2008		
	Amont ext. Gohards	Amont périphérique	Aval périphérique	Aval ext. Gohards	Avant périphérique	Medianne
pH	7,6	6,9	6,5	7,0	7,0	7,0
Conductivité	344	317	270	337	317	317
MES	11	17	26	6	8	11
COT	6,8	6,6	7,1	18	17	7,1
NTK	<1	<1	1,2	1,2	1,3	1,2
Zn Total	86	104	104	74	80	86
Pb Total	1,4	<1	1,8	3,0	3,5	2,4
Cu Total	13	15	17	8,8	8,9	13
Cr Total	4,4	9,3	10	3,0	2,4	4,4
Ni Total	6,8	8,3	9	7,4	7,0	7,4
Cd Total	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
\sum 15 HAP	0,11	0,12	0,15	0,1	0,14	0,13
Diuron	0,24	0,21	0,25	0,3	0,3	0,25
Glyphosate	0,55	0,25	0,33	0,24	0,20	0,25
AMPA	0,2	0,18	0,19	0,15	0,10	0,18

TABLE 6.1 – Résultats des analyses effectuées sur les eaux du ruisseau des Gohards collectées par temps de pluie (paramètres globaux en $mg.L^{-1}$, micropolluants en $\mu g.L^{-1}$)

A l'exception de l'azote Kjeldahl et de l'AMPA, les concentrations en substances polluantes analysées ici sont comme on pouvait s'y attendre, similaires (cas du nickel) ou supérieures à celles mesurées par temps sec. Par temps de pluie les concentrations médianes en MES, COT, Zn, Cu, Pb, Cr, HAP, Diuron et Glyphosate sont respectivement supérieures à celle déterminées par temps sec d'un facteur 5, 2, 2,5 , 3, 2 , 2, 9, 2, 2 et 1,5. Cette augmentation des concentrations en polluants met une fois de plus en évidence l'apport de la pollution lessivée par les eaux de pluie lors de leur contact et de leur passage par l'atmosphère et sur les surfaces imperméables. Les concentrations en azote Kjeldahl plus faibles s'expliquent par la dilution des eaux usées introduites aux réseaux d'eaux pluviales via les mauvais branchements. Pour l'AMPA, les concentrations 5 fois plus fortes mesurées par temps sec confirment l'apport généré par la dégradation des détergents. La figure 6.6 présente la comparaison des concentrations médianes obtenues par temps sec et par temps de pluie dans les eaux du ruisseau des Gohards pour les métaux et les pesticides.

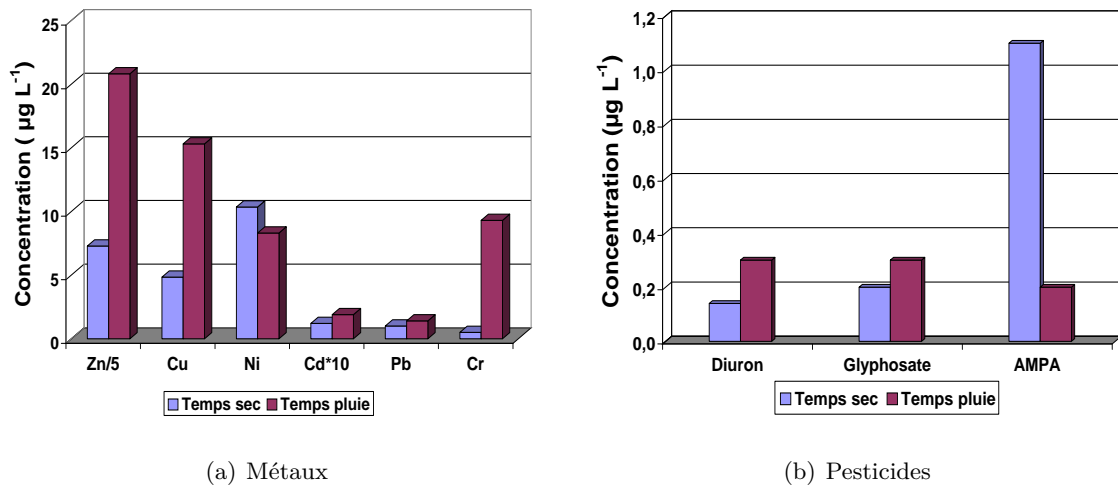


FIGURE 6.6 – Concentrations en paramètres globaux, métaux et pesticides dans les eaux collectées par temps sec au ruisseau des Gohards et aux exutoires des réseaux d’eaux pluviales (bassins versant du Pin Sec et des Gohards)

6.2.2 Caractérisation des sédiments

Granulométrie

La distribution granulométrique des sédiments échantillonnés tout au long du ruisseau des Gohards a été déterminée à partir de la granulométrie par tamisage et laser. Le tableau 6.2 présente les résultats obtenus pour les trois indices granulométriques (D10, D50 et D90) ainsi que le pourcentage de particules présentant une taille inférieure à $100 \mu m$. Ces résultats sont exprimés en fonction des particules qui ont une taille inférieure à $2 mm$. Le pourcentages de particules dont la taille est comprise entre 2 et 5 mm varient entre 16 et 35 % selon le point de prélèvement. Les micropolluants se trouvant principalement dans les particules fines (Clozel et al., 2006; Pétavy and Ruban, 2009), seules les particules inférieures à $2 mm$ ont été retenues pour l’analyse de la distribution granulométrique et des micropolluants.

Point de mesure	D(10%)	D(50%)	D(90%)	% des particules < $100 \mu m$
Amont ruisseau, partie ciel ouvert	57	758	1596	14
Amont exutoire	535	1 307	1 846	3,3
Aval Exutoire	571	1 098	1 778	7
Chaupières	190	927	1 677	9
Amont périph.	53	1 059	1 776	13
Aval Périph.	66	1 127	1 798	12

TABLE 6.2 – Détermination de la granulométrie des sédiments collectés dans le ruisseau des Gohards

Les résultats de l’étude granulométrique montrent que les sédiments du ruisseau des Go-

hards sont des sables grossiers avec un D50 qui varie entre 758 et 1 307 μm et un D90 de 1 700 μm en moyenne. Le pourcentage moyen des particules présentant une taille inférieure à 100 μm est très faible (3 à 14%).

Micropolluants

Point de mesure	Zinc	Chrome	Cuivre	Cadmium	Nickel	Plomb
Amont ruisseau, partie ciel ouvert	255	25	150	0,6	18	7
Amont Exut.Gohards	502	14	24	1,3	24	14
Aval Exut.Gohards	145	20	17	0,5	12	26
Chaudières	202	27	35	0,8	21	40
Amont périphérique	195	22	30	1,4	17	32
Aval périphérique	234	27	48	2,3	22	49
Mediane	218	24	32	1	20	29

TABLE 6.3 – Concentration en métaux ($mg.kg^{-1}$) des sédiments collectés dans le ruisseau des Gohards

Le zinc et le cuivre sont les métaux majoritaires. L'abondance relative de ces deux métaux par rapport aux 6 analysés est respectivement de 66 et 13 %. La concentration la plus élevée en cuivre est mesurée en amont du ruisseau (150 $mg.kg^{-1}$) probablement à cause de la sédimentation des particules provenant des eaux usées et des eaux de ruissellement. Cette concentration est entre 3 et 9 fois supérieure à celles mesurées sur les autres sites d'échantillonnage. La concentration dans les sédiments diminue suivant la direction du courant (tableau 6.3). Une légère augmentation de la concentration est observée dans les sédiments collectés au niveau du pont Chaudières ainsi qu'en amont et en aval du périphérique. Cette augmentation peut s'expliquer par l'apport des eaux de ruissellement provenant de ces axes routiers.

Les plus fortes concentrations en zinc sont mesurées en amont du ruisseau (partie à ciel ouvert) et en amont de l'exutoire du réseau des eaux pluviales du bassin versant des Gohards. Pour ce dernier, la concentration est environ 2 fois plus élevée. Cette augmentation ne semble pas être cohérente vis-à-vis de la tendance observée pour les autres métaux. En effet, si nous comparons les concentrations mesurées pour Cu, Cr, Cd et Ni sur ces mêmes sites, nous observons que les concentrations à l'amont de l'exutoire sont similaires ou inférieures à celles mesurées en amont du ruisseau. Cette concentration en zinc s'avère donc douteuse, une deuxième campagne de prélèvement pourra confirmer cette hypothèse. Par rapport aux autres points de mesure, nous observons une tendance similaire à celle observée pour le cuivre (légère augmentation de la concentration pour les sédiments collectés au niveau du pont des Chaudières et du périphérique en raison de l'apport des eaux de ruissellement).

Les concentrations en nickel, chrome et cadmium restent similaires dans les différents points de mesure. En revanche, les concentrations en plomb présentent de fortes variations d'un point

de mesure à l'autre. Les concentrations les plus fortes sont mesurées au niveau du pont des Chaupières, en amont et en aval du périphérique, en raison de la contribution des eaux de ruissellement des axes routiers.

En ce qui concerne l'évaluation des HAP dans les sédiments du ruisseau de Gohards, nous avons retenu trois points d'échantillonnage : amont du ruisseau, aval de l'exutoire d'eaux pluviales du bassin des Gohards et aval du périphérique. Les teneurs en HAP sont présentées dans le tableau 6.4.

HAP	Amont du ruisseau	Aval Exut. Gohards	Aval périphérique
Np	111	<50	<50
Ac	76	20	13
F	65	16	29
Ph	600	283	366
An	63	39	126
Fl	1 031	1 418	581
Py	783	1 305	561
B[a]An	332	745	274
Chry	586	994	398
B[b]Fl	654	991	424
B[k]Fl	353	587	287
B(a)Py	418	581	284
Db(a,h)An	92	113	62
B(g,h,l)Pe	326	383	236
I[1,2,3-cd]Py	399	508	244
\sum 15HPA	5 889	7 983	3 885

TABLE 6.4 – Concentration en HAP ($\mu g.kg^{-1}$) dans les sédiments collectés dans le ruisseau des Gohards

L'évaluation des concentrations en HAP montre que les plus fortes concentrations sont mesurées en aval de l'exutoire des Gohards (tableau 6.4). Cette observation est en accord avec nos résultats sur la caractérisation des eaux transportées à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales du bassin des Gohards. En effet, ces eaux présentent des concentrations en HAP élevées vis-à-vis des autres points de mesure considérés dans cette étude. Rappelons que par rapport aux concentrations mesurées dans les eaux de ruissellement générées au bassin du Pin Sec, aux Gohards les concentrations sont supérieures d'un facteur 4 à 15. L'introduction directe des eaux de ruissellement provenant du bassin des Gohards explique donc l'augmentation de la concentration en HAP observée en aval de cet exutoire dans le ruisseau des Gohards.

Les HAP majoritaires sont les HAP de poids moléculaire élevé (rapports LMW / HMW, tableau 6.5). Le graphique 6.7 présente la distribution en pourcentage relatif des HAP détectés. Le fluoranthène et le pyrène sont les HAP majoritaires avec des pourcentages de distribution de 18 et 14%. La présence de ces deux HAP indique une origine de pollution pyrolytique ayant comme source principale la combustion incomplète des carburants (diesel et essence). Cette ori-

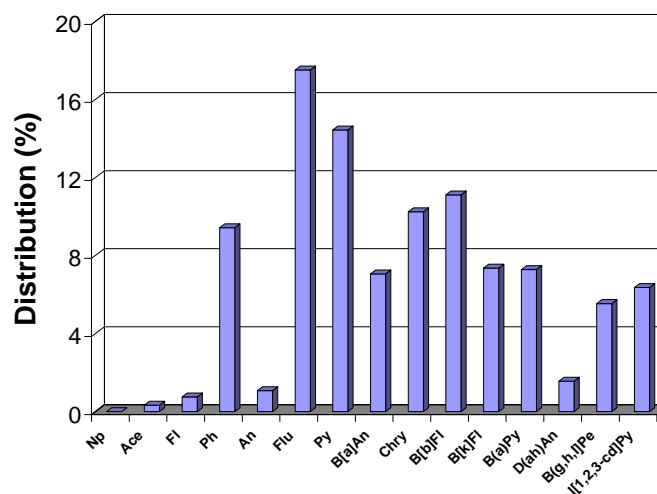


FIGURE 6.7 – Pourcentages de distribution médians des HAP dans les sédiments échantillonnés dans le ruisseau des Gohards

gine est confirmée par les ratios établis entre HAP (tableau 6.5). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour les eaux de ruissellement des bassins versants du Pin sec et des Gohards.

Ratio	Amont ruisseau	Aval exut. Gohards	Aval périphérique	Bassin du Pin Sec	Bassin des Gohards
LMW/HMW	0,2	0,1	0,2		
Fl/Py	1,3	1,1	1,0	1,3	0,9
B[a]An/Chry	0,6	0,8	0,7	0,9	0,7
I[1,2,3-cd]Py/B[a]Py	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7

TABLE 6.5 – Ratios calculés pour les HAP présents dans les sédiments échantillonnés dans le ruisseau des Gohards

6.2.3 Étude de la qualité des eaux et de sédiments du ruisseau des Gohards

Par rapport aux valeurs réglementaires déterminées par le SEQ-Eau (2003) et en prenant en compte les valeurs médianes de concentration par temps sec et par temps de pluie, la qualité du cours d'eau est bonne pour Ni, Pb, HAP et le diuron, tandis que pour Cu, Zn, Cd et le glyphosate la qualité des eaux est située dans la gamme correspondant au niveau passable. En ce qui concerne les sédiments, les concentration en Cr, Cu, Cd, Ni et Pb se situent dans le niveau correspondant à une qualité bonne. Le cours d'eau est jugé de qualité passable en ce qui concerne le Zn et HAP. L'annexe F présente la grille d'évaluation des métaux et des HAP selon le SEQ-Eau (2003) dans les sédiments.

6.2.4 Conclusion

La caractérisation des eaux du ruisseau des Gohards par temps sec et par temps de pluie a montré l'augmentation de la concentration en substances polluantes, d'une part par les intrusions des eaux usées, et d'autre part par l'introduction directe des eaux de ruissellement. Des mauvais branchements de canalisations des eaux usées dans le collecteur drainant la partie ouest du bassin versant des Grand Gohards ont été identifiés. Par temps de pluie, la concentration en micro-polluants augmente d'un facteur 2 à 6. Parmi les 6 métaux analysés, le zinc et le cuivre s'avèrent les métaux majoritaires. Cette même tendance est observée dans les sédiments. Les teneurs en zinc et en cuivre dans cette matrice restent supérieures en amont du ruisseau des Gohards (partie à ciel ouvert) probablement en raison de la sédimentation des particules provenant des eaux usées et des eaux de ruissellement. Une augmentation des concentrations en zinc, cuivre et plomb est observée dans les sédiments collectés au niveau du pont des Chaupières ainsi qu'en amont et en aval du périphérique en raison de l'apport des eaux de ruissellement provenant de ces axes routiers. Les concentrations en cadmium, chrome et nickel restent similaires aux différents points de mesure.

En termes de micropolluants organiques, les concentrations en HAP restent faibles. Dans les eaux, la somme de 15 HAP parmi les 16 répertoriés sur la liste de l'agence pour la protection de l'environnement américaine (EPA-US) atteint 10 ng.L^{-1} dans les eaux. Dans les sédiments les concentrations varient entre 3 800 et 8 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Le fluoranthène et le pyrène sont les HAP majoritaires. Leur présence indique une origine principalement pyrolytique. Pour les pesticides, les analyses menées uniquement dans l'eau ont montré des concentrations 2 fois supérieures par temps pluie pour le diuron et le glyphosate. En revanche, pour l'AMPA les concentrations mesurées par temps sec sont supérieures d'un facteur 5 en raison de la dégradation des détergents présents dans les eaux usées.

Globalement, la qualité des eaux et des sédiments du ruisseau des Gohards évaluée à partir du [SEQ-Eau \(2003\)](#) se situe dans la gamme correspondant à une qualité passable. Cependant, il faut remarquer que l'évaluation conduite lors de cette étude doit être considérée comme une première approche très globale de la qualité du ruisseau. En effet nous n'avons pas disposé du matériel technique nécessaire pour réaliser l'échantillonnage des eaux au cours des événements pluvieux. Les prélèvements ponctuels effectués conduisent sans aucun doute à une sous-estimation des teneurs transportées effectivement lors des périodes de pluie. De plus, nous avons effectué uniquement 2 campagnes d'échantillonnage, la réalisation de quelques campagnes supplémentaires pourra servir à confirmer nos résultats.

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

7.1 Synthèse des principaux résultats

La dégradation des milieux aquatiques causée par les rejets urbains de temps de pluie est reconnue depuis les années 70. De nombreuses études conduites en France comme à l'étranger se sont focalisées depuis sur la caractérisation des substances polluantes et la détermination de leurs origines. Des progrès dans les connaissances des principales sources de pollution rencontrées en milieu urbain ont ainsi été faits grâce à la réalisation de campagnes de mesures ponctuelles focalisées sur une partie du cycle urbain de l'eau (toitures, voiries, réseau d'assainissement). Parmi les principales sources identifiées, nous trouvons : la corrosion des toits et de leurs accessoires, le chauffage, les émissions des véhicules à moteur, les fuites d'huile de carters, l'usure des pneumatiques, des freins et des chaussées. La plupart des recherches ayant abordé ces sujets prennent en compte seulement quelques catégories de polluants. Les études conduites à la fois sur des micropolluants métalliques et organiques sont plus rares. De plus, la plupart des travaux se sont focalisés sur l'étude des bassins versants équipés de réseaux d'assainissement unitaires.

Dans le but de contribuer à la connaissance de l'origine des micropolluants véhiculés par les rejets de temps de pluie issus de bassins versants séparatifs péri-urbains, cette étude a proposé une approche nouvelle, en s'intéressant à la fois à l'ensemble des compartiments du milieu urbain (de l'atmosphère, jusqu'au milieu aquatique récepteur), et aux polluants organiques et métalliques. Deux bassins versants de taille et d'occupation du sol différents ont été suivis sur la ville de Nantes : le bassin versant du Pin Sec et le bassin versant des Gohards. Ce dernier a été l'objet d'une étude concernant essentiellement les eaux de ruissellement véhiculées à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales, tandis que l'étude menée au bassin versant du Pin Sec a suivi l'approche globale intégrant les différents compartiments : atmosphère, surfaces imperméables (quatre toitures et une chaussée), les réseaux d'assainissement et le cours d'eau récepteur des rejets de temps de pluie. Les substances polluantes prises en compte lors de cette étude sont : les éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr et Cd), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les pesticides (diuron, mécoprop, glyphosate et sa molécule de dégradation AMPA).

Les résultats de ce travail ont été exposés en suivant le cheminement de l'eau dans le bassin versant, depuis l'atmosphère jusqu'au milieu aquatique récepteur. L'étude conduite sur l'évaluation de la qualité de l'air et des retombées atmosphériques a montré des niveaux de concentrations en micropolluants faibles. Dans l'air, les concentrations en CO, NO_x, O₃, SO₂ et PM10 n'ont pas dépassé les seuils réglementaires en moyenne horaire ou moyenne journalière, selon le cas. Dans les retombées atmosphériques, les concentrations et flux d'éléments métalliques ont montré une variabilité importante. Cette variabilité n'a pas pu être expliquée à partir des caractéristiques pluviométriques des campagnes de mesure (hauteur totale d'eau précipitée et durée de temps sec).

Mis à part le plomb, pour lequel une diminution des émissions a été constatée suite à l'interdiction de l'essence plombée depuis le 1^{er} janvier 2000, les flux de métaux estimés dans notre secteur d'étude se situent dans la gamme des valeurs rapportées par des études menées en sites ruraux et en bassins versants de caractéristiques similaires. Parmi les six métaux analysés, le zinc s'avère l'élément majoritaire. Les HAP et pesticides ont été rarement détectés. Les HAP ont été détectés seulement en périodes hivernales, le chauffage résidentiel et collectif s'en avère la principale source. Pour les pesticides, seuls le glyphosate et l'AMPA ont été détectés pendant les campagnes conduites en périodes estivales. La présence de ces molécules dans les retombées atmosphériques reste à vérifier. Cependant, la volatilisation ou la dispersion des herbicides à base de glyphosate lors de leur épandage sur des cultures viticoles, maraîchères et horticoles proches de Nantes, ou lors du traitement des surfaces imperméables sur la zone d'étude sont des hypothèses qui peuvent être considérées. Étant donné les caractéristiques du bassin versant du Pin Sec (faible densité du trafic et absence d'activités industrielles), les particules d'origine anthropique ont été rarement observées lors de la caractérisation des particules atmosphériques au microscope électronique à balayage (MEB). Les particules provenant de l'activité biologique et de l'érosion du sol ont été omniprésentes dans nos échantillons.

Parallèlement à notre étude menée sur les retombées atmosphériques, la caractérisation des substances polluantes transportées par les eaux de ruissellement de quatre toitures et d'une chaussée a été effectuée. Les couvertures de toits sélectionnées pour ce suivi correspondent au type de toits répandus sur le bassin du Pin Sec (ardoise, tuile, toit-terrasse en bitume et tôle en zinc). Les résultats obtenus dans cette partie de l'étude ont montré que les eaux de ruissellement de la chaussée apportent majoritairement des MES, du cuivre, du nickel et des HAP, tandis que les toitures constituent l'apport majoritaire de zinc et de plomb. Cependant, l'apport pour ces derniers varie étroitement avec la nature de la toiture et de ses accessoires. L'estimation des flux annuels de métaux, et la comparaison avec les flux annuels déterminés pour les retombées atmosphériques ont montré que ces derniers sont la principale source de chrome. Pour les métaux restant les apports sont loin d'être négligeables, ils varient entre 23 et 100 % pour le cuivre, 12 et 47 % pour le nickel, 25 et 77 % pour le cadmium, 1 et 13 % pour le plomb et de 1 à 20 % pour le zinc.

Les observations au MEB des particules présentes dans les eaux de ruissellement de toiture nous ont permis d'identifier les mêmes types de particules que celles observées dans les retombées atmosphériques. Comme les processus de corrosion et de dégradation des surfaces des toits sont lents, il est donc peu probable que des particules caractérisant cette dégradation puissent être observées au MEB. De plus, le nombre d'observations réalisées n'a pas été suffisant pour distinguer toutes les particules se trouvant au sein des échantillons. Il apparaît donc nécessaire d'élargir un peu plus les recherches sur ce sujet.

L'étude des concentrations et des flux mesurés par temps sec et temps de pluie dans les collecteurs d'eaux pluviales des deux bassins versants et dans le collecteur d'eaux usées du bassin versant du Pin Sec nous a permis d'établir qu'en termes de concentration, les valeurs médianes estimées pour le cadmium, chrome et nickel dans les eaux pluviales et dans les eaux usées demeurent du même ordre de grandeur par temps sec et par temps de pluie. Pour les matières en suspension, le zinc, le plomb, les HAP et le glyphosate les concentrations médianes estimées pour les eaux usées et les eaux pluviales sont supérieures par temps de pluie d'un facteur 2 à 14. Pour le cuivre, les concentrations médianes estimées par temps sec et temps de pluie sont supérieures d'un facteur 4 dans les eaux pluviales, mais similaires pour les eaux usées. Pour les HAP, par temps de pluie les concentrations médianes dans les eaux usées restent 3 fois supérieures à celles estimées pour les eaux pluviales du bassin versant du Pin Sec et 3 fois inférieures à celles estimées pour le bassin versant des Gohards. La circulation automobile plus dense dans ce dernier est considérée comme l'origine de cette différence. En considérant les masses générées par surface active, et en comparant les événements pluvieux communs, aucune différence n'est observée entre les eaux pluviales et les eaux usées du bassin du Pin Sec pour les MES et les métaux. Pour les HAP, les eaux usées collectées par temps de pluie présentent des flux 4 fois supérieurs à ceux mesurés dans les eaux pluviales.

Malgré la réduction de la consommation de pesticides sur la métropole nantaise (84% de réduction depuis 2004 (www.nantesmetropole.fr)), l'utilisation des produits à base de glyphosate pour le désherbage des surfaces imperméables et leur présence dans les eaux de ruissellement est encore observée. Les concentrations en pesticides, plus particulièrement en glyphosate sont plus élevées par temps de pluie dans les deux réseaux (eaux pluviales et eaux usées).

A partir de l'analyse des paramètres physico-chimiques pris en compte dans cette étude, il apparaît que les eaux de ruissellement présentent souvent une qualité très mauvaise selon le Système d'Évaluation de Qualité (SEQ-eau). L'introduction de ces eaux directement dans le milieu aquatique récepteur (ruisseau des Gohards) pourrait donc affecter sa qualité. Une première évaluation de la qualité de l'eau et des sédiments de ce cours d'eau a montré une qualité passable.

7.2 Perspectives

Ce travail de recherche nous a permis de développer une approche originale prenant en compte les différents compartiments des bassins versants séparatifs péri-urbains et intégrant plusieurs catégories de polluants organiques et minéraux. Cependant, nous en avons vu les limites et un certain nombre de questions restent à résoudre, ouvrant de nouvelles perspectives de recherche pour les années à venir. Le développement de telles recherches est d'ailleurs encouragé par le comité opérationnel recherche du Grenelle de l'environnement qui préconise de poursuivre les efforts de mise en place de systèmes d'observation urbaine interdisciplinaires permettant de fédérer les efforts, de capitaliser les données et de favoriser les échanges et donc les collaborations.

Les difficultés d'instrumentation rencontrées dans les milieux étudiés notamment dans les réseaux d'assainissement montrent la nécessité d'améliorer les protocoles de maintenance et de suivi méthodologique des appareils de mesure, ainsi que d'harmoniser les méthodes d'échantillonnage et d'analyse. Les bassins versants étudiés correspondent à des environnements particuliers, péri-urbains, qui évidemment ne sont pas représentatifs d'un milieu urbain dense ou d'un environnement industriel. Il apparaît donc utile d'étudier en parallèle des sites de caractéristiques différentes. C'est cette démarche qui sera adoptée dans le cadre du projet ANR INOGEV qui permettra une comparaison des sites de l'inter observatoires HURRBIS (Hydrologie urbaine - réseaux de bassins inter sites).

Bien que la méthodologie que nous avons mise en œuvre nous ait permis de prendre en compte les différents compartiments du bassin versant, nous avons constaté des limites notables pour la réalisation du bilan de pollution. En effet, pour ce type d'estimation, dans un bassin versant séparatif, il s'avère nécessaire de connaître le pourcentage des surfaces imperméables effectivement raccordées au réseau. D'autre part le suivi d'un nombre plus important de surfaces imperméables, telles que toitures, chaussées, trottoirs et parkings devrait être envisagé, sans oublier qu'une étude détaillée des caractéristiques du réseau (pentes et formes de dépôts) apporterait une information complémentaire. De plus, l'étude des processus chimiques et biologiques se produisant à l'intérieur du réseau semble nécessaire pour la compréhension et la réalisation des bilans de pollution. Cependant, il ne faut pas oublier qu'un tel suivi demande un investissement technique et financier très important. Pour cela, des études à échelle réduite pourrait donc être envisagées.

Il semble également important d'étudier d'autres molécules considérées comme substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne dont la nocivité dans l'environnement est maintenant avérée, ainsi que des polluants tels que les platinoïdes (issus de la corrosion des pots catalytiques), alkylphénols (agents de formulation entrant dans la fabrication de nombreux produits), PBDE (Diphényléthers polybromés utilisés comme retardateurs de flamme). De même, les analyses de pesticides doivent être complétées et approfondies.

D'autre part, les analyses isotopiques et la caractérisation fine des particules par les techniques microscopiques pourront être poursuivies afin de mieux préciser la nature et l'origine des polluants. Cependant, il s'avère nécessaire d'élargir la période de mesure, notamment pour les retombées atmosphériques. Les données que nous avons acquises sont issues de campagnes effectuées pendant une courte période. Des campagnes plutôt à l'échelle annuelle pourront nous donner des informations plus complètes notamment en ce qui concerne l'origine du glyphosate et de l'AMPA. Il serait également intéressant de prendre en compte l'apport en polluants provenant d'une part des retombées sèches, et d'autre part des retombées humides et non pas seulement les retombées totales.

Enfin il pourrait être envisagé la réalisation d'enquêtes et de visites de terrain dans le but d'améliorer les connaissances en ce qui concerne les caractéristiques des collecteurs, des surfaces imperméables effectivement raccordées au réseau d'eaux pluviales mais aussi concernant l'usage de pesticides par les particuliers.

En dehors de ces considérations scientifiques, la mise en œuvre opérationnelle des résultats de ces travaux de recherche pour améliorer la gestion de l'eau et des polluants en milieu urbain doit se faire en parallèle avec les collectivités chargées de mettre en place les politiques publiques. L'intégration des sciences humaines et sociales est en ce sens tout à fait primordiale afin que les politiques mises en place soient efficaces. Par ailleurs, ce travail de communication et de sensibilisation pourra être envisagé non seulement au niveau local, national ou européen, mais également avec les pays en développement, par la mise en place de collaborations. Les connaissances acquises ces dernières décennies, tant en Europe qu'aux États-Unis sur les origines et le transfert des polluants pourront être transmises dans le cadre de séminaires, écoles d'été et pourquoi pas lors d'interventions ponctuelles dans le cadre de formations techniques et universitaires. Le partage du savoir et le transfert des connaissances s'avèrent de mon point de vue, le seul moyen de sensibilisation de la population afin d'obtenir un changement progressif de nos us et coutumes pour nous amener à vivre un jour . . . en harmonie avec notre environnement.

Bibliographie

Remarque : les références sont classées par ordre alphabétique du nom du premier auteur. Les nombres qui suivent l'année de publication renvoient aux pages contenant les citations.

Air Pays de la Loire. La mesure des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les pays de la Loire. bilan de l'année 2008. Technical report, 2008. [xix](#), [108](#), [109](#)

Air Pays de la Loire. Premières mesures exploratoires de produits phytosanitaires dans l'atmosphère des Pays de la Loire. Technical report, 2002. [110](#)

Air Pays de la Loire. Mesure de produits phytosanitaires en zones viticoles et urbaines de Loire Atlantique. Campagne 2004. Technical report, 2005. [xix](#), [110](#), [111](#)

H.M. Al-Malack. Migration of lead from unplasticized polyvinyl chloride pipes. *Journal of Hazardous Materials*, pages 263–274, 2001. [7](#), [135](#)

B.J. Alloway, P. Zhang, C. J. B. Mott, F. Nicholson, B. Chamber, S. Smith, and C. Carlton-Smith. Atmospheric deposition of the heavy metals onto agricultural land in England and Wales. In *Proc. 5th Intern. Conf. On the biogeochem. Of trace elements*, pages 414–415, 1999. [xxv](#), [107](#), [117](#)

M. Aumond and C. Joannis. Mesure en continu de la turbidité sur un réseau séparatif d'eaux usées : mise en oeuvre et premiers résultats. *La Houille Blanche*, 4 :121 – 128, 2006. [47](#), [174](#)

S. Azimi, A. Ludwig, D. Thevenot, and J.L. Colin. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment*, 308 :247–256, 2003. [30](#)

S. Azimi, V. Rocher, S. Garnaud, G. Varrault, and D. Thevenot. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere*, 61 :645–651, 2005. [xvii](#), [xxv](#), [30](#), [31](#), [32](#), [107](#), [108](#), [112](#), [117](#)

E. M. Barrett, J. L. B. Irish, Jr. J. F. Malina, and R. J. Charbeneau. Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area. *J. Environ. Eng*, 124 :131–137, 1998. [xxiii](#), [2](#), [41](#), [42](#), [43](#), [45](#), [125](#)

- G. Baumbach. *Air quality control. Formation and sources, dispersion, characteristics and impact of air pollutants - Measuring, methods, technique for reduction of emissions and regulations for air quality control*. Springer, 1996. [97](#)
- J. L. Bertrand-Krajewski, D. Laplace, C. Joannis, and G. Chebbo. *Mesures en hydrologie urbaine et assainissement*. Editions TEC and DOC, 2000. [53](#), [76](#)
- M. Blanchard, M. J. Teil, D. Ollivon, B. Garban, C. Chesterikoff, and M. Chevreuil. Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France). *Water Research*, 35 :3679–3687, 2001. [56](#)
- H. Blanchoud. *Apports et transport de pesticides en milieu agricole et urbain dans le bassin versant de la marne : Vers une évaluation globale*. PhD thesis, Paris, Ecole nationale des ponts et chaussées., 2001. [18](#), [23](#), [32](#)
- H. Blanchoud, F. Farrugia, and J. M. Mouchel. Pesticides uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere*, 55 :905–913, 2004. [18](#), [181](#)
- H. Blanchoud, E. Moreau-Guigon, F. Farrugia, M. Chevreuil, and J. M. Mouchel. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the marne watershed. *Science of the Total Environment*, 375 :168–179, 2007. [2](#), [45](#)
- M. Boller. Vers une mise en pratique de la durabilité en assainissement pluvial. *EAWAG*, 57, 2003. [41](#)
- M. Boller. Tracking heavy metals reveals sustainability deficits of urban drainage systems. *Water Science and Technology*, 35 :77–87, 1997. [xxiii](#), [42](#), [43](#), [218](#)
- O. Briand, R. Seux, M. Millet, and M. Clement. Influence de la pluviométrie sur la contamination de l’atmosphère et des eaux de pluie par les pesticides. *Revue des Sciences de l’Eau*, 15 :767–787, 2002. [32](#)
- J. M. Brignon and A. Gouzy. Données technico-économiques sur les substances chimiques en france - diuron. Technical report, INERIS, 2007. [xxiii](#), [22](#), [23](#)
- H. W. G. Brombach and S. Fuchs. A new database on urban runoff pollution : comparaison of separate and combined sewer systems. *Water Science and Technology*, 51(2) :119–128, 2005. [48](#)
- J. N. Brown and B. M. Peake. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*, 359 :145–155, 2006. [1](#)
- T. D. Bucheli, S. R. Mulle, S. Herberle, and R. P. Schwarzenbach. Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof runoff, and artificial stormwater. *Environmental Science and Technology*, 32 :3457–3464, 1998a. [18](#), [27](#), [39](#)

- T. D Bucheli, S. R. Mullerand A. Voegelin, and R. P. Schwarzenbach. Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-Mecoprop in roof runoff waters : potential contamination of groundwater and surface water. *Environmental Science and Technology*, 32 : 3465–3471, 1998b. [39](#)
- H. Budzinski, I. Jones, C. Bellocq, P. Piérard, and P. Garrigues. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58 :85–97, 1997. [15](#)
- M. K. T. Burkhardt, S. Hean, P. Schmid, R. Haag, L. Rossi, and M. Boller. Release of biocides from urban areas into aquatic systems. In *Novatec*, volume 3, pages 1483–1489, Lyon-France, 2007. [18](#)
- F. Buseti, A. Heitz, M. Cuomo, S. Badoer, and P. Traverso. Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an italian wastewater treatment plant. *Journal of chromatography A*, 1102 :104–115, 2006. [56](#)
- M. Camatini, G. F. Crosta, T. Dolukhanyan, C. Sung, G. Giuliani, G. M. Corbetta, S. Cencetti, and C. Regazzoni. Microcharacterization and identification of tire debris in heterogeneous laboratory and environmental specimens. *Materials Characterization*, 46 :271283, 2001. [58](#)
- L. Candela, J. Alvarez-Benedi, M. T. Codenso de Melo, and P.S.C Rao. Laboratory studies on glyphosate transport in soils of the Maresme area near Barcelona, Spain : Transport model parameter estimation. *Geoderma*, 140 :8–16, 2007. [23](#)
- H. Celle-Jeanton, Y. Travi, and M. D. Loÿe-Pilot. Rainwater chemistry at a mediterranean inland (avignon, france) : Local contribution versus long range supply. *Atmospheric Research*, 91 :118–126, 2009. [105](#)
- CFHA. Les poussières fines en Suisse. Technical report, Commission fédérale de l'hygiène de l'air (CFHA), 2007. [29](#)
- M. Chang, M. C. McBroom, and R. S. Beasley. Roofing as a source of nonpoint water pollution. *Journal of Environmental Management*, 73 :307–315, 2004. [38](#), [40](#)
- M. A. Chang and C. M. Crowley. Preliminary observations on water quality of storm runoff from four selected residential roofs. *Water Resources Bulletin American water resources association*, 29 :777–783, 1993. [1](#), [2](#), [37](#)
- G. Chebbo and M. C. Gromaire. The experimental urban catchment "Le Marais" in Paris : what lesson can be learned from it? *Journal of Hydrology*, 299 :312–323, 2004. [37](#), [205](#), [215](#)
- J. C. Chiffolleau. La contamination métallique. Technical report, IFREMER, Région Haute Normandie, (Programme scientifique Seine-Aval), 2001. [6](#), [7](#)
- M. Choël, K. Deboudt, P. Flament, L. Aimoz, and X. Mériaux. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel : Influence of steel works on iron apportionment. *Atmospheric Environment*, 41 :2820–2830, 2007. [34](#), [120](#), [123](#)

- CIRC. Centre International de Recherche sur le Cancer. In <http://www.iarc.fr/>. 13
- CIRC. *Air Pollution, Part 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures*. Volume 92 in preparation. Meeting Report <http://monographs.iarc.fr/ENG/Meetings/92-pahs.pdf>, 2008. 13
- Circulaire-DCE/2005-12. Relative à la définition du bon état et à la constitution des référentiels pour les eaux douces de surface, en application de la directive européen 2000/60 du 23 octobre 2000, ainsi qu'à la démarche à adopter pendant la phase transitoire (2005-2007). circulaire du 28 juillet 2005. 11
- CITEPA. Emissions dans l'air en france métropole : substances relatives à l'acidification, l'eutrophisation et la pollution photochimique. Technical report, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, 2009a. 97
- CITEPA. Emissions dans l'air en france métropole : particules en suspension. Technical report, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, 2009b. 97
- B. Clozel, V. Ruban, C. Durand, and P. Conil. Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*, 21 :1781–1798, 2006. 220
- V. Colandini. *Effets des structures reservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : Qualité des eaux et devenir des métaux lourds*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1997. 52
- I. Colbeck, B. Atkinson, and Y. Johar. The morphology and optical properties of soot produced by different fuels. *Journal Aerosol Science*, 28 :715–723, 1997. 119
- J. C. Colombo, E. Pelletier, C. Brochu, and M. Khalil. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study : Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23 :888–894, 1989. 14, 15
- A.P. Davis, M. Shokouhian, and S. Ni. Loading estimates of lead, copper, cadmium and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, 44 :997–1009, 2001. 41
- Décision-2455/2001/CE. Relatif la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE. Décision du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001. 22
- Décret-2001-1220. Relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. J.O 297 du 22 Décembre 2001. 11, 19, 183, 207
- T. Delaunay, F. Lecoq, P. Lacoste, and E. Picque. étude de la contamination du compartiment atmosphérique en produits phytosanitaires de la région Nord-Pas de Calais. Technical report, 2006. 109, 110

- H. F. G. Van Dijk and R. Guicheit. Atmospheric dispersion of current-use pesticides : A review of the evidence from monitoring studies. *Water, Air and Soil Pollution*, 115 :21–70, 1999. 32
- Directive-91/414/CE. Concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. directive du conseil du 15 juillet 1991. 17
- Directive-96/62/EC. Relative à l'évaluation et la gestion de la qualité l'air ambiant. directive du 27 septembre 1996. 17
- Directive-98/8/CE. Concernant la mise sur le marché des produits biocides. Directive Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998. J.O.L. 123 du 24 avril 1998. 17
- Directive-Cadre-Européenne-2000/60/DCE. du 23 octobre 2000 du parlement et du conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de leau. 11, 16, 163
- Directive-Européen-98/83/CE. Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. j.o.l. 330 du 5 décembre 1998. 16
- Diren-Rhône-Alpes. Etat des lieux des pesticides dans les eaux de la région Rhône-Alpes. Technical report, Direction régionale de l'environnement Rhône-Alpes, 2005. 19
- G. Dorr, M. Hippelein, H. Kaupp, and O. Hutzinger. Baseline contamination assessment for a new resource facility in germany .6. levels and profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) in ambient air. *Chemosphere*, 33 :1569–1578, 1996. 14, 15, 179
- Arrêté du 11/01/2007. Relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées. 11, 17
- I. G. Dubus, J. M. Hollis, and C. D. Brown. Pesticides in rainfall in europe. *Environmental Pollution*, 110 :331–344, 2000. xxiii, 30, 32, 33
- M. Ebert, S. Weinbruch, P. Hoffmann, and H. M. Ortner. The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual perticle analysis. *Atmospheric Environment*, 38 :6531–6545, 2004. 34, 118, 123, 189
- EFSA. Autorité européen de sécurité des aliments. In <http://www.efsa.europa.eu>. 13
- A. G. El-Samrani, B. S. Lartiges, J. Ghanbaja, J. Yvon, and A. Kohler. Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather : an electron microscope investigation. *Water Research*, 38 :2063–2076, 2004. xviii, 56, 57, 58, 121
- EPA. Registration Eligibility Decision for Mecoprop-p (mcpp). Technical report, United States Environmental Protection Agency, 2007. 26, 27
- Environmental Protection Agence (EPA-US). *Preliminary Data Summary of Urban Storm Water Best Management Practices*. chapitre.4. 1999. 28
- E. Eriksson, K. Auffarth, M. Henze, and A. Ledin. Characteristics of grey wastewater. *Urban Water*, 4 :85–104, 2002. 55

- E. Eriksson, A. Baun, P. S. Mikkelsen, and A. Ledin. Risk assessment of xenobiotics in storm-water discharged to harrestrup a, denmark. *Desalination*, 215 :187–197, 2007. [28](#)
- R.M. Esbert, F. DmHaz-Pache, C.M. Grossi, F.J. Alonso, and J. Ordaz. Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castilla y Leon, Spain). *Atmospheric Environment*, 35 :441–452, 2001. [xvii](#), [34](#), [36](#), [118](#), [119](#)
- B. Escofier. *Analyse des correspondances - recherche au coeur de l'analyse des données*. Presses Universitaire de Rennes, ISBN 286847817, 2003. [92](#)
- S. Fam, M.K. Stenstrom, and G. Silverman. Hydrocarbons in urban runoff. *Journal of Environmental Engineering*, 113 :1032–1046, 1987. [1](#), [163](#)
- A. Farran and S. Ruiz. Application of solid-phase extraction and micellar electrokinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography*, 1024 :267–274, 2004. [21](#)
- J. A. Field, R. L. Reed, T. E. Sawyer, S. M. Griffith, and P. J. Wigington. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. *Journal of Environmental Quality*, 32 :171–179, 2003. [21](#)
- C. Flox, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, P. L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, and E. Brillas. Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectron-Fenton with UVA and solar light. *Catalysis Today*, 129 :29–36, 2007. [26](#), [27](#)
- H. Fromme, A. Oddoy, M.Piloty, M. Krause, and T. Lahrz. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train. *The Science of the Total Environment*, 217 :165–173, 1998. [14](#)
- J. Förster. Patterns of roof runoff contamination and their potential implication on practice and regulation of treatment and local infiltration. *Water Science and Technology*, 33 :39–48, 1996a. [37](#), [39](#), [40](#)
- J. Förster. Heavy metals and ion pollution patterns in roof runoff. In *International conference on urban storm drainage*, pages 492–494, Hannover, Germany, 1996b. [125](#)
- J. Förster. Variability of roof runoff quality. *Water Science of Technology*, 39 :137–144, 1999. [40](#)
- S. Garnaud, J. Mouchel, G. Chebbo, and D. Thévenot. Heavy metals concentration in dry and wet atmospheric deposits in paris district : comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, 235 :235–245, 1999. [2](#), [218](#)
- S. Garnaud, J. Mouchel, G. Chebbo, and D. Thévenot. Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. *Techniques Sciences Méthodes*, 5 :30–39, 2001. [30](#), [106](#), [107](#), [114](#)

- J. Gasperi. *Introduction et transfert des hydrocarbures a différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement parisien*. PhD thesis, Paris, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2006. [xxiii](#), [xxiv](#), [xxvi](#), [13](#), [14](#), [15](#), [51](#), [52](#), [53](#), [54](#), [55](#), [56](#), [179](#), [180](#), [193](#), [196](#), [198](#), [202](#), [203](#)
- J. Gasperi, S. Garnaud, V. Rocher, and R. Moilleron. Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area : Case study of Paris (France). *Science of The Total Environment*, 407 :2900–2908, 2009. [xxiv](#), [59](#), [60](#), [61](#)
- A. Gerecke, M. Schärer, H. P. Singer, S. R. Müller, R. P. Schwarzenbach, M. Sägesser, U. Ochsenbein, and G. Popow. Sources of pesticides in surface water in Switzerland : pesticide load through waste water treatment plants-current situation and reduction potencial. *Chemosphere*, 48 :307–315, 2002. [39](#), [125](#)
- I. Gnecco, C. Berretta, L. G. Lanza, and P. La Barbera. Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy. *Atmospheric Research*, 77 :60–73, 2005. [xxiii](#), [2](#), [37](#), [42](#), [43](#)
- D. Golomb, D. Ryan, N. Eby, J. Underhill, T. Wade, and S. Zeba. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay-I. Metals. *Atmospheric Environment*, 31 :1349–1359, 1997a. [30](#), [107](#)
- D. Golomb, D. Ryan, J. Underhill, T. Wade, and S. Zeba. Atmospheric depositions of toxics onto massachusetts bay-ii. polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 31 : 1361–1368, 1997b. [30](#), [31](#), [32](#), [108](#)
- M. C. Gromaire, S. Garnaud, A. Gonzalez, and G. Chebbo. Characterization of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology*, 39 :1–8, 1999. [214](#)
- M. C. Gromaire, S. Garnaud, M. Saad, and G. Chebbo. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flow in combined sewers. *Water Research*, 35 :521–533, 2001. [xxiii](#), [1](#), [2](#), [28](#), [37](#), [42](#), [43](#), [125](#), [163](#)
- M. C. Gromaire-Mertz. *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1998. [xvii](#), [xxiv](#), [xxvi](#), [37](#), [38](#), [39](#), [40](#), [42](#), [43](#), [51](#), [52](#), [74](#), [137](#), [170](#), [193](#), [196](#), [200](#), [202](#), [203](#)
- Namiesnik J Gryniewicz M, Polkowska. Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff water in an urban region (Poland). *Atmospheric Environment*, 36 :361–369, 2002. [2](#), [30](#), [31](#), [39](#), [108](#)
- G. Guibaud, C. Gauthier-Moussard, C. Rigondaud, and B. Moine. Vers une meilleure connaissance de l'utilisation par les communes des produits phytosanitaires en zones rurales : exemple de la région Limousin (France). *Environmental Technology*, 28 :401–413, 2007. [18](#)
- D. S. T. Hjortenkrans, B. G. Bergbäck, and A. V. Häggerud. Metal emissions from brake linings and tires : case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environ Science Technol*, 41 :5224–5230, 2007. [41](#)

- K. F. Ho, S. C. Lee, J. J. Cao, J. C. Chow, J. G. Watson, and C. K. Chan. Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in hong kong. *Science of the Total Environment*, 355 :276–287, 2005. 34
- E. Hoffman, G. Mills and J. S. Latimer, and J. G. Quinn. Urban runoff as a source of PAH to costal waters. *Environmental Science and Technology*, 18 :580–587, 1984. 5
- <http://e.phy.agriculture.gouv.fr/>. Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en France. 26, 27
- ATSDR (<http://www.atsdr.cdc.gov>). ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 8
- INRA (<http://www.inra.fr/>). Inra (Institut National de la Recherche Agronomique). 18
- (ORP) <http://www.observatoirepesticides.fr>. (ORP) Observatoire des Résidus de Pesticides. 18
- X. Huang, T. Pedersen, M. Fischer, R. White, and T. Young. Herbicide runoff along highways. Fiel observations. *Environ Science Technol*, 38 :3263–3271, 2004. 44, 45
- C. Hueglin, R. Gehrig, U. Baltensperger, M. Gysel, C. Monn, and H. Vonmont. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39 :637651, 2005. 34
- ISO :5667-10. *Qualité de l'eau. Échantillonnage - Partie 10 : guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires*. 1992. 76
- M. Jambu. *Méthodes de basse de l'analyse des données*. Eyrolles, Paris, 1999. 92
- T. Jones, T. Moreno, K. BéruBé, and R. Richards. The physicochemical characterisation of microscopic airborne particles in south Wales : A review of the locations and methodologies. *Science of the Total Environment*, 360 :43–59, 2006. 120
- M. Kafi-Benyahia. *Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire*. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2006. 192
- M. Kankou. *Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve senegal en mauritanie - etude en laboratoire du comportement de deux pesticides*. PhD thesis, Sciences et Techniques. Limoges, Université de Limoges, 2004. 19
- M. A. Khan, C. L. Choi, D. H. Lee, M. Park, B. K. Lim, J. Y. Lee, and J. Choi. Synthesis and properties of mecoprop-intercalated layered double hydroxide. *Journal Phys Chem Solids*, 68 : 1591–1597, 2007. 27
- K. W. Kim. Physico-chemical characteristics of visibility impairment by airborne pollen in an urban area. *Atmospheric Environment*, 41 :3565–3576, 2007. 118

- L. L. Koh, M. K. Wong, L. M. Gan, and C. T. Yap. Factors affecting the leaching of lead from UPVC pipes. *Waste Management*, 19 :1–3, 1991. [135](#)
- D. W. Kolpin, E. M. Thurman, E. A. Lee, M. T. Meyer, E. T. Furlong, and S. T. Glassmeyer. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Science Total Environment*, 354 :191–197, 2006. [xxvi](#), [24](#), [55](#), [56](#), [199](#), [203](#)
- S. Ladreyt. Synthèse des lois d'écoulement au droit des seuils et déversoirs. Technical report, Département environnement littoral et cours d'eau division hydraulique et sédimentologie fluviales, 2005. [i](#)
- F. Larrarte. Suspended solids within sewers : an experimental study. *Environ Fluid Mech*, 8 : 249–261, 2008. [194](#)
- M.R. Lasheen, C.M. Sharaby, N.G. El-Kholy, I.Y. Elsherif, and S.T. El-Wakeel. Factors influencing lead and iron release from some egyptian drinking water pipes. *Journal of Hazardous Materials*, 160 :675–680, 2008. [7](#), [135](#)
- A-L. Le-Delliou., F. Rodriguez, and H. Andrieu. Modélisation intégrée des flux d'eau dans la ville-impacts des réseaux d'assainissement sur les écoulements souterrains. *La Houille Blanche*, 2009. [168](#)
- M. Le-Gue. *La boîte à moustaches de TUKEY un outil pour initier à la statistique*. MATISSE-CNRS UMR8595. Maison des Sciences Économiques. [92](#)
- M. Legret. *Pollution et impact d'eaux de ruissellement de chaussées*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2001. [xxv](#), [117](#), [125](#)
- M. Legret and C. Pagotto. Evaluation of pollutant loadings in the runoff water from a major rural highway. *The science of the Total Environment*, 235 :143–150, 1999. [xxiii](#), [41](#), [42](#), [43](#)
- L. Mamy. *Comparaison des impacts environnementaux des herbicides a large spectre et des herbicides sélectifs : Caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation*. PhD thesis, Institut National de la Recherche Agronomique. Paris-Grignon, 2004. [23](#), [24](#)
- A. M. Massadeh and R. D. Snook. Determination of Pb and Cd in road dusts over the period in which Pb was removed from petrol in the UK. *The Royal Society of Chemistry*, 4 :567572, 2002. [xvii](#), [43](#), [44](#)
- M. Meybeck, L. Lestel, P. Bonté, R. Moilleron, J. L. Colin, O. Rousselot, D. Hervé, C. De Pontevès, C. Grosbois, and D. R. Thévenot. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of the Total Environment*, 375 :204–231, 2007. [59](#)
- E. Miguel, S. Charlesworth, A. Ordonez, and E. Seijas. Geochemical fingerprints and control in the sediments of an urban river : River Manzanares, Madrid (Spain). *Science of the Total Environment*, 340 :137–148, 2005. [xxiv](#), [xxvii](#), [59](#), [60](#), [xx](#)

- J. M. Moreda, A. Arranz, S. F. De Betono, A. Cid, and J. F. Arranz. Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. *The Science Total Environment*, 220 :33–43, 1998. [14](#), [16](#)
- M-L. Mosini, F. Rodriguez, and H. Andrieu. Propriétés statistiques de la réponse hydrologique d'un petit bassin versant urbanisé. Application au site expérimental de Rezé. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 2000. [128](#)
- A. Motelay-Massei, D. Ollivon, B. Garban, K. Tiphagne-Larcher, I. Zimmerlin, and M. Chevreuil. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin : Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere*, 67 :312–321, 2006. [xvii](#), [30](#), [31](#), [32](#), [36](#), [108](#), [119](#)
- V. Mottier and M. Boller. Les eaux de ruissellement des toits : qualité et dynamique de la charge polluante. Technical report, Eidgenössische Technische Hochschulen, EAWAG, 1992. [40](#), [41](#)
- M. Mumtaz and J. George. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Technical report, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Human services, 1995. [13](#)
- B. P. Namour, J. F. Perrin, R. Gnouma, M. Lafont, A. Viver, L. Schmitt, and L. Grospretre. Rejets par temps de pluie en rivière péri-urbaine : diagnostic et gestion. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 304 :78–86, 2007. [59](#), [163](#)
- L. Nitschke and W. Schüssler. Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. *Chemosphere*, 36 :35–41, 1997. [56](#)
- K. B. Okona-Mensah, J. Battershill, A. Boobis, and R. Fielder. An approach to investigating to the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the introduction of lung cancer by air pollution. *Food and chemical Toxicology*, 43 :1103–1116, 2005. [13](#)
- D. Ollivon, H. Blanchoud, A. Motelay-Massei, and B. Garban. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmospheric Environment*, 36 :28912900, 2002. [31](#), [32](#)
- H. Palmquist and J. Hanaeus. Hazardous substances in separately collected grey and blackwater from ordinary Swedish household. *The Science Total Environment*, 348 :151–163, 2005. [54](#), [55](#), [198](#)
- M. Patterson. Glyhosate analysis of risk to endangered and threatened salmon and steelhead. Technical report, U.S. USEPA. United States Environment Protection Agency. Office of prevention, pesticides and toxic substances, 2004. [23](#), [24](#)
- J. Peybernard. Présentation des méthodes d'analyse de données. Technical report, Laboratoire Central des Ponts de Chaussées, 1986. [92](#)
- E. Piatyszek, C. Joannis, and M. Aumond. Using typical daily flow patterns and dry-weather scenarios for screening flow rate measurements in sewers. *Water Science and Technology*, 45 : 75–82, 2002. [170](#), [171](#)

- R. Pitt, R. Fiels, M. Lalor, and M. Brown. Urban storm water toxic pollutants : assessment, sources, and treatability. *Water Environment Research*, 67 :260–274, 1995. [1](#), [2](#), [163](#), [218](#)
- C. Plagellat. *Origines et flux de biocides et de filtres UV dans les stations d'épuration des eaux usées*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004. [21](#), [33](#)
- M. Poulain. *Structure et dynamique du carbone organique dans les milieux aqueux relations sédiment eau*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2005. [xxiii](#), [12](#), [16](#)
- E. C. Prestes, V. E. Dos Anjos, F. F. Sodr e, and M. T. Grassi. Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *Journal Braz Chem Soc*, 17, 2006. [2](#), [43](#)
- PREV'AIR. Pr visions et observations de la qualité de l'air en France et en Europe. In *www.prevoir.org*. [100](#)
- F. P tavy and V. Ruban. Treatment of storm-water sediments : Efficiency of an attrition scrubber. Laboratory and pilot scale studies. *Chemical Engineering Journal*, 145 :475–842, 2009. [220](#)
- M. Pufulete, J. Battershill, A. Boobis, and R. Fielder. Approches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons : a UK perspective. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 40 :54–66, 2004. [13](#)
- J. P. Putaud, F. Raes, R. Van Dingenen, E. Br uggemann, M. C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. H glin, P. Laj, G. Loreer, M. Willy, N. Mihalopoulos, K. M llee, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. Brink, K. Torseth, and A. Wiedensohler. A european aerosol phenomenology - 2 : Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38 :2579–2595, 2004. [xvii](#), [34](#), [35](#)
- D. Quaghebeur, B. De Smet, E. De Wulf, and W. Steurbaut. Pesticides in rainwater in Flanders, Belgium : results from the monitoring program 1997-2001. *Journal Environ Monit*, 6 :182–190, 2004. [23](#), [30](#), [33](#), [95](#), [109](#), [110](#)
- O. Raynaud, C. Joannis, L. Lebouc, and F. Billard. Une méthodologie pour l'analyse des causes de surverse de réseaux séparatifs d'eaux usées. *Techniques Sciences Méthodes*, 11 :19 – 25, 2007. [47](#), [174](#)
- M. D. Revitt, B. J. Ellis, and N. R. Llewellyn. Seasonal removal of herbicides in urban runoff. *Urban Water*, 4 :13–19, 2002. [2](#), [50](#)
- P. Robert-Sainte. *Contribution des matériaux de couverture   la contamination des eaux de ruissellement*. PhD thesis, Université Paris Est, 2009. [38](#), [146](#), [147](#)
- V. Rocher. *Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien*. PhD thesis, Paris Université Paris XII val de Marne, 2003. [xvii](#), [10](#), [13](#), [14](#)

- V. Rocher, S. A.zimi, J. Gasperi, Beuvin, M. Muller, R. Mollieron, and G. Chebbo. Hydrocarbons and heavy metals in atmospheric depositions : comparison with roof runoff. *Science of the Total Environment*, 337 :223–239, 2005. [39](#)
- J. Rodier. *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. 8ème édition. Paris, Dunod, 1996. [7](#)
- F. Rodriguez. *Intérêt des banques de données urbaines pour l'hydrologie. Détermination des fonctions de transfert de bassins versants urbains*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999. [65](#), [66](#)
- L. Rossi. *Qualité des eaux de ruissellement urbaines*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne (Suisse), 1998. [28](#), [48](#), [49](#), [52](#), [185](#), [186](#)
- V. Ruban, F. Larrarte, M. Berthier, L. Favreau, Y. Sauvourel, L. Letellier Mosisni M-L, and G. Raimbault. Hydrologie des bassins versants péri-urbains équipés de réseau séparatifs. Technical report, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), 2004. [51](#), [174](#), [185](#), [194](#), [196](#)
- V. Ruban, F. Larrarte, M. Berthier, L. Favreau, Y. Sauvourel, L. Letellier Mosisni M-L, and G. Raimbault. Quantitative and qualitative hydrologic balance for a suburban watershed with a separate sewer system (Nantes, France). *Water Science and Technology*, 15 :231–238, 2005. [2](#), [48](#), [49](#), [52](#), [185](#)
- K. L. Rule, S. D. W. Comber, D. Ross, A. Thornton, C. K. Makropoulos, and R. Rautiu. Diffuse surces of heavy metals entering an urban wasterwater catchement. *Chemosphere*, 63 :64–72, 2006a. [xxiv](#), [xxvi](#), [51](#), [52](#), [196](#), [202](#)
- K. L. Rule, S. D. W. Comber, D. Ross, A. Thornton, C. K. Makropoulos, and R. Rautiu. Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment-traces organic chemicals. *Chemosphere*, 63 :581–591, 2006b. [xxiv](#), [xxvi](#), [51](#), [52](#), [54](#), [55](#), [56](#), [198](#), [202](#)
- L. D. Sabin, J. H. Lim, K. D. Stolzenbach, and K. C. Schiff. Contributions of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a impervious urban catchment. *Water Research*, 39 :3929–3937, 2005. [xxv](#), [30](#), [117](#)
- B. Sarkar. *Heavy metals in the environment*. Editions Marcel Dekker, 2002. [6](#), [7](#)
- A. Scheyer, S. Morville, P. Mirabel, and M. Millet. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France) : Comparison between urban and rural sites. *Atmospheric Environment*, 41 :7241–7252, 2007. [30](#), [33](#), [105](#)
- A. Schriewer, H. Horn, and B. Helmreich. Time focused measurements of roof runoff quality. *Corrosion Science*, 50 :384–391, 2008. [40](#)
- SEQ-Eau. Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau. Version 2. Technical report, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2003. [xxvi](#), [11](#), [183](#), [184](#), [207](#), [223](#), [224](#)

- Z. Shi, L. Shao, T. P. Jones, A. G. Whittaker, S. Lu, K. A. Bérubé, T. He, and R. J. Richards. Characterisation of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clear air area in Beijing, 2001. *Atmospheric Environment*, 37 :4097–4108, 2003. [34](#), [120](#)
- Schottler. U et Schlett C Skark C, Zullei-Seibert. N. The occurrence of glyphosate in surface water. *International Journal Environ Anal Chem*, 79, 1998. [24](#), [55](#), [199](#)
- J. T. Smullen, A. L. Shallcross, and K. A. Cave. Updating the U.S. Nationwide urban runoff quality data base. [163](#)
- L. Sörme and R. Lagerkvist. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *The Science Total Environment*, 298 :131–145, 2002. [xxiv](#), [54](#)
- B. Tassin and D. Thevenot. *Rejets urbains par temps de pluie : Pollution et nuisances*. École Nationale des Ponts et Chaussées, 1993. [28](#)
- P. I. Thornton, D. D. Butler, P. Docx, M. Hession, C. Makropoulos, M. McMullen, D. M. Nieuwenhuijsen, A. Pitman, D. R. Rautiu, R. Sawyer, D. S. Smith, D. D. White, P. P. Wildere, S. Paris, D. D. Marani, D. C. Braguglia, and D. J. Palerm. *Pollutants in urban waste water and sewage sludge*. European Commission, 2001. [54](#), [134](#), [195](#)
- C. Tissier, C. Morvan, G. Bocquené, H. Grossel, A. James, and M. Marchand. Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). In *Fiches des synthèses Ifremer*, Juillet 2005. [21](#)
- A. B. Turnbull and R. M. Harrison. Major component contributions of PM10 composition in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 34 :3129–3137, 2000. [34](#)
- L. Turner. Diuron analysis of risks to endangered and threatened salmon and steelhead. In *U.S. USEPA. United states environment protection agency. Office of prevention, pesticides and toxic substances. http://www.epa.gov/oppfead1/endoranger/effects/diuron_analysis_final2.pdf*, 2003. [21](#)
- Mahler. B. J. Van Metre P.C. The contribution of particles washed from rooftops to contaminant loading to urban streams. *Chemosphere*, 52 :1727–1741, 2003. [39](#)
- W. J. Walker, R. P. McNutt, and C. K. Maslanka. The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic river : sources and chemical characteristics. *Chemosphere*, 38 :363–377, 1999. [2](#), [5](#), [59](#), [60](#)
- Z. Wang, M. Fingas, and D. S. Page. Oil spill identification. *Journal of Chromatography*, 843 : 369–411, 1999. [14](#)
- Z. Wang, L. Zhang, Y. Zhang, Z. Zhao, and S. Zhang. Morphology of single inhalable particule in the air polluted city of Shijiazhuang, China. *Journal of Environmental Sciences*, 20 :429–435, 2008. [119](#)

- C. Westerlund and M. Viklander. Particles and associated metals in road runoff during snowmelt and rainfall. *Science of the Total Environment*, 362 :143–156, 2006. [xxiii](#), [43](#)
- C. S. C. Wong, X. D. Li, G. Zhang, S. H. Qi, and X. Z. Peng. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 37 :767–776, 2003. [30](#), [107](#)
- S. J. Wu, C. J. Allan, W. L. Saunders, and J. B. Evett. Characterization and pollutant loading estimation for highway runoff. *Journal Env Engineering*, 124 :584–592, 1998. [xxiii](#), [42](#), [43](#)
- C. Xanthopoulos and H. H. Hahn. Pollutants attached to particles from drainage areas. *Science of the Total Environment*, 93 :441–448, 1990. [41](#), [125](#), [218](#)
- C. Xanthopoulos and H. H. Hahn. Anthropogenic pollutants wash-off from street surfaces. In *Proceedings of ICUSD' 93. 6th International conference on urban storm drainage*, pages 417–422, Niagara Falls, 1993. [xxiii](#), [42](#), [43](#)
- R.K. Xie, H. M. Seip, J. R. Leinum, T. Winje, and J. S. Xiao. Chemical characterization of individual particles (PM10) from ambient air in Guiyan City, China. *Science of the Total Environment*, 343 :261–272, 2005. [xvii](#), [34](#), [36](#), [120](#), [123](#)
- H. H. Yang, W. J. Lee, S.J. Chen, and S.O. Lai. Pah emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials*, 60 :159–174, 1998. [14](#), [15](#), [179](#)
- M. I. Yaziz, H. Gunting, N. Sapari, and W. A. Ghazali. Variations in rainwater quality from roof catchments. *Water Research*, 23 :761–765, 1989. [28](#), [40](#)
- M. Zheng and T. Wan. Characterisation of the non volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong : identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment*, 31 :227–237, 1997. [14](#), [15](#)
- L. Zhu and J. Wang. Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China. *Chemosphere*, 20 :611–618, 2003. [55](#)
- J. Zobrist, S. R. Muller, A. Ammann, T. D. Bucheli, V. Mottier, M. Ochs, R. Schoenenberger, J. Eugster, and M. Boller. Quality of roof runoff for groundwater infiltration. *Water Research*, 34 :1455–1462, 2000. [40](#), [41](#)

ANNEXES

Annexe A

Équation de Kindsvater

$$Q = \frac{8}{15} \mu C_v \sqrt{2g} (h_1 + K_h)^5 / 2t g^{\frac{\alpha}{2}} * 3600 \quad (\text{A.1})$$

Où Q est le débit ($m^3.h^{-1}$), μ est le coefficient de débit pour un déversoir triangulaire, il est fonction de l'angle d'ouverture (μ pour $70^\circ = 0.575$). C_v correspond au coefficient de vitesse que dans ce cas est égal à 1 en raison de faibles vitesses (< 10 ou 20 cm.s^{-1}). g correspond à l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$), h est la hauteur d'eau en (m). Le coefficient K_h est fonction de l'angle du déversoir. Pour 70° K_h est égale à 1. α est l'angle du déversoir (70°). ([Ladreyt, 2005](#)).

Annexe B

Qualité de l'air

B.1 Évolution journalière des micropolluants

Les graphiques de comparaison de l'évolution journalière en micropolluants établis pour le bassin versant du Pin Sec et les 4 sites de contrôle de qualité de l'air suivis par Air Pays de la Loire sont présentés dans les figures suivantes.

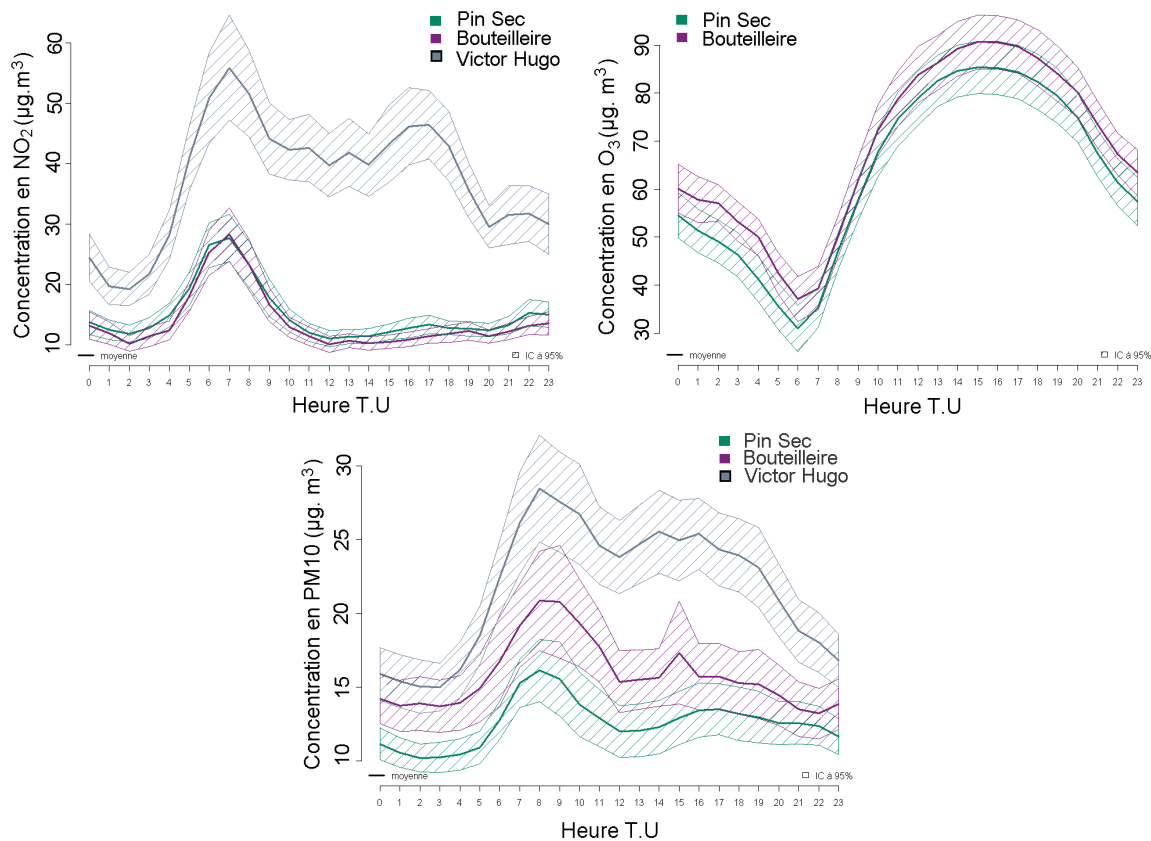


FIGURE B.1 – Comparaison des niveaux journaliers en NO_2 , O_3 et PM_{10} sur différents sites de mesure de qualité de l'air à Nantes. Campagne menée en 2008

B.2 Graphiques de corrélation

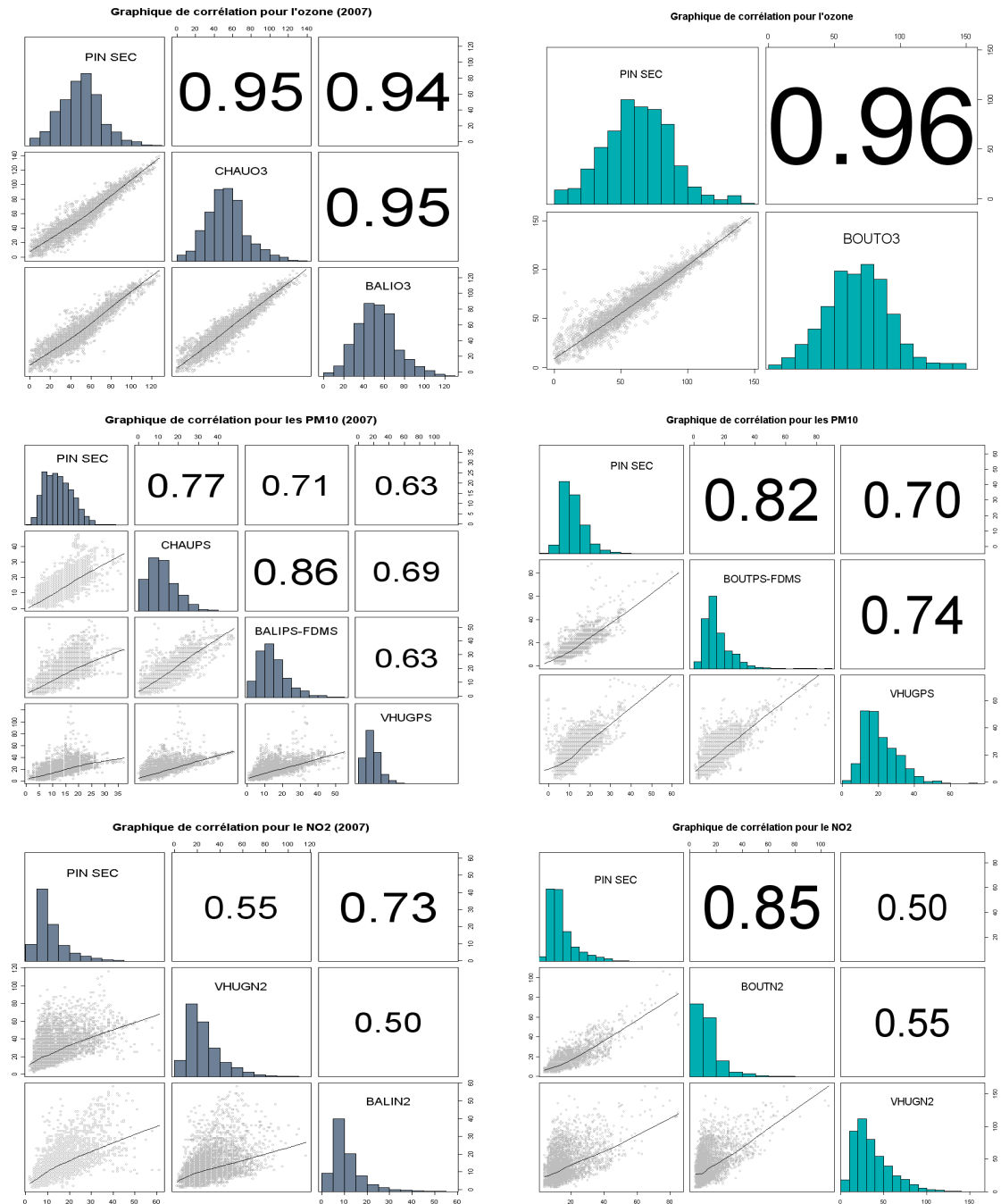


FIGURE B.2 – Corrélation entre les concentrations en micropolluants traceurs mesurées au bassin versant du Pin Sec et celles mesurées sur les autres sites de contrôle instaurés par Air Pays de la Loire dans l'agglomération nantaise.

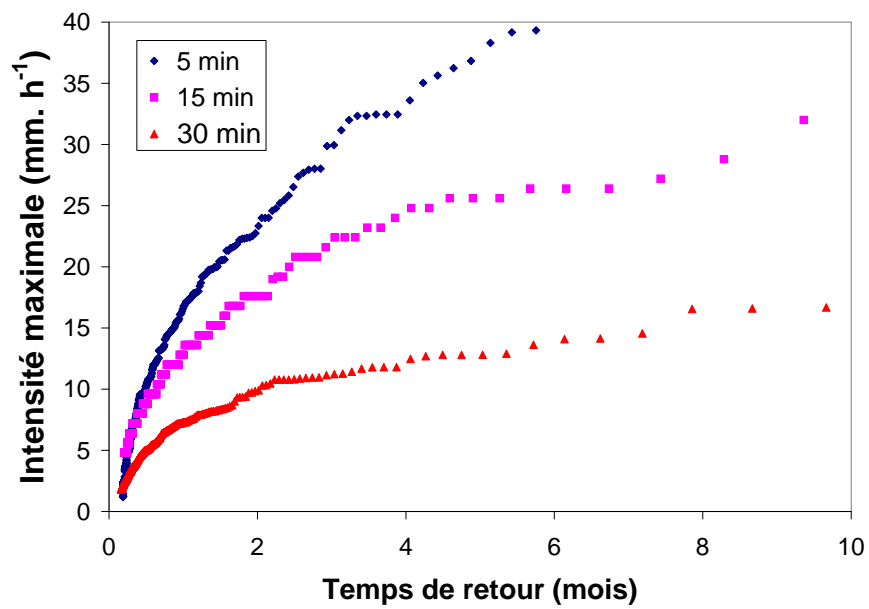
B.3 Réglementation des micropolluants traceurs de pollution dans l'air

TYPE DE SEUIL (µg/m ³)	DONNÉE DE BASE	POLLUANT														
		Ozone décrets 2002-213 du 15/02/02, 2003- 1085 du 12/11/03 et 2007-1479 du 12/10/07 et 2008- 1152 du 07/11/08			Dioxyde d'azote décret 2002-213 du 15/02/02			Poussières (PM10) décret 2002-213 du 15/02/02 et circulaire du 12/10/07			Monoxyde de carbone décret 2002-213 du 15/02/02			Dioxyde de soufre décret 2002-213 du 15/02/02		
		2007	2008	2009	2007	2008	2009	2007	2008	2009	2007	2008	2009	2007	2008	2009
valeurs limites	moyenne annuelle	-	-	-	40 ⁽¹⁾	40	40	40	40	40	-	-	-	-	-	-
	moyenne journalière	-	-	-	-	-	-	50 ⁽²⁾	50	50	-	-	-	125 ⁽³⁾	-	-
	moyenne 8-horaire maximale du jour	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10000	10000	10000	-	-	-
	moyenne horaire	-	-	-	200 ⁽⁴⁾ 200 ⁽⁵⁾	200 ⁽⁴⁾ 200 ⁽⁵⁾	200 ⁽⁴⁾ 200 ⁽⁵⁾	-	-	-	-	-	-	350 ⁽⁶⁾	-	-
Seuils d'alerte	moyenne horaire	240 ⁽⁷⁾ 300 ⁽⁷⁾ 360	240 ⁽⁷⁾ 300 ⁽⁷⁾ 360	240 ⁽⁷⁾ 300 ⁽⁷⁾ 360	400	400	400	-	-	-	-	-	-	500 ⁽⁷⁾	-	-
	moyenne 24-horaire	-	-	-	-	-	-	125	-	-	-	-	-	-	-	-
seuils de recommandation et d'information	moyenne horaire	180	180	180	200	200	200	-	-	-	-	-	-	300	300	300
	moyenne 24-horaire	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-
objectifs de qualité objectifs de qualité	moyenne annuelle	-	-	-	40	40	40	30	30	30	-	-	-	50	50	50
	moyenne 8-horaire maximale du jour	120 ⁽⁸⁾	120	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) valeur applicable à compter du 01/01/2010 (marge de tolérance applicable en 2009 : 2 ; en 2008 : 4 ; en 2007 : 6)
(2) à ne pas dépasser plus de 35j par an (percentile 90,4 annuel)
(3) à ne pas dépasser plus de 3j par an (percentile 99,2 annuel)
(4) à ne pas dépasser plus de 175h par an (percentile 98 annuel) – valeur applicable jusqu'au 31/12/2009
(5) à ne pas dépasser plus de 18h par an (percentile 99,8 annuel) – valeur applicable à compter du 01/01/2010 (marge de tolérance applicable en 2009 : 10 ; en 2008 : 20 ; en 2007 : 30)
(6) à ne pas dépasser plus de 24h par an (percentile 99,7 annuel)
(7) à ne pas dépasser plus de 3h consécutives
(8) pour la protection de la santé humaine : maximum journalier de la moyenne sur 8 heures, calculé sur une année civile.

Annexe C

Courbe Intensité-Durée-Fréquence



Annexe D

Concentration des polluants dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables

TABLE D.1 – Résultats des analyses des eaux de ruissellement des toits en bitume et en tuile. Concentrations en MES et COT ($mg.L^{-1}$) et métaux ($\mu g.L^{-1}$)

Bitume																	
Pluie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
pH	NA	5,2	4,5	5,5	5,5	5,6	5,6	5,8	5,8	5,5	5,6	6,0	5,6	4,6	4,6	5,8	6,0
Conductivité	NA	50	40	85	255	176	44	27	11	27	57	19	71	227	27	22	18
MES	NA	25	38	6	7	4	4	8	6	12	9	4	8	8	15	6	9
COT	NA	23,3	NA	7,0	3,3	3,4	3,4	8,9	3,9	12,6	13,9	7,7	15,9	72,6	7,6	6,0	3,6
Zn	NA	435	163	353	517	443	160	180	139	360	281	164	403	958	149	121	136
Pb	NA	169	40	42	72	68	37	76	36	119	144	80	207	652	93	48	38
Cu	NA	11,2	6,7	4,8	3,5	5,2	2,2	4,4	4,6	7,4	7,5	5,8	8,2	24,7	5,4	4,5	3,0
Cr	NA	1,5	1,6	1,4	2,0	2,8	1,0	9,7	4,0	4,6	5,5	2,7	2,9	6,1	3,1	4,0	3,5
Ni	NA	3,9	1,0	2,6	3,1	<1	<1	3,3	1,6	2,1	2,6	1,4	2,6	5,4	1,4	1,6	2,3
Cd	NA	1,0	0,9	0,8	1,2	0,5	<0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	0,3	0,9	2,6	0,3	0,2	0,3
Tuile																	
pH	4,4	5,4	3,2	5,4	5,1	5,7	5,2	5,7	5,3	5,9	5,4	6,1	6,5	5,5	4,6	5,6	5,4
Conductivité	26	17	61	41	108	121	26	38	9	27	40	16	80	165	24	15	14
MES	2	10	4	3	5	6	<2	6	2	12	11	5	6	35	6	2	3
COT	8,6	8,4	NA	5,3	2,9	2,6	NA	5,4	2,4	12,6	3,9	5,7	9,5	61,3	5,5	5,1	2,5
Zn	567	410	569	588	550	896	448	806	346	1290	430	640	1659	3256	379	748	536
Pb	44	129	74	109	128	79	62	58	43	3,6263	115	74	105	208	99	56	67
Cu	4,7	4,5	2,6	11,3	2,1	3,0	<2	3,1	4,0	6,7	4,1	5,2	6,8	13,5	4,1	6,2	3,0
Cr	2,0	3,4	1,5	1,3	1,4	1,7	1,3	1,6	1,4	5,5	6,5	1,5	2,7	6,3	3,3	4,0	3,3
Ni	2,3	1,0	<1	1,9	2,9	<1	<1	<1	1,8	4,1	2,4	1,4	2,4	3,1	1,1	2,4	NA
Cd	0,2	0,2	0,5	0,4	0,6	0,6	4,0	0,5	0,2	0,9	0,2	0,2	0,6	1,1	0,1	0,2	0,2

TABLE D.2 – Résultats des analyses des eaux de ruissellement des toits en tôle en zinc et en ardoise. Concentrations en MES et COT ($mg.L^{-1}$) et métaux ($\mu g.L^{-1}$)

Tôle en zinc																	
Pluie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
pH	NA	5,8	5,3	6,1	5,8	6,2	5,7	6,5	6,2	6,6	6,3	6,6	6,8	5,7	5,5	6,3	6,3
Conductivité	NA	21	34	86	174	149	38	33	13	33	52	22	53	136	36	24	24
MES	NA	7	23	5	3	4	6	9	2	6	6	2	4	34	6	8	4
COT	NA	3,8		5,3	3,2	1,1	NA	2,7	1,1	4,0	2,4	1,9	2,5	6,8	2,3	1,7	1,3
Zn	NA	1263	4240	7903	4907	4701	3260	3959	2413	4726	2977	3600	4249	8174	3504	4452	4807
Pb	NA	58	30	10	5,8	9,7	4,7	6,6	3,8	5,3	7,6	2,6	3,8	21	6,4	1,9	7,1
Cu	NA	3,4	10,9	4,8	2,0	<2	3,5	<2	2,3	5,9	3,3	2,6	1,7	10,1	3,1	3,4	NA
Cr	NA	1,8	4,6	1,9	1,2	2,1	1,7	10,7	2,0	5,1	5,5	3,0	3,3	3,8	3,2	4,4	3,9
Ni	NA	1,0	1,6	2,9	2,5	<1	<1	2,2	1,3	1,9	2,2	1,1	1,4	2,6	1,3	7,3	NA
Cd	NA	0,8	0,7	0,7	0,5	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3
Ardoise																	
pH	4,9	5,9	4,8	6,0	5,5	5,8	5,5	6,3	6,0	5,5	6,1	6,3	6,7	5,5	4,4	5,8	6,0
Conductivité	30	54	27	86	125	134	41	30	9	24	50	14	48	165	23	14	24
MES	2	20	8	7	3	2	4	4	2	8	4	2	3	9	5	3	6
COT	2,8	4,3	NA	5,5	2,1	1,5	NA	2,1	0,8	6,2	2,3	1,9	2,4	8,9	2,7	1,6	1,8
Zn	1114	7300	1233	2729	1598	1952	1708	1502	858	434	1678	1285	1959	4867	1466	1431	1982
Pb	1,0	50	5,4	5,7	4,1	1,9	5,8	1,8	1,8	137	6,5	2,4	2,8	6,7	4,4	3,7	6,9
Cu	2,9	4,4	2,3	6,6	2,7	8,0	<2	2,3	3,4	5,7	5,0	4,3	4,5	14,1	4,1	4,2	3,0
Cr	2,3	2,9	2,3	2,7	1,8	1,6	1,5	5,0	1,6	5,7	6,2	2,6	2,6	4,5	3,1	3,6	4,4
Ni	4,3	1,0	1,9	16,0	10,0	8,3	3,3	2,7	2,0	1,8	4,8	2,5	5,3	17,3	4,7	3,3	8,6
Cd	0,6	0,2	0,9	1,6	0,9	0,8	0,6	0,5	0,5	0,2	1,0	0,7	1,3	2,8	0,7	0,6	0,6

TABLE D.3 – Concentrations des métaux ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les phases dissoute et particulaire dans les eaux de ruissellement de toitures

Bitume																	
Pluie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Phase dissoute																	
Zn	NA	425	155	346	508	430	151	166	127	348	259	156	381	942	134	111	118
Cd	NA	1,0	0,3	0,3	0,7	0,5	<0,1	<0,1	0,1	0,4	0,4	0,3	0,9	2,6	0,2	0,2	0,2
Cr	NA	<0,5	<0,5	0,0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,2	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,5	0,1	0,2	0,1
Cu	NA	11	4,2	4,1	1,3	2,2	2,2	4,4	3,3	6,1	6,2	4,5	6,6	21,1	3,5	3,5	1,7
Ni	NA	2,6	<1	<1	1,7	<1	<1	<1	0,4	1,3	1,4	0,7	1,5	4,0	0,6	0,7	0,5
Pb	NA	112	20	29	51	45	28	54	28	99	106	59	103	588	44	38	19
Phase particulaire																	
Zn	NA	10	8	7	9	13	9	14	12	12	22	8	22	16	15	10	18
Cd	NA	<0,1	0,6	0,5	0,5	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
Cr	NA	1,5	1,6	1,4	2,0	2,8	1,0	9,7	4,0	4,4	5,5	2,7	2,9	4,3	3,0	3,8	3,0
Cu	NA	<1	2,4	0,7	2,2	3,0	<2	<2	1,4	1,3	1,3	1,3	1,6	1,7	2,0	1,0	1,9
Ni	NA	1,4	1,0	2,6	1,4	<1	<1	3,3	1,2	0,7	1,1	0,7	1,1	1,4	0,8	1,0	1,7
Pb	NA	57	20	12	21	23	9	22	8	20	38	21	46	73	46	10	19
Tuile																	
Pluie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Phase dissoute																	
Zn	560	397	553	584	544	880	437	765	329	1263	405	615	1616	3217	360	732	508
Cd	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	<0,1	0,1	0,2	0,9	0,2	0,2	0,6	1,0	0,1	0,2	0,1
Cr	<0,5	<0,5	<0,5	0,0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,25	0,2	<0,25	<0,25	<0,25	0,4	0,1	0,2	0,1
Cu	2,6	4,5	2,6	2,2	0,7	< 2	<2	3,1	2,5	5,1	2,4	3,6	5,6	11,3	2,6	5,1	1,3
Ni	1,0	<1	<1	1,0	1,3	<1	<1	<1	0,6	3,3	0,7	0,4	1,3	1,8	0,4	1,5	2,2
Pb	23	72	60	84	95	43	44	36	30	1	62	49	47	155	52	42	39
Phase particulaire																	
Zn	7	13	16	4	6	16	12	42	17	27	25	25	43	39	19	16	27
Cd	<0,1	<0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	4,0	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
Cr	1,6	3,4	1,5	1,3	1,5	1,7	1,3	1,6	1,4	5,4	6,5	1,5	2,7	5,6	3,0	3,8	3,2
Cu	2,1	<1	<2	9,1	1,4	3,0	<2	<2	1,6	1,6	1,7	1,5	1,2	1,5	1,5	1,1	1,6
Ni	1,3	<1	<1	0,9	1,6	<1	<1	<1	1,2	0,8	1,7	1,0	1,1	1,3	0,7	0,9	26,6
Pb	21	57	13	25	34	36	18	22	13	2	53	25	41	52	43	14	28

TABLE D.4 – Concentrations des métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les phases dissoute et particulaire dans les eaux de ruissellement de toitures

Tôle en zinc																	
Pluie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Phase dissoute																	
Zn	NA	1242	3668	7799	4877	4625	3162	3817	2370	4660	2895	3570	4176	7781	3401	4262	4622
Cd	NA	0,8	0,2	0,3	0,1	0,2	<0,1	<0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
Cr	NA	<0,5	<0,5	0,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,2	0,6	0,3	0,4	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1
Cu	NA	3,4	<2	2,4	<2	<2	<2	<2	1,0	2,5	1,6	1,6	0,5	3,7	1,2	1,3	0,9
Ni	NA	<1	<2	1,0	1,0	<1	<1	<1	0,4	1,1	0,7	0,4	0,5	1,1	0,4	1,3	0,5
Pb	NA	33	<2	3,5	1,4	1,8	<1	1,0	1,1	1,3	1,4	1,2	0,3	1,6	1,5	0,6	1,8
Phase particulaire																	
Zn	NA	22	572	104	30	76	98	143	43	66	82	30	73	393	103	190	185
Cd	NA	<0,1	0,5	0,3	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
Cr	NA	1,8	4,6	1,8	1,2	2,1	1,7	10,7	2,0	4,5	5,2	2,6	2,9	3,2	3,1	4,3	25,3
Cu	NA	<1	10,9	2,4	2,0	<2	3,5	<2	1,3	3,5	1,7	1,0	1,2	6,5	1,9	2,2	3,0
Ni	NA	<1	1,6	1,9	1,5	<1	<1	2,2	1,0	0,8	1,5	0,6	0,8	1,5	0,9	1,3	28,5
Pb	NA	25	30,4	6,9	4,4	7,8	4,7	5,6	2,7	4,0	6,2	1,4	3,5	17	4,9	6,0	5,3
Ardoise																	
Pluie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Phase dissoute																	
Zn	1102	7095	1179	2687	1583	1920	1670	1455	828	415	1629	1263	1922	4776	1426	1384	1890
Cd	0,6	0,2	0,6	1,2	0,5	0,8	0,4	0,5	0,5	0,2	1,0	0,7	1,3	2,7	0,6	0,6	0,5
Cr	<0,5	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,25	0,2	<0,25	<0,25	<0,2	0,2	0,3	0,1	0,1
Cu	1,6	2,2	<2	5,0	1,1	2,8	<2	2,3	1,6	4,2	3,4	2,6	3,3	10,8	2,6	2,6	1,9
Ni	2,1	<1	1,9	14,8	8,7	8,3	3,3	1,5	0,9	0,9	3,2	1,4	4,2	15,0	3,6	2,4	6,4
Pb	<1	6,3	<2	1,6	1,6	<1	1,6	<1	0,5	93	1,7	1,1	0,3	1,9	1,2	0,9	0,7
Phase particulaire																	
Zn	12	205	54	42	15	32	38	47	30	19	49	22	37	91	40	47	98
Cd	<0,1	<0,1	0,4	0,5	0,4	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
Cr	2,3	2,9	2,3	1,9	1,8	1,6	1,5	5,0	1,6	5,5	6,2	2,6	2,6	3,6	3,1	3,6	2,9
Cu	1,3	2,2	2,3	1,6	1,6	5,2	<2	<2	1,8	1,5	1,6	1,6	1,2	2,1	1,6	1,6	2,5
Ni	2,2	<1	<1	1,2	1,3	<1	<1	1,3	1,1	0,9	1,6	1,1	1,1	1,3	1,1	0,9	2,2
Pb	<1	44	5,4	4,1	2,5	1,9	4,3	1,8	1,3	44	4,8	1,3	2,4	4,8	3,2	2,8	6,2

TABLE D.5 – Concentrations des HAP ($ng.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de toitures

Toiture	Bitume			Tuile		Tôle en zinc			Ardoise	
N° pluie	4	8	17	4	17	3	4	17	4	17
Np	<10	46	23	<10	16	25	<10	<10	<10	14
Ace	<2	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Fl	<10	<10	<2	<10	<2	<10	<10	<2	<10	<2
Ph	<10	<10	<10	<10	<10	19	<10	16	<10	<10
An	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Flu	9	7	5	6	8	23	11	20	4	19
Py	7	3	3	5	4	13	8	11	2	14
B[a]An	2	<2	<2	<2	<2	3	<2	4	<2	2
Chry	6	3	2	4	2	4	6	5	<2	6
B[b]Fl	11	5	4	7	2	4	3	4	3	4
B[k]Fl	3	<2	<2	<2	<2	2	3	2	<2	2
B(a)Py	4	3	2	3	2	4	4	4	<2	4
D(ah)An	<2	<2		<2		<2	<2		<2	
B(g,h,l]Pe	6	5	5	4	4	3	6	4	2	5
I[1,2,3-cd]Py	5	4	2	3	<2	3	5	4	2	4
Somme 15 HAP	53	76	50	32	38	103	46	74	13	74

TABLE D.6 – Concentrations des paramètres globaux ($mg.L^{-1}$) pour MES, et COT) et des métaux ($\mu g.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de chaussée

Date de pluie	15/10/08	13/12/09	18/01/09	Métaux T	15/10/08	13/12/09	18/01/09
pH	7,0	6,8	6,6	Zn	351	66	212
Conductivité	303	263	285	Cd	0,5	0,8	0,1
MES	100	44	51	Cr	5,1	2,0	4,9
COT	24	4,7	9,0	Ni	12	2,2	8,1
				Pb	8,2	18	2,3
Métaux PD				Métaux PP			
Zn	163	49	132	Zn	188	17	80
Cd	0,1	0,5	0,0	Cd	0,4	0,4	0,1
Cr	0,7	0,2	0,3	Cr	4,4	1,8	4,6
Cu	3,4	6,2	12	Cu	14	10	11
Ni	1,7	0,8	1,6	Ni	10	1,4	6,5
Pb	5,5	13	0,8	Pb	2,7	5,2	1,5

T = Totaux, PD= phase dissoute, PP=phase particulaire

TABLE D.7 – Concentrations des HAP ($ng.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement de chaussée

HAP	15/10/2008	12/13/2009	18/01/2009
Np	< 10	<10	<10
Ace	13	<2	10
Fl	19	<10	<10
Ph	158	17	<10
An	0	<10	<10
Flu	388	16	6
Py	279	21	<5
B[a]An	154	9	<5
Chry	180	12	<5
B[b]Fl	180	6	<5
B[k]Fl	146	4	<5
B(a)Py	147	8	<5
D(ah)An	31	<2	<5
B(g,h,l]Pe	98	10	<5
I[1,2,3-cd]Py	130	3	<5
Somme 15 HAP	1 923	106	16

Annexe E

Évolution du débit

Graphiques d'évolution du débit dans le réseau des eaux usées au cours de la journée pour les périodes estivale et hivernale établies en 2008.

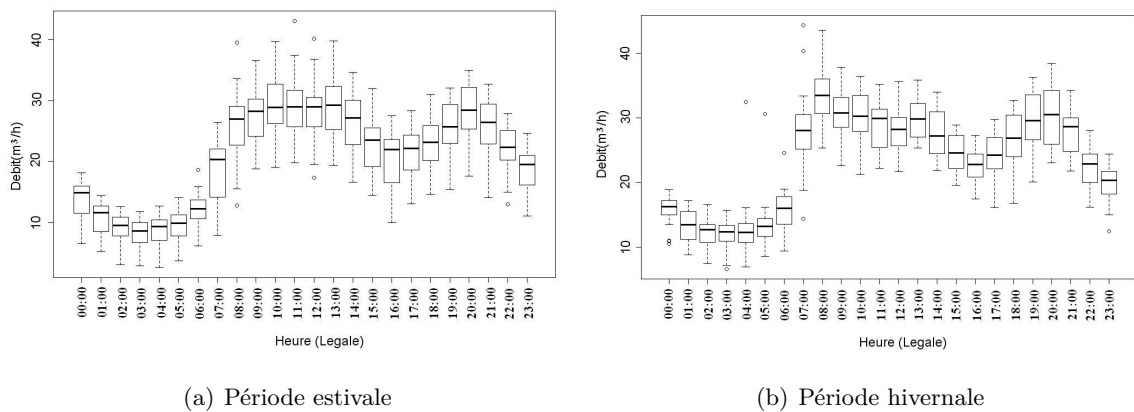


FIGURE E.1 – Évolution du débit au cours de la journée

Annexe F

Grilles d'évaluation SEQ-Eau pour les sédiments

Paramètre	SEQ-eau			EPA-US
	Bleu (Très Bonne)	Verte (Bonne)	Jaune (Passable)	
Cd	0,1	1	5	-
Cr	4,3	43	110	26
Cu	3,1	31	140	16
Pb	3,5	35	120	31
Ni	12	120	460	16
Zn	12	120	460	110
Naphtalène	5	50	7 500	-
Acénaphène	5	50	7 500	-
Fluorène	5	50	7 500	-
Phénanthrène	5	50	7 500	-
Anthracène	5	50	7 500	-
Fluoranthène	5	50	7 500	-
Pyrène	5	50	7 500	-
Benzo(a)anthracène	5	50	7 500	-
Chrysène	5	50	7 500	-
Benzo(b)fluoranthène	5	50	7 500	-
Benzo(k)fluoranthène	5	50	7 500	-
Benzo(a)pyrène	1	10	1 500	-
Dibenzo(ah)anthracène	1	10	1 500	-
Benzo(g,h,i)pérylène	1	10	1 500	-
Indéno (1,2,3c-d) pyrène	1	100	15 000	-

TABLE F.1 – Concentrations maximales en métaux ($mg.kg^{-1}$) et HAP ($\mu g.kg^{-1}$) admissibles dans les sédiments des cours d'eau, selon le Système d'évaluation de la Qualité de l'Eau des cours d'eau et selon EPA-US (cité par [Miguel et al. \(2005\)](#))

Resumé : Depuis une trentaine d'années, les eaux de ruissellement sont considérées comme une source importante de pollution des milieux naturels en raison de leur concentration élevée en micropolluants. Les dépôts atmosphériques, l'érosion des surfaces imperméables (toitures, chaussées, trottoirs et parkings) et le lessivage des dépôts générés principalement par le transport, les chauffages et les industries sont les principales sources identifiées. L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est de caractériser et déterminer des sources de métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et pesticides transportés par les rejets de temps de pluie issus de deux bassins versants séparatifs situés à l'Est de Nantes (bassins du Pin Sec et des Gohards). Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet fédératif de recherche de l'Institut de Recherches en Sciences et Techniques de la Ville (IRSTV). L'étude détaillée des concentrations et des flux de substances polluantes dans les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement de toitures et de chaussées a été effectuée pour estimer l'apport de ces différents compartiments à la pollution transportée par les eaux pluviales s'écoulant aux exutoires des réseaux séparatifs. À partir de ce suivi, cette étude établit et dans certains cas confirme l'origine et les vecteurs principaux de transfert de polluants aux eaux pluviales générées en zones périurbaines peu denses et avec une densité de trafic faible à modérée. Les retombées atmosphériques s'avèrent une source de chrome et cadmium, les toitures et leurs accessoires sont source de zinc et de plomb, les chaussées apportent cuivre, nickel et zinc. En termes de pollution organique, le trafic automobile semble être la principale source de HAP, tandis que les pratiques de désherbage de la municipalité et des particuliers continuent à être la cause principale de présence de pesticides dans les eaux pluviales.

Mots clés : Bassin versant séparatif, eaux de ruissellement, hydrocarbures aromatiques polycycliques, MEB, métaux traces, pesticides, pollution, retombées atmosphériques.

Title Characterization and origin of trace metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides transported by atmospheric deposition and storm water runoff in suburban separative catchments

Abstract : For the last 30 years, storm water runoff has been recognized as one of the major sources of pollution to receiving waters due to the high pollutant concentrations transported. Atmospheric fallout, erosion of impervious surfaces (roofs, streets, pavements, parking lots) and leaching of particles deposited on the soil or impervious surfaces generated by vehicular traffic, residential and collective heating and industries have been recognized as the principal sources of pollution. The objective of this thesis is to characterize and to determine the sources of heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and pesticides transported by runoff from two suburban catchments equipped with separative sewer systems located in the East of Nantes city (Pin Sec and Gohards catchments). This study is carried out in the frame of Institut de Recherche en Sciences et Techniques de la Ville (IRSTV). The complete study of concentrations and flux of pollutants in total atmospheric depositions as well as in roof and street runoff was made in order to assess the contribution of the different compartments to the total pollution transported by runoff at the outlet of separative sewer systems. This pollution monitoring establishes and in some cases confirms the origin and the main pathways of pollutant transfer to the storm water generated into suburban catchments with low population and low vehicular traffic. Total atmospheric deposition is the principal source of cadmium and chromium, roofs and their accessories are a large source of zinc and lead and street runoff provides nickel, copper and zinc. With regard to organic pollution, vehicular traffic has been identified as the main source of PHAs, while the treatment of surfaces with herbicides for the control of growing plants is the main source of pesticides in these catchments.

Keywords : Atmospheric fallout, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, pesticides, pollution, SEM, separative catchment, storm water runoff.

Discipline : Sciences de l'Ingénieur