



**HAL**  
open science

# Contribution des retombées atmosphériques aux flux de polluants issus d'un petit bassin versant urbain: Cas du Pin Sec à Nantes

Stéphane Percot

► **To cite this version:**

Stéphane Percot. Contribution des retombées atmosphériques aux flux de polluants issus d'un petit bassin versant urbain: Cas du Pin Sec à Nantes. Autre. Ecole Centrale de Nantes (ECN), 2012. Français. NNT: . tel-00851955

**HAL Id: tel-00851955**

**<https://theses.hal.science/tel-00851955>**

Submitted on 19 Aug 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'INGENIEUR GÉOSCIENCE ARCHITECTURE

Année 2012

N° B.U. : \_\_\_\_\_

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie Civil

*Présentée et soutenue publiquement par*

**Stéphane PERCOT**

*Le 09 Novembre 2012*

*à l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports  
de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR), Bouguenais*

**CONTRIBUTION DES RETOMBÉES  
ATMOSPHÉRIQUES AUX FLUX DE POLLUANTS  
ISSUS D'UN PETIT BASSIN VERSANT URBAIN -  
CAS DU PIN SEC À NANTES**

Jury

Rapporteurs :	Denis BOULAUD	Docteur d'état, IRSN Le Vesinet
	Régis MOILLERON	Professeur de l'Université Paris-Est Créteil
Examineurs :	Sylvie BARRAUD	Professeur à l'INSA de Lyon
	Denis MARO	HDR, IRSN de Cherbourg
	Jean-Michel ROSANT	Chargé de recherche, Ecole Centrale de Nantes

---

Directeur de thèse : Véronique RUBAN  
Laboratoire : IFSTTAR, Nantes  
Co-directeur : Maurice MILLET  
Laboratoire : Université de Strasbourg

N° E.D. : 498-207

## Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier ma directrice de thèse Mme Véronique Ruban pour son aide précieuse tout au long de cette thèse notamment lors de la rédaction de thèse et articles. Mais également mon co-directeur de thèse M. Maurice Millet pour toute son aide lors des manipulations au sein du Laboratoire des Matériaux des Sciences et Procédés de Catalyse (LMSPC) de Strasbourg, ainsi que pour les nombreuses réparations nécessaires.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse : Mme Sylvie Barraud, M. Denis Boulaud, M. Régis Moilleron, M. Denis Maro, M. Jean-Michel Rosant. Je leur suis reconnaissant pour toutes les remarques pertinentes, leurs regards extérieurs ainsi que pour les discussions constructives lors de la soutenance.

Je remercie tous les participants du projet INOGEV pour les échanges intéressants lors des différentes réunions, notamment M. Denis Maro, M. Philippe Laguionie, M. Pierre Rouspard de l'IRSN de Cherbourg. Egalement les collègues du LMSPC de Strasbourg, Caroline, Jean Jacques et Céline. Merci également aux membres de mon comité de suivi, M. Ghassan Chebbo, M. Yelva Roustan pour leurs contributions scientifiques qui m'ont permis d'aboutir à mes objectifs.

Un grand merci à Lionel Martinet pour son aide et sa disponibilité lors des campagnes de prélèvements, mais aussi pour les bons moments de rigolade dans le camion.

Je remercie également tous les membres des groupes GER 6 et GER 7 de l'IFSTTAR pour leur accueil, leur soutien scientifique, technique ainsi que leur jovialité au quotidien notamment lors des pauses café. Merci particulièrement à Yann Lotram et Jean-Philippe Naulin pour leur aide sur certains logiciels informatiques et leur amitié, Nicolas Hemmerlé à qui je souhaite beaucoup de courage pour la dernière ligne droite, Mariane Audo Neshka (félicitations), Deniz Ilmaz, Laetitia Lettelier, Jean-Marc Brun, Sonja Jankowsky, Alexandra Mosset, Laurent Lebouc, Bernard Flahaut, Jean-Marc Rouaud, Fabrice Rodriguez, Katia Chancibault, Claude Joannis, Eric Gaume, Amelène EL Mufleh, Darren Lumbroso, Iacopo Carnacina, Chi Cong Nguyen, Alice Biczysko, Liliane Jean Soro, Pierre-Emmanuel Peyneau, Béatrice Béchet, Sylvie Levillayer, Dominique Renoux, Dominique Demare, Gilles Dormal et les différents stagiaires.

Je remercie également mes amis de Besançon (Romain, Arnaud, Dédé, Amandine, Cindy, James, Matt, Aurore, Julien, Tomtom, Nico, Jon) ainsi que ceux de Strasbourg (Bertrand, Hélène, Laurent, Cyrille, Seb, Christelle).

Merci à ma famille d'avoir été présente et de m'avoir soutenu tout au long de cette thèse.

Et enfin un grand merci à ma Yumi pour ton soutien et ton aide surtout pendant ces derniers mois stressants.

# Liste des publications

## Articles rang A

- Stéphane Percot, Véronique Ruban, Pierre Roupsard, Denis Maro, Maurice Millet. (2012). "Beryllium-7 as a tracer of metals, pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosol in Nantes, France". (Article soumis à « Atmospheric Environment »).
- Katerine Lamprea, Stéphane Percot, Véronique Ruban, Denis Maro, Pierre Roupsard, Maurice Millet. "Characterization of atmospheric deposition in a small suburban catchment" (2011). Proceedings of the 10<sup>th</sup> Urban Environment Symposium. Alliance for Global Sustainability bookseries, 19, 133-142.
- Stéphane Percot, Véronique Ruban, Pierre Roupsard, Denis Maro, Maurice Millet. (2012). Contribution of dry atmospheric deposition to the metal load in a small urban watershed (Nantes, France). Article soumis à "Water Science and Technology" dans le cadre de la conférence internationale NOVATECH 2013.
- Stéphane Percot, Véronique Ruban, Maurice Millet. (2012). Physico chemical composition of PM<sub>10</sub> in a small urban watershed (Nantes, France). Origin of trace metals and PAHs. Article en cours de rédaction pour "Atmospheric Environment".

## Communications orales

- 4<sup>ème</sup> Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine, " Mise en place d'un dispositif original pour la mesure des retombées atmosphériques. Premiers résultats sur le bassin versant du Pin Sec (Nantes) ", 16-17 Novembre 2010, LEESU, Chessy
- 10<sup>th</sup> Urban Environment Symposium, "Characterization of atmospheric deposition in a small suburban catchment", 9- 11 Juin 2010, Göteborg.

## Communications posters

- European Aerosol Conference, "An original device for the measure of aerosol deposition. Results of a one year survey period on the Pin Sec catchment in Nantes, France", 2-7 Septembre 2012, Grenade
- European Aerosol Conference, "An original device for the measure of aerosol deposition. First result on the Pin Sec catchment in Nantes, France." 4-9 Septembre 2011, Manchester.

## Résumé

Les aérosols sont les principaux vecteurs des polluants dans l'atmosphère, et sont au cœur de nombreuses études en raison des effets qu'ils peuvent avoir sur la santé humaine et l'environnement. Ces aérosols et polluants associés vont par la suite quitter le compartiment atmosphérique soit par dépôt, soit par transformation lors de réactions chimiques. Une fois déposés, les polluants vont contribuer à la pollution des eaux par des processus de lessivage des surfaces. En milieu urbain, la problématique de pollution des eaux de ruissellement et de leur impact sur les milieux aquatiques est étudiée depuis plusieurs décennies. L'objectif de cette thèse est d'améliorer l'estimation de la contribution du dépôt atmosphérique à la pollution globale émise par un petit bassin versant urbain nantais (Pin Sec). A cette fin, une méthode innovante de mesure du dépôt sec atmosphérique est utilisée ; elle prend en compte les différentes surfaces urbaines (tuiles, bitume, enduits de façade etc.) et repose sur l'utilisation d'un traceur naturel des aérosols, le Béryllium 7. Les micropolluants (métaux, pesticides et hydrocarbures aromatiques polycycliques) ont été caractérisés pendant une durée d'un an. Le suivi a montré que ce bassin est faiblement pollué et que les pratiques d'utilisation des pesticides ont fortement diminué. Nous avons également montré la grande influence de la nature des surfaces sur le flux de dépôt sec des polluants. De plus, il s'avère que les flux calculés par cette méthode innovante sont nettement inférieurs à ceux généralement rapportés dans la littérature. La contribution du dépôt sec métallique est en particulier beaucoup plus faible (Zn : 30 %, Cu : 52 %, Pb : 73 % en moyenne annuelle).

# Introduction générale

## Contexte

« Le fait de respirer de l'air pur est considéré comme une condition essentielle de la santé et du bien-être de l'homme. Cependant la pollution de l'air continue de faire peser une menace importante sur le plan sanitaire partout dans le monde. [...] Plus de 2 millions de décès prématurés peuvent chaque année être attribués aux effets de la pollution de l'air extérieur dans les villes et de l'air à l'intérieur des habitations [...] à travers le monde ». Dès l'an 2000, l'OMS ([Organisation mondiale de la Santé, 2000](#)) exprime par cette phrase tout l'enjeu et l'importance de la qualité de l'air, ressource nécessaire à la vie sur Terre. Depuis, de nombreuses recommandations visant à réduire les effets sanitaires de la pollution atmosphérique sont apparues, de vastes programmes comme le CAFE (Clean Air for Europe) ont été lancés pour faire face aux nombreux décès liés à l'exposition aux polluants aériens (près de 300 000 en l'an 2 000 en Europe).

L'atmosphère est contaminée régulièrement par des polluants gazeux, liquides ou solides qui peuvent être soit d'origine naturelle (émissions par la végétation, les volcans, les océans,...), soit d'origine anthropique (émissions d'activités industrielles, trafic automobile, chauffage,...). Les polluants atmosphériques sont d'origines diverses mais on distingue deux familles de polluants : les polluants primaires (oxyde de carbone, oxyde de soufre, oxyde d'azote, hydrocarbures légers, composés organiques volatils, des particules, des métaux) directement issus des sources de pollution et les polluants secondaires (particules secondaires, ozone, dioxyde d'azote,...) issus de la transformation chimique des polluants primaires ou de réactions des gaz entre eux.

Cette pollution atmosphérique a des effets multiples sur l'environnement et sur la santé, que ce soit au niveau de l'effet de serre et du changement climatique, ou des phénomènes d'ozonification, d'acidification, de pollution photochimique et d'eutrophisation. De nombreux phénomènes de pollution historiques ont durablement marqué les esprits comme l'épisode de « smog » londonien de l'hiver 1952, caractérisé par un nuage d'épaisses fumées sulfureuses sur une durée de 5 jours. Provenant principalement des activités industrielles et des chauffages individuels, il a été responsable d'un excès de mortalité de plus de 12 000 personnes ([Bell et Davis, 2001](#)). Depuis cet épisode, de nombreuses législations ont été mises en place : Clean Air Act (1956) au Royaume-Uni, loi du 2 août 1961 en France relative à la lutte contre les pollutions atmosphériques et les odeurs, complétée par la suite notamment par ses décrets d'application. La qualité de l'air est désormais encadrée à trois échelles réglementaires : européenne, nationale et locale, dans le but d'évaluer l'exposition des populations et des environnements à la pollution atmosphérique, mais aussi de faciliter les actions à mener par les autorités compétentes. Actuellement, 2 textes au niveau communautaire encadrent la qualité et la préservation de l'air : la [Directive n° 2008/50/CE \(2008\)](#) et la [Directive n°2004/107/CE \(2004\)](#) dans lesquelles l'accès aux informations pour le public est prévu. Concernant la quantification, un aspect très important est également pris en

compte, "le taux de dépôt des polluants" repris dans la transposition en droit français par le [Décret n° 2010/1250 \(2010\)](#) définissant le niveau de polluant atmosphérique comme étant la "concentration d'un polluant dans l'air ambiant ou la masse de son dépôt sur les surfaces en un temps donné". Cependant, bien que définies, les valeurs seuils et les méthodes de mesure du dépôt atmosphérique ne sont pas explicitées. Pourtant, le dépôt atmosphérique est un vecteur important des polluants dans l'environnement et dans les milieux aquatiques.

La contamination des eaux de ruissellement par l'atmosphère est de plus en plus étudiée, étant donné que ces eaux sont considérées comme l'une des principales causes de dégradation des milieux aquatiques. L'atmosphère n'est pas la seule voie d'introduction des polluants au milieu naturel : le lessivage des surfaces (relargage de matériaux) ou les pollutions ponctuelles (fuite de carburant, usure des pneumatiques, traitement des surfaces) sont aussi responsables de la dégradation de la qualité des eaux de ruissellement.

Les polluants sont apportés lors des dépôts atmosphériques par voie sèche et humide. Toutefois, la connaissance de l'importance relative du dépôt sec sur les différentes surfaces urbaines demande à être affinée. En effet, nous savons depuis quelques années que la nature des surfaces et les conditions météorologiques influencent grandement le dépôt sec atmosphérique. Or les méthodes actuelles ne sont pas représentatives de l'ensemble des surfaces urbaines.

Le présent 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 et consacrée au milieu urbain : micro-climatologie, sols, environnement sonore, télédétection etc. L'Observatoire Nantais des Environnements Urbains (ONEVU, anciennement Secteur Atelier Pluridisciplinaire) est l'un des projets fédératifs de recherche de l'IRSTV, également mis en place en janvier 2006. C'est un observatoire pluridisciplinaire associant plusieurs partenaires scientifiques : le Département Géotechnique, Eau et Risques (Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux), le Laboratoire de Recherche en hydrodynamique, Energétique et Environnement atmosphérique (Ecole Centrale de Nantes), le Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire), le Service Géologique Régional Pays de Loire (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), le Laboratoire de Planétologie et de Géodynamique (Université de Nantes), Air Pays de la Loire, et bénéficiant de l'appui de Nantes Métropole. L'ONEVU a comme objectifs d'étudier les interactions entre le milieu urbain et son environnement. Les actions d'observation portent sur les flux d'eau, de polluants et d'énergie, et la télédétection à l'échelle de bassins versants et quartiers urbains afin d'aider les gestionnaires des villes à développer des politiques durables d'aménagement. Les données obtenues permettent de valider des modèles intégrant les différents compartiments du milieu urbain : atmosphère, surfaces, sols. Par ailleurs, la mise en place de bases de données constitue l'un des points clé de l'ONEVU. Sur le plan local, l'ONEVU constitue la composante « Environnement Urbain » de l'OSUNA, Observatoire des Sciences de l'Univers Nantes Atlantique (INSU-CNRS – Université de Nantes). Sur le plan national, l'ONEVU fait partie depuis janvier 2011 du SOERE (Système d'Observation et d'Expérimentation sur le long terme pour la Recherche en Environnement) URBIS qui regroupe l'ONEVU, l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (Lyon) et l'Observatoire des Polluants Urbains (Paris).

Plus précisément, les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent au sein du projet ANR INOGEV (Innovations pour une Gestion durable de l'Eau en Ville) et ont comme objectifs d'évaluer la contribution des retombées atmosphériques aux flux de polluants issus

d'un bassin versant urbain (bassin du Pin Sec à Nantes) et d'estimer les flux de polluants transportés par les eaux urbaines à l'échelle annuelle. Cette thèse vise en particulier à améliorer les connaissances sur les flux de dépôt sec des polluants. On a vu en effet que le « taux de dépôt des polluants » est un aspect très important pris en compte par le [Décret n° 2010/1250 \(2010\)](#). Les polluants étudiés dans cette thèse sont des polluants identifiés comme toxiques et fréquemment rencontrés en milieu urbain : les éléments traces métalliques (ETM), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les pesticides.

Afin de répondre à ces problématiques ce mémoire est organisé en 4 chapitres.

## Plan du mémoire

Le premier chapitre dresse un état de l'art de la pollution atmosphérique et des eaux urbaines. L'aspect réglementaire de la pollution atmosphérique y est présenté, une large définition est faite des aérosols, vecteurs principaux des polluants. Les différents types d'aérosols présents dans l'atmosphère, leurs compositions chimiques ainsi que leurs aspects physiques y sont précisés. Enfin, l'évacuation des polluants du compartiment atmosphérique par voies sèche et humide y est présentée.

Un rappel réglementaire de la pollution des eaux pluviales est apporté mais de manière synthétique étant donné que cette partie a été largement traitée lors des études précédentes par [Lamprea \(2009\)](#) et [Zgheib \(2009\)](#). Enfin les polluants étudiés lors de cette thèse sont présentés, à savoir les métaux, les HAP et les pesticides. Pour chacun de ces polluants la teneur dans l'atmosphère et dans l'eau y est présentée par des comparatifs avec les données de la littérature. Leurs comportements dans l'atmosphère et dans l'eau sont décrits, et enfin des éléments sur leur toxicité sont donnés. Une comparaison bibliographique systématique des flux de retombées atmosphériques pour chaque polluant y est faite montrant les grandes variabilités inter sites.

Le chapitre 2 présente la mise en place d'une méthode innovante de mesure du dépôt sec atmosphérique. Le site d'étude, un bassin versant de la région nantaise (Pin Sec) y est décrit du point de vue climatique, hydrologique et urbain. L'instrumentation pour la mesure des teneurs des polluants atmosphériques et de leurs dépôts, ainsi que l'instrumentation à l'exutoire pour la mesure des polluants dans le réseau d'eaux pluviales y sont présentées. Toute la procédure de traitement et d'analyse des échantillons permettant de garantir une bonne conservation des échantillons est détaillée. Un accent particulier est porté sur la mise au point analytique réalisée sur les composés organiques.

Le chapitre 3 détaille l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail. Il est composé de 4 grandes parties. La première présente la validation de l'utilisation d'un radioélément naturellement présent dans l'air, le Béryllium 7, comme traceur des aérosols, validant ainsi la méthode de mesure du dépôt sec atmosphérique. La deuxième partie traite de la caractérisation et des variations saisonnières des dépôts secs atmosphériques. La troisième partie expose la caractérisation et les variations saisonnières des dépôts humides. Enfin, la quatrième partie traite de la caractérisation des polluants à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales.

Le chapitre 4 dresse un bilan de la contribution des retombées atmosphériques à la pollution à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec ; il s'intéresse aussi à l'origine des polluants. Ce chapitre est constitué de 2 parties. La première fait un bilan global de pollution, en insistant sur l'aspect dépôt atmosphérique et en montrant la part des dépôts sec et humide. Le bilan global de pollution

sur le bassin versant y est ensuite présenté. Enfin, la deuxième partie traite de l'origine des polluants véhiculés sur le bassin versant.

Ce mémoire se conclut par une synthèse des résultats et des perspectives de recherche.

# Table des matières

<b>1 États des connaissances et définitions</b>	<b>21</b>
1.1 Le compartiment atmosphérique . . . . .	21
1.1.1 Aspect réglementaire . . . . .	21
1.1.2 La pollution particulaire et les aérosols . . . . .	22
1.1.2.1 Les aérosols naturels . . . . .	23
1.1.2.2 Les aérosols anthropiques ou de pollutions . . . . .	23
1.1.2.3 L'aérosol radioactif . . . . .	25
1.1.2.4 Distribution en taille des aérosols . . . . .	25
1.1.2.5 Dépôt des particules . . . . .	28
1.1.2.6 Composition chimique des aérosols . . . . .	29
1.1.2.7 La mesure du dépôt sec . . . . .	30
1.1.3 Le dépôt humide et les aérosols en phase aqueuse . . . . .	31
1.1.3.1 Le passage en phase aqueuse . . . . .	31
1.1.3.2 Le dépôt humide . . . . .	32
1.1.3.3 La mesure du dépôt humide . . . . .	32
1.1.4 Observations au MEB des particules atmosphériques . . . . .	32
1.2 Rappels synthétiques sur les eaux pluviales . . . . .	33
1.2.1 Réglementation . . . . .	34
1.2.2 Qualité des eaux pluviales . . . . .	36
1.2.3 Observations MEB des particules dans le réseau d'eaux pluviales . . . . .	38
1.3 Polluants étudiés . . . . .	39
1.3.1 Les éléments traces métalliques . . . . .	39
1.3.1.1 Les sources d'émissions . . . . .	39
1.3.1.2 Les éléments traces dans l'atmosphère . . . . .	42
1.3.1.3 Le dépôt atmosphérique des éléments traces métalliques . . . . .	42

1.3.1.4	Les éléments traces dans les réseaux d'eaux pluviales . . . . .	44
1.3.1.5	Toxicité des métaux lourds . . . . .	45
1.3.1.6	Outils d'identification . . . . .	45
1.3.2	Pesticides . . . . .	46
1.3.2.1	Les sources d'émissions des pesticides . . . . .	47
1.3.2.2	Les pesticides dans l'atmosphère . . . . .	48
1.3.2.3	L'élimination de l'atmosphère des pesticides : le dépôt sec/ le dépôt humide . . . . .	51
1.3.2.4	Les pesticides dans les eaux pluviales . . . . .	53
1.3.3	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) . . . . .	53
1.3.3.1	Les sources d'émissions des HAP . . . . .	53
1.3.3.2	Les HAP dans l'atmosphère . . . . .	54
1.3.3.3	Elimination des HAP du compartiment atmosphérique . . . . .	56
1.3.3.4	Les HAP dans le réseau d'eaux pluviales . . . . .	57
1.3.3.5	La toxicité . . . . .	58
1.3.3.6	Outils d'identification des origines des HAP . . . . .	58
1.4	Conclusion du chapitre 1 . . . . .	60
<b>2</b>	<b>Matériel et Méthodes</b>	<b>61</b>
2.1	Le bassin versant du Pin Sec . . . . .	61
2.1.1	Contexte climatique . . . . .	61
2.1.2	Contexte hydrologique . . . . .	62
2.1.3	Contexte urbain . . . . .	63
2.2	Instrumentation des sites . . . . .	64
2.2.1	Mesure des retombées atmosphériques . . . . .	64
2.2.1.1	Concentration dans la fraction particulaire des aérosols (PM <sub>10</sub> ) .	64
2.2.1.2	Mesure du dépôt sec . . . . .	65
2.2.1.3	Granulométrie des aérosols . . . . .	66
2.2.1.4	Mesure des retombées humides . . . . .	67
2.2.1.5	Pluviométrie . . . . .	67
2.2.2	Instrumentation à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . . .	68
2.2.2.1	Mesures de débit et prélèvements . . . . .	68
2.3	Traitement des échantillons . . . . .	70

2.3.1	Traitement des échantillons d'air . . . . .	70
2.3.2	Traitement des échantillons d'eau. . . . .	71
2.4	Mise au point analytique . . . . .	71
2.4.1	Extraction des échantillons d'air . . . . .	71
2.4.1.1	Extraction et concentration pour analyses des composés organiques (HAP et Pesticides) . . . . .	72
2.4.1.2	Extraction du glyphosate, de l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) et du glufosinate . . . . .	73
2.4.1.3	Extraction des éléments traces métalliques (ETM) . . . . .	74
2.4.2	Extraction des échantillons d'eau . . . . .	74
2.4.2.1	Extraction des Pesticides . . . . .	74
2.4.2.2	Extraction des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) . . . . .	79
2.4.3	Extraction des éléments traces métalliques . . . . .	82
2.4.4	Extraction du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate . . . . .	82
2.5	Analyse . . . . .	83
2.5.1	Mesure des paramètres globaux . . . . .	83
2.5.2	Analyse du Béryllium $7(^7\text{Be})$ . . . . .	84
2.5.3	Analyse des ETM . . . . .	85
2.5.4	Analyse du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate . . . . .	85
2.5.5	Analyse des HAP . . . . .	85
2.5.6	Analyse des pesticides . . . . .	87
2.6	Calcul des flux mensuels de polluants . . . . .	87
2.6.1	Les flux de retombées sèches . . . . .	87
2.6.2	Les flux de retombées humides . . . . .	88
2.6.3	Les flux à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . . .	88
2.7	Calculs des paramètres granulométriques des aérosols . . . . .	89
2.8	Incertitudes . . . . .	89
2.8.1	Incertitudes liées à la collecte des échantillons . . . . .	89
2.8.2	Incertitudes liées à la mesure analytique des échantillons . . . . .	91
2.9	Conclusion chapitre 2 . . . . .	92

<b>3 Flux de retombée atmosphérique et à l'exutoire</b>	<b>93</b>
3.1 Validation de l'utilisation du $^7\text{Be}$ comme traceur des aérosols . . . . .	93
3.1.1 Campagnes d'acquisition des données . . . . .	94
3.1.2 Distribution aérodynamique . . . . .	95
3.1.2.1 $^7\text{Be}$ . . . . .	95
3.1.2.2 Les éléments traces métalliques (ETM) . . . . .	98
3.1.2.3 Les HAP . . . . .	101
3.1.2.4 Conclusion sur les granulométries des polluants . . . . .	103
3.1.3 Validation inter-sites . . . . .	103
3.1.3.1 Comparaison des températures . . . . .	103
3.1.3.2 Comparaison des humidités relatives . . . . .	104
3.1.3.3 Comparaison des pressions atmosphériques . . . . .	105
3.1.3.4 Comparatif des vents . . . . .	106
3.1.3.5 Conclusion sur les paramètres micrométéorologiques des deux sites	107
3.1.4 Vitesses de dépôt . . . . .	108
3.1.5 Conclusion sur l'utilisation du $^7\text{Be}$ pour tracer les particules atmosphériques	109
3.2 Caractérisation et variation saisonnière des dépôts secs atmosphériques . . . . .	110
3.2.1 Campagnes d'acquisition des données . . . . .	110
3.2.2 Qualité globale de l'air . . . . .	113
3.2.2.1 Situation géographique des points de mesure . . . . .	114
3.2.2.2 Évolution des $\text{PM}_{10}$ . . . . .	115
3.2.2.3 Évolution des teneurs en oxydes d'azote . . . . .	116
3.2.2.4 Évolution des teneurs en ozone . . . . .	117
3.2.2.5 Évolution du monoxyde de carbone . . . . .	117
3.2.2.6 Evolution du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) . . . . .	118
3.2.2.7 Conclusion sur la qualité globale de l'air sur le bassin versant du Pin Sec . . . . .	119
3.2.3 Les éléments traces métalliques dans les $\text{PM}_{10}$ . . . . .	119
3.2.4 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides dans les $\text{PM}_{10}$	123
3.2.5 Calcul des flux de dépôt sec atmosphérique . . . . .	125
3.2.5.1 Les flux mensuels de dépôt sec des métaux . . . . .	125
3.2.5.2 Les flux mensuels de dépôt sec des hydrocarbures aromatiques polycycliques . . . . .	129

3.2.6	Conclusion sur les polluants dans les retombées atmosphériques sèches . . .	133
3.3	Caractérisation et variation saisonnière des dépôts humides atmosphériques . . .	133
3.3.1	Caractéristiques pluviométriques des campagnes . . . . .	133
3.3.2	Campagne d'acquisition des données . . . . .	135
3.3.3	Qualité des eaux de pluie . . . . .	136
3.3.3.1	Les paramètres globaux . . . . .	136
3.3.3.2	Éléments traces métalliques . . . . .	137
3.3.3.3	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques . . . . .	138
3.3.4	Calcul des flux humides de dépôt atmosphérique . . . . .	140
3.3.4.1	Flux de métaux dans les retombées humides . . . . .	140
3.3.4.2	Flux de HAP dans les retombées humides . . . . .	142
3.3.5	Conclusion sur les polluants dans les retombées atmosphériques humides .	143
3.4	Caractérisation des polluants à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . . .	144
3.4.1	Analyse hydrologique du bassin versant . . . . .	144
3.4.2	Qualité des eaux à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . . .	145
3.4.2.1	Caractéristiques des événements pluvieux . . . . .	145
3.4.2.2	Paramètres globaux . . . . .	146
3.4.2.3	Concentration en ETM dans les réseaux d'eaux pluviales . . . .	147
3.4.2.4	Concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le réseau d'eaux pluviales . . . . .	150
3.4.2.5	Concentration en pesticides dans le réseau d'eaux pluviales . . .	152
3.4.3	Les flux de substances polluantes par surface active à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . . .	153
3.4.3.1	Les flux mensuels d'ETM à l'exutoire . . . . .	153
3.4.3.2	Les flux mensuels de HAP à l'exutoire . . . . .	154
3.4.4	Conclusion sur les polluants à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . .	155
3.5	Conclusion du chapitre 3 . . . . .	156
<b>4</b>	<b>Origine et bilan des polluants</b>	<b>159</b>
4.1	Bilan de pollution . . . . .	159
4.1.1	Comparaison des flux atmosphériques sec et humide de métaux . . . . .	159
4.1.2	Bilan de masse des métaux sur le bassin versant du Pin Sec . . . . .	163
4.1.2.1	Masse de métaux apportée par le dépôt sec atmosphérique . . .	164
4.1.2.2	Masse de métaux apportée par dépôt atmosphérique humide . .	165

4.1.2.3	Masse totale d'ETM apportée par le dépôt atmosphérique . . .	166
4.1.2.4	Masse totale d'ETM à l'exutoire du bassin versant . . . . .	167
4.1.3	Contribution des retombées atmosphériques de métaux à la pollution à l'exutoire du bassin versant . . . . .	168
4.1.4	Conclusion du bilan de pollution . . . . .	172
4.2	Origine des polluants . . . . .	172
4.2.1	Dans l'atmosphère (PM <sub>10</sub> ) . . . . .	172
4.2.1.1	Utilisation de rapports entre métaux . . . . .	172
4.2.1.2	Utilisation des rapports entre HAP . . . . .	175
4.2.1.3	Observations au microscope électronique à balayage . . . . .	176
4.2.2	Origine des métaux dans les eaux de pluie . . . . .	183
4.2.3	Origine des métaux dans les eaux pluviales . . . . .	183
4.2.4	Conclusion sur l'origine des polluants . . . . .	185
4.3	Conclusion chapitre 4 . . . . .	185
<b>Bibliographie</b>		<b>193</b>
<b>Annexes</b>		<b>i</b>
<b>A Dosage des HAP</b>		<b>iii</b>
<b>B Dosage des pesticides</b>		<b>xi</b>
<b>C Étalonnage des préleveurs à l'exutoire</b>		<b>xvii</b>
<b>D Contrôle qualité interne des ETM dosés par ICP MS</b>		<b>xix</b>
<b>E Données du Partisol 2000 FRM</b>		<b>xxi</b>
<b>F Flux de dépôt sec par surface</b>		<b>xxiii</b>
<b>G Masses déposées par voie sèche</b>		<b>xxxi</b>

# Liste des figures

1.1	L'aerosol atmospherique d'après <a href="#">Renoux et Boulaud (1998)</a> . . . . .	24
1.2	Caractéristiques physiques des aérosols . . . . .	26
1.3	Distribution des aérosols en milieu urbain . . . . .	27
1.4	Influence de la granulométrie des particules atmosphériques sur les vitesses de dépôt	28
1.5	Pourcentages massiques des différents constituants des PM <sub>10</sub> déterminés pour différentes villes européennes (( <a href="#">Putaud et al., 2004</a> )) . . . . .	30
1.6	Exemples de particules atmosphériques ( <a href="#">Lamprea, 2009</a> ) . . . . .	33
1.7	Observations MEB de particules à l'exutoire du réseau d'eau pluviale ( <a href="#">Lamprea, 2009</a> ) . . . . .	38
1.8	Rapports élémentaires utilisés pour tracer l'origine des ETM (d'après ( <a href="#">Lamaison, 2006</a> )) . . . . .	46
2.1	Vue aérienne du Bassin versant du Pin Sec . . . . .	62
2.2	Partisols pour la mesure des ETM (à gauche) et des polluants organiques (à droite)	65
2.3	Expérimentations <i>in situ</i> longue durée . . . . .	66
2.4	Mesure de la granulométrie des aérosols . . . . .	67
2.5	Pluviomètre découvrant pour la mesure de la retombée humide . . . . .	68
2.6	Pluviomètre à augets . . . . .	69
2.7	Exemple d'une courbe hauteur débit (Septembre 2010) . . . . .	69
2.8	Instrumentation à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . . .	70
2.9	Protocole d'acheminement des échantillons d'eau . . . . .	72
2.10	Accelerated solvent extractor Dionex 300® . . . . .	73
2.11	Exemple de réaction de dérivation par le MTBSTFA . . . . .	77
2.12	Passeur automatique SPE . . . . .	81
2.13	Réaction de dérivation du glyphosate, de l'AMPA, et du glufosinate par le FMOC d'après ( <a href="#">Ibáñez et al., 2005</a> ) . . . . .	85
2.14	Chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur fluorimétrique	86

3.1	Position du site de l'IFSTTAR par rapport au bassin versant du Pin Sec . . . . .	94
3.2	Distribution granulométrique différentielle du <sup>7</sup> Be . . . . .	96
3.3	Paramètres granulométriques : droite de Henry du <sup>7</sup> Be . . . . .	96
3.4	Évolution annuelle du <sup>7</sup> Be en fonction des paramètres météorologiques . . . . .	97
3.5	Spectres granulométriques des ETM . . . . .	98
3.6	Spectres granulométriques des HAP . . . . .	101
3.7	Températures sur le site du Pin Sec et de l'IFSTTAR . . . . .	104
3.8	Humidités relatives sur le site du Pin Sec et de l'IFSTTAR . . . . .	105
3.9	Pressions (hPa) sur le site du Pin Sec et de l'IFSTTAR . . . . .	106
3.10	Distribution des directions et vitesses de vents sur le bassin versant du Pin Sec du 09/09/10 au 16/08/11 . . . . .	107
3.11	Distribution des directions et vitesses de vents sur le site de l'IFSTTAR du 09/09/10 au 16/08/11 . . . . .	107
3.12	Vitesses de dépôt mensuelles et moyennes annuelles sur différents substrats ur- bains (Roupsard) . . . . .	108
3.13	Distribution des directions et vitesses de vents sur le site du Pin Sec par saisons du 09/09/10 au 16/08/11 . . . . .	111
3.14	Températures moyennes relevées sur le site du Pin Sec . . . . .	112
3.15	Pressions atmosphériques sur le site du Pin Sec . . . . .	113
3.16	Localistaion des sites de surveillance de l'air par Air Pays de la Loire . . . . .	115
3.17	Evolution annuelle des teneurs en PM <sub>10</sub> . . . . .	115
3.18	Episode de pollution par les particules fines de mars 2011 (source Prev'air) . . .	116
3.19	Evolution des oxydes d'azote sur la ville de Nantes. a et b variation annuelle , c et d variation journalière . . . . .	117
3.20	Évolution annuelle des teneurs en ozone sur la région nantaise . . . . .	118
3.21	Évolution annuelle des teneurs en monoxyde de carbone sur la région nantaise . .	118
3.22	Évolution mensuelle des concentrations en ETM dans les PM <sub>10</sub> . . . . .	119
3.23	Concentrations en métaux dans les PM <sub>10</sub> . . . . .	120
3.24	Analyse en composantes principales des teneurs en métaux dans les PM <sub>10</sub> . . . .	121
3.25	Répartition des métaux dans les PM <sub>10</sub> en fonction des semaines humides et sèches	122
3.26	Concentration et répartition des HAP dans la phase particulaire et gazeuse des aérosols . . . . .	124
3.27	Flux moyens mensuels de dépôt sec de trois métaux en fonction des différentes surfaces . . . . .	127
3.28	Roses des vents mensuels sur le bassin versant du Pin Sec . . . . .	129

3.29	Flux moyens mensuels de dépôt sec de trois HAP en fonction de différentes surfaces	132
3.30	Comparatif des cumuls mensuels de précipitations entre le suivi sur le Pin Sec de septembre 2010 à août 2011 et les données de météo France de 1970 à 2000 . . .	134
3.31	Intensités maximales au pas de temps de 2 minutes des pluies de septembre 2010 à août 2011 . . . . .	134
3.32	Variations mensuelles des concentrations en métaux dans les retombées humides entre septembre 2010 et août 2011 . . . . .	137
3.33	Variations mensuelles des flux de métaux dans les retombées humides sur l'année 2010-2011 . . . . .	141
3.34	Flux des HAP dans les retombées humides . . . . .	143
3.35	Coefficients d'écoulement sur le bassin versant du Pin Sec de septembre 2010 à août 2011 . . . . .	144
3.36	Rapport des hauteurs d'eau précipitée en fonction des hauteurs d'eau ruissellée sur le bassin versant du Pin Sec de septembre 2010 à août 2011 . . . . .	145
3.37	Concentrations en métaux à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . . .	148
3.38	Analyse en composantes principales des éléments traces métalliques dans les eaux pluviales . . . . .	149
3.39	Évolution mensuelle des flux de zinc, cuivre et plomb à l'exutoire du Pin Sec . .	154
3.40	Flux mensuels de HAP à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec . . . . .	155
4.1	Comparaison des flux mensuels sec et humide : en gris le dépôt sec ; en noir le dépôt humide . . . . .	161
4.2	Évolution mensuelle de la contribution moyenne du dépôt sec au dépôt total de 4 ETM (Zn, Cu, Ni, Pb) . . . . .	162
4.3	Évolution mensuelle de la masse de dépôt sec de 3 ETM (Zn, Cu, Pb) . . . . .	165
4.4	Évolution mensuelle de la masse de dépôt humide de 4 ETM (Zn, Cu, Pb, Ni) . .	166
4.5	Évolution mensuelle de la masse transitée de 3 ETM (Zn, Cu, Pb) à l'exutoire .	167
4.6	Contribution mensuelle des retombées atmosphériques à la pollution en ETM dans le réseau d'eaux pluviales . . . . .	170
4.7	Contributions annuelles des retombées atmosphériques totales et des eaux de ruissellement à la pollution des eaux pluviales . . . . .	171
4.8	Double ratio $Na/Pb=f(K/Fe)$ . . . . .	175
4.9	Identification des sources de HAP dans les $PM_{10}$ par identification directe . . . .	176
4.10	Débris de nature biologique . . . . .	177
4.11	Pollens et bactéries . . . . .	178
4.12	Composition d'une particule biologique . . . . .	178

4.13	Particules minérales . . . . .	179
4.14	Composition d'une particule minérale . . . . .	179
4.15	Particules sphériques . . . . .	180
4.16	Composition d'une particule sphérique . . . . .	181
4.17	Cartographie au MEB et distribution en Zn, Cu et Sr sur une zone avec des particules sphériques . . . . .	181
4.18	Agglomérats et particules non identifiées . . . . .	182
4.19	Facteurs d'enrichissement mensuels à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec . .	184
A.1	Structure des HAP recherchés . . . . .	iv
A.2	Chromatogramme des HAP du mélange 1 . . . . .	v
A.3	Droites d'étalonnage des HAP obtenues sur matrice SPE . . . . .	ix
B.1	Droites d'étalonnages du glyphosate, de l'AMPA et du gluphosinate dans l'eau .	xv
C.1	Étalonnage du préleveur "SIGMA" . . . . .	xviii

# Liste des tableaux

1.1	Normes de qualité environnementale (NQE) pour les eaux de surfaces intérieures (en $\mu\text{g L}^{-1}$ ) ( <a href="#">Directive n°2008/105/CE, 2008</a> ) . . . . .	35
1.2	Concentrations en polluants à l'exutoire des réseaux d'eaux pluviales séparatifs ( <a href="#">Lamprea, 2009</a> ). . . . .	38
1.3	Évolution des émissions de métaux lourds dans l'air en France métropolitaine de 1990 à 2010 ( <a href="#">CITEPA, 2011</a> ) . . . . .	40
1.4	Exemples bibliographiques des teneurs en masse dans la fraction $\text{PM}_{10}$ d'éléments traces métalliques en $\text{ng m}^{-3}$ . . . . .	42
1.5	Contribution de la fraction sèche en (%) au dépôt total des éléments métalliques	43
1.6	Concentration des éléments traces métalliques dans les eaux météoriques . . . . .	43
1.7	Comparatif des flux atmosphériques de dépôt sec et de dépôt humide . . . . .	44
1.8	Concentration des éléments traces métalliques dans les eaux pluviales . . . . .	44
1.9	Caractères d'essentialité et de toxicité de quelques éléments traces. FC : faible concentration d'après ( <a href="#">Lamprea, 2009</a> ) . . . . .	45
1.10	Propriétés physico-chimique des pesticides INOGEV et leur distribution gaz/particules dans l'atmosphère . . . . .	50
1.11	Concentrations de produits phytosanitaires dans les retombées atmosphériques .	52
1.12	Flux de pesticides dans les retombées atmosphériques totales en $\mu\text{g ha actif}^{-1}$ . .	52
1.13	Ordre de grandeur des pesticides à l'exutoire des réseaux d'eaux pluviales en $\mu\text{g L}^{-1}$	53
1.14	Concentration des HAP dans l'atmosphère ( $\text{ng m}^{-3}$ ) (( <a href="#">Delhomme, 2008</a> )) . . . . .	54
1.15	Concentrations des HAP dans les eaux météoritiques en $\text{ng L}^{-1}$ . . . . .	56
1.16	Flux de retombées atmosphériques totales en HAP en zones urbanisées ( <a href="#">Gasperi, 2006</a> ) . . . . .	57
1.17	Ordre de grandeur des concentrations des HAP dans le réseau d'eaux pluviales (( <a href="#">Bressy, 2010</a> )) . . . . .	57
1.18	Propriétés physico-chimiques des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ( <a href="#">Lamprea, 2009</a> ) . . . . .	58
1.19	HAP caractéristiques permettant une identification directe ( <a href="#">Gasperi, 2006</a> ) . . .	59

1.20	Rapports indicateurs des sources de HAP (Poulain, 2005) . . . . .	59
2.1	Répartition des surfaces sur le Bassin du Pin Sec . . . . .	63
2.2	Paramètres d'analyse des HAP dosés dans l'air . . . . .	74
2.3	Paramètres d'analyse des pesticides dosés dans l'air . . . . .	75
2.4	Récapitulatif du protocole de dosage des pesticides (glyphosate, AMPA et glufosinate) en HPLC Fluo . . . . .	76
2.5	Paramètres d'analyses des pesticides dosés dans l'eau . . . . .	78
2.6	Récapitulatif des étapes d'extraction des HAP en phase solide . . . . .	81
2.7	Paramètres d'analyses des HAP dans l'eau . . . . .	82
2.8	Paramètres d'analyse du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate dans les eaux .	83
2.9	Ensemble des surfaces du bassin versant du Pin Sec prises en compte pour le calcul des flux apportés par le dépôt sec . . . . .	87
3.1	Récapitulatif des données météorologiques et des polluants recherchés ("✓" indique les composés détectés) . . . . .	95
3.2	Répartition granulométrique des éléments traces métalliques . . . . .	100
3.3	Répartition granulométrique des HAP . . . . .	102
3.4	Paramètres d'échantillonnage des aérosols sur le Pin Sec . . . . .	110
3.5	Corrélations des métaux avec différents paramètres . . . . .	121
3.6	Valeurs-P obtenues par le test de Wilcoxon . . . . .	123
3.7	Concentrations moyennes en métaux dans les PM <sub>10</sub> (ng m <sup>-3</sup> ) . . . . .	125
3.8	Vitesses de dépôt moyennes (m s <sup>-1</sup> ) . . . . .	126
3.9	Flux de dépôt sec atmosphérique calculés toutes surfaces confondues (μg m <sup>-2</sup> mois <sup>-1</sup> )	128
3.10	Comparatif des flux obtenus avec ceux de la littérature . . . . .	128
3.11	Concentrations mensuelles particulières des HAP en ng m <sup>-3</sup> . . . . .	130
3.12	Flux mensuels de dépôt sec atmosphérique des HAP (μg m <sup>-2</sup> mois <sup>-1</sup> ) . . . . .	131
3.13	Comparatif des flux secs atmosphériques des HAP avec les données de la littérature	131
3.14	Composés suivis dans les retombées humides . . . . .	135
3.15	Valeurs des paramètres globaux sur les échantillons moyens de retombées humides	136
3.16	Concentrations en ETM dans les retombées humide (μg L <sup>-1</sup> ) . . . . .	138
3.17	Corrélations des métaux dans les retombées humides . . . . .	138
3.18	Teneurs en HAP dans les retombées humides (ng L <sup>-1</sup> ) . . . . .	139
3.19	Comparaison des concentrations obtenues lors de notre suivi et des teneurs obtenues lors de 4 événements pluvieux INOGEV (retombées totales) (ng L <sup>-1</sup> ) . . . .	140

3.20	Comparatif bibliographique des flux annuels de retombée humide atmosphérique en $\text{mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ . . . . .	142
3.21	Récapitulatif des événements pluvieux et des analyses menées à l'exutoire du bassin versant. PG : paramètres globaux ; ✓ : Analyse réalisée ; _ : Analyse non réalisée . . . . .	146
3.22	Paramètres globaux mensuels mesurés à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales . . . . .	146
3.23	Comparaisons des concentrations extrêmes mesurées dans les eaux pluviales à l'exutoire du Pin Sec avec les données de la littérature . . . . .	148
3.24	Corrélations des ETM dans les eaux pluviales avec différents paramètres . . . . .	150
3.25	Comparatif des concentrations en HAP obtenues lors de notre suivi avec celles obtenues sur le Pin Sec par <a href="#">Lamprea (2009)</a> et à Noisy le Grand par <a href="#">Zgheib (2009)</a> ( $\text{ng L}^{-1}$ ) . . . . .	150
3.26	Comparatif teneurs moyennes en HAP à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales au Pin Sec lors de notre étude, lors des campagnes INOGEV et lors de l'étude de <a href="#">Lamprea (2009)</a> . . . . .	151
3.27	Concentration en pesticides à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) . . . . .	152
3.28	Concentrations en glyphosate, AMPA et glufosinate à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) . . . . .	152
3.29	Flux d'ETM par surface active à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales en $\mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ . . . . .	153
3.30	Comparaison des flux d'ETM annuels ( $\text{mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ ) obtenus à ceux de la littérature. Les données de Sucy en Brie sont exprimées en ( $\text{mg m}^{-2}$ ) . . . . .	154
4.1	Part de dépôt sec atmosphérique des ETM comparée à la littérature . . . . .	162
4.2	Ensemble des surfaces du bassin versant du Pin Sec prises en compte pour le calcul des masses apportées par le dépôt sec . . . . .	164
4.3	Masses totales d'ETM apportées par le dépôt atmosphérique par mois . . . . .	167
4.4	Récapitulatif des masses d'ETM transportées à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec . . . . .	168
4.5	Ratios caractéristiques mensuels de métaux dans les $\text{PM}_{10}$ . . . . .	173
4.6	Ratios caractéristiques des sources de HAP . . . . .	176
4.7	Ratios mensuels caractéristiques dans les retombées humides . . . . .	183
A.1	Paramètre d'analyse des HAP en HPLC Fluo . . . . .	v
A.2	Rendements d'extraction des HAP (%) par SPE obtenus pour différentes méthodes . . . . .	vi
A.3	Rendements d'extraction des HAP (%) par SPE obtenus pour différentes méthodes . . . . .	vii
A.4	Rendements d'extraction des HAP (%) par SPE obtenus pour différentes méthodes . . . . .	viii

B.1	Listes des pesticides dosés par SPME GC MS MS . . . . .	xii
B.2	Paramètres des droites d'étalonnage des pesticides dosés par SPME (méthode 40°C et 60°C) . . . . .	xiii
B.3	Paramètres des droites d'étalonnage des pesticides dosés par SPME (méthode 80°C et dérivation) . . . . .	xiv
D.1	Récapitulatif des CQI obtenus en ICP MS . . . . .	xix
E.1	Données de sortie du Partisol 2000 FRM . . . . .	xxii
F.1	Flux mensuels de dépôt sec de vanadium ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxiii
F.2	Flux mensuels de dépôt sec de chrome ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxiv
F.3	Flux mensuels de dépôt sec de nickel ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxv
F.4	Flux mensuels de dépôt sec de cuivre ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxv
F.5	Flux mensuels de dépôt sec de cuivre ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxvi
F.6	Flux mensuels de dépôt sec d'arsenic ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxvi
F.7	Flux mensuels de dépôt sec de cadmium ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxvii
F.8	Flux mensuels de dépôt sec de plomb ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxvii
F.9	Flux mensuels de dépôt sec de fluoranthène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxvii
F.10	Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[a]anthracène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxviii
F.11	Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[b]fluoranthène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxviii
F.12	Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[k]fluoranthène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxviii
F.13	Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[a]pyrène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxviii
F.14	Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[g,h,i]pérylène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxix
F.15	Flux mensuels de dépôt sec de phénanthrène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) . . . . .	xxix
G.1	Masses mensuelles de vanadium déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ ) . . . . .	xxxii
G.2	Masses mensuelles de chrome déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ ) . . . . .	xxxiii
G.3	Masses mensuelles de nickel déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ ) . . . . .	xxxiii
G.4	Masses mensuelles de cuivre déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ ) . . . . .	xxxiii
G.5	Masses mensuelles de zinc déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ ) . . . . .	xxxiii
G.6	Masses mensuelles d'arsenic déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ ) . . . . .	xxxiv

G.7 Masses mensuelles de cadmium déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ ) . . . . . xxxiv

G.8 Masses mensuelles de plomb déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ ) . . . . . xxxv



# Chapitre 1

## États des connaissances et définitions

Ce chapitre est composé de 3 parties : la première est consacrée au compartiment atmosphérique, un regard particulier est porté sur les aérosols naturels et anthropiques. Leurs taille, composition, mode de dépôt sont présentés. L'intérêt du beryllium 7 en tant que traceur naturel des aérosols est mis en avant.

La deuxième partie est un rappel synthétique sur les eaux pluviales, les aspects réglementaires ainsi que la caractérisation de ces eaux y sont présentés.

Enfin la troisième partie est dédiée aux principaux polluants concernés par les directives nationales et européennes qui sont particulièrement importants pour la surveillance de la qualité de l'air et de l'eau : notre choix s'est porté sur les éléments traces métalliques, les pesticides et les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Chacun de ces polluants sera caractérisé par sa toxicité, les outils permettant son identification, ses sources d'émission, son comportement au sein du compartiment atmosphérique ainsi que les mécanismes d'élimination par dépôt sec et dépôt humide sur les bassins versants urbains.

### 1.1 Le compartiment atmosphérique

L'atmosphère est un compartiment complexe au sein duquel coexistent différents composés gazeux ainsi que des particules solides et des gouttelettes liquides (Reyez-Perez, 2009; Desboeufs, 2001). Des interactions peuvent avoir lieu entre ces deux phases étudiées dans le domaine de la chimie multiphasique. Les dépôts qu'ils soient secs ou humides, constituent une voie d'introduction des polluants au sein des bassins versants urbains.

#### 1.1.1 Aspect réglementaire

En France, les principaux plans d'action sont issus de la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE) de 1996. La loi rend obligatoire :

- La surveillance de la qualité de l'air.
- La définition de normes de qualité de l'air (objectifs de qualité, valeurs limites...).
- L'information du public.

La surveillance porte sur l'ensemble du territoire national depuis le 1<sup>er</sup> Janvier 2000. Une information du public, dont l'État est le garant, doit être réalisée périodiquement et une alerte

doit être déclenchée en cas de dépassement de seuil. L'État délègue ses missions de surveillance à des organismes agréés "équilibrés" regroupant quatre collèges (État, collectivités territoriales, industriels, associations). Pour garantir la qualité des mesures, l'État a mis en place le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) composé de l'INÉRIS, du LNE, et de l'École des Mines de Douai.

La loi prescrit également trois plans d'actions, qui sont :

- Les Plans de déplacements urbains (PDU) gérés par les 59 agglomérations de plus de 100 000 habitants.
- Les Plans régionaux de la qualité de l'air (PRQA) gérés par les régions, sous l'autorité du conseil régional et sous la responsabilité du préfet soumis à consultation publique. Ces plans sont élaborés tout les 5 ans.
- Les Plans de protection de l'atmosphère (PPA) sont quant à eux développés pour les 24 agglomérations de plus de 250 000 habitants et sont sous la responsabilité du préfet. Ils sont également élaborés tout les 5 ans.

Par ailleurs la loi instaure une procédure d'information et d'alerte à 2 niveaux gérée par le préfet qui doit informer le public et prendre des mesures en cas de dépassement du seuil d'alerte (restriction des activités polluantes). La loi intègre également les principes de pollution et de nuisance dans le cadre de l'urbanisme.

Deux directives sont également importantes : la [Directive n°2004/107/CE \(2004\)](#) concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant et la [Directive n° 2008/50/CE \(2008\)](#) concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. On y retrouve notamment l'ozone, le dioxyde d'azote, le monoxyde de carbone, la teneur en PM<sub>10</sub>, le benzène, le benzo(a)pyrène et les métaux lourds.

### 1.1.2 La pollution particulaire et les aérosols

Avant tout, il est important de définir ce qu'est un aérosol. Proposé par Schmauss en 1920, le mot aérosol désigne la suspension, dans un milieu gazeux, de particules solides ou liquides ou les deux, présentant une vitesse de chute négligeable ([Renoux et Boulaud, 1998](#)). La pollution particulaire regroupe toutes les substances exceptée l'eau pure qui sous conditions normales de pressions et de températures se trouvent à l'état solide ou liquide. Cette pollution concerne les sulfates, nitrates, ammonium, particules carbonées, fumées noires et les pollutions industrielles et urbaines. Le temps de résidence moyen de ces particules dans l'atmosphère est de l'ordre de quelques jours à une semaine. Les polluants une fois émis dans l'atmosphère, peuvent être transportés par les aérosols sur de longues distances. Les aérosols ont des origines différentes, environ trois milliards de tonnes de particules sont injectées chaque année dans l'atmosphère via des processus naturels (érosion des sols, éruptions volcaniques, embruns océaniques, ...) ou par des émissions d'origine anthropique (activité industrielle, circulation automobile, feux, ...). Ces aérosols sont très importants à étudier et mesurer car ils ont des impacts directs sur le bilan radiatif de la terre (réfléchissement du rayonnement solaire), sur l'environnement notamment les écosystèmes (pluies acides, effets sur la photosynthèse des plantes, ...) la chimie atmosphérique (réactions photochimiques, catalyse de réactions chimiques, ...), impact sanitaire (pénétration dans les voies respiratoires, ...).

Schématiquement on a tendance à dire qu'il existe deux types d'aérosols, l'aérosol naturel et l'aérosol de pollution.

### 1.1.2.1 Les aérosols naturels

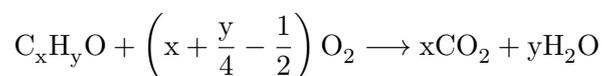
La première source que l'on retrouve est l'aérosol terrigène (ou crustal). Il provient principalement de l'érosion des sols, lorsque les particules sont arrachées ou remises en suspension dans l'atmosphère quand la vitesse du vent est supérieure à trois mètres par seconde. Les constituants majeurs de ce type d'aérosol sont les oxydes métalliques (fer, manganèse) et les aluminosilicates (oxydes d'aluminium et de silicium). On y retrouve aussi des débris organiques de végétaux (tiges, branches, humus,...).

Les aérosols marins provenant des envols des embruns maritimes forment la seconde source d'aérosols naturels. Les grosses gouttelettes d'eau sont mises en suspension dans l'atmosphère (phénomène de bubbling), une fois évaporés, les sels marins se solidifient et forment ainsi des aérosols. Au niveau global ce type d'aérosols domine, sa composition est proche de celle de l'eau de mer et donc il est constitué de sodium et de chlore mais aussi de nitrates et de sulfates. Ces sulfates proviennent de l'oxydation du diméthylsulfure émis par les algues, on les appelle également SS (sea sulfate). L'aérosol marin ne contient que peu de composés organiques (Masclat et Cachier, 1998).

La source volcanique est également importante, elle est constituée principalement de métaux et de sulfates provenant de la conversion gazeuse du  $\text{SO}_2$ . Généralement la propulsion lors de l'émission étant très importante, ces aérosols se retrouvent plus souvent dans la stratosphère, l'apport par la troposphère est donc beaucoup plus faible voir négligeable (Masclat et Cachier, 1998). Enfin la source biogénique provient principalement des hydrocarbures lourds émis par des espèces végétales ainsi que de l'oxydation atmosphérique d'autres hydrocarbures biogéniques comme l'isoprène. Il s'agit donc d'un aérosol principalement organique contenant également du potassium.

### 1.1.2.2 Les aérosols anthropiques ou de pollutions

Pour cette catégorie d'aérosols il existe deux sources principales, une source directe à l'origine des aérosols primaires et une autre physico-chimique responsable de la formation des aérosols secondaires. L'aérosol primaire représente 20 à 30 % de l'aérosol de pollution (Masclat et Cachier, 1998). Il est constitué principalement de particules carbonées ( multiples débris de pneu, charbon), de particules d'éléments traces métalliques (Zinc, Plomb, Cuivre, Vanadium,...) ainsi que des HAP et des PCB. L'aérosol secondaire produit lors de la condensation de vapeur gazeuse émise lors de processus de combustion ou d'activités industrielles, représente 70 à 80% de l'aérosol de pollution (Rio, 2009). Ces vapeurs subissent généralement des réactions d'oxydation photochimique, puis lorsque la pression de vapeur excède le point de saturation, elles se condensent. Les petites particules formées grossissent ensuite par coagulation ou par fixation de la vapeur d'eau. Cet aérosol est appelé "aérosol de conversion". En raison des fortes réactions d'oxydation on retrouve dans ces aérosols de la matière organique particulaire issue de l'oxydation des COV (composés organiques volatils) et aussi des sulfates provenant de la conversion et de l'oxydation du  $\text{SO}_2$ . On appelle ces sulfates les NSS (non sea sulfate) (Zhuang *et al.*, 1999).

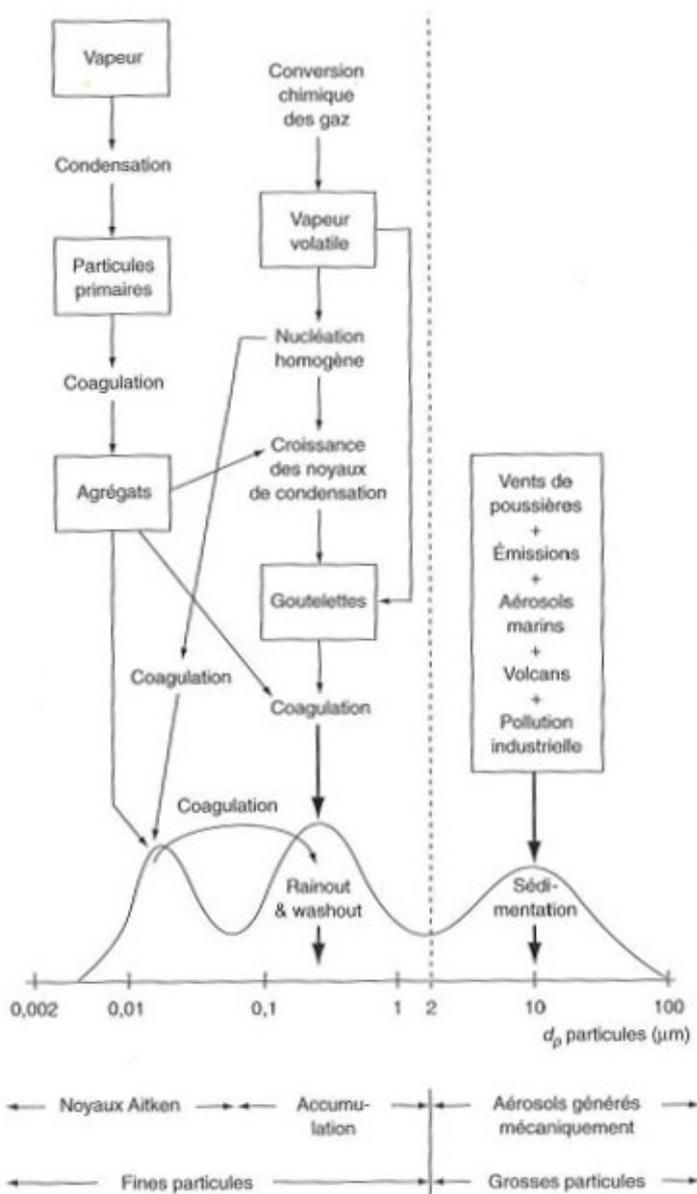


Parmi les aérosols secondaires on retrouve principalement les aérosols carbonés, produits par des activités de combustion et notamment lorsque les combustions sont incomplètes, c'est-à-dire

que la réaction de combustion ne suit pas l'équation suivante.

Lorsque la combustion ne respecte pas cette équation, deux phénomènes sont à l'origine de la formation des aérosols carbonés. Tout d'abord la dismutation du CO par l'équation  $CO = C + O_2$ . ou C est du carbone graphitique, et ensuite la polymérisation/ déshydrogénation du fuel et l'action oxydante à l'origine de l'agglomération du carbone graphitique. Différentes structures d'aérosols carbonés apparaissent alors. D'une part les structures peu denses que l'on dénomme « carbone organique » (CO), très réactives chimiquement, ces structures piègent très facilement sur leurs surfaces des gaz précurseurs. Et d'autre part des structures beaucoup plus denses peu réactives appelées « carbone suie » (BC) Les aérosols urbains sont le résultat d'un mélange entre les émissions de particules primaires de l'industrie et d'autres activités de combustion, et les particules secondaires issues des réactions chimiques.

FIGURE 1.1: L'aerosol atmosphérique d'après [Renoux et Boulaud \(1998\)](#)



La figure 1.1 résume les processus de formation et de disparition de l'aérosol atmosphérique et montre la variabilité des temps de résidence pouvant varier de l'ordre d'une dizaine de jours pour les aérosols du mode accumulation (Jaennicke, 1984) à quelques minutes pour les aérosols très fins et très gros. Sous nos latitudes le temps de résidence des aérosols est d'environ 1 semaine (Renoux et Boulaud, 1998).

### 1.1.2.3 L'aérosol radioactif

Les aérosols particulaires radioactifs constituent un cas particulier des aérosols, ils sont très souvent utilisés dans l'étude des processus de transport et de dépôts atmosphériques Feely *et al.* (1989); Dibb (1989); Brost *et al.* (1991); Hötzl *et al.* (1992); Todorovic *et al.* (1999); Jordan *et al.* (2003); Bourcier (2009); Damay (2010). En effet, leur affinité avec les particules submicroniques font d'eux de bons traceurs des aérosols particulaires. On retrouve le plus souvent les radionucléides naturels ( $^7\text{Be}$  et  $^{210}\text{Pb}$ ) et artificiels ( $^{137}\text{Cs}$ ).

#### Le Béryllium 7

Le béryllium 7 présente un temps de demi vie d'environ 53,2 jours, son origine est cosmique, il est issu de la spallation des atomes d'oxygène, de carbone, d'azote, etc... La réaction des rayons cosmiques avec l'air produit du BeO ou du Be(OH)<sub>2</sub> lesquels diffusent à travers l'atmosphère jusqu'à s'attacher à la surface des particules atmosphériques Bourcier (2009). La production de  $^7\text{Be}$  est la plus importante là où les rayons cosmiques sont les plus abondants. Ainsi, 2/3 du  $^7\text{Be}$  est produit dans la stratosphère tandis que le tiers restant l'est dans la troposphère (Zanis *et al.*, 2003). Le temps de résidence varie de 1 an dans la stratosphère à environ 6 mois dans la troposphère (Al-Azmi *et al.*, 2001), il se fixe sur des particules ayant des diamètres entre 500 et 700 nm (Lange, 1994).

Son origine purement naturelle fait de lui un très bon traceur des phénomènes environnementaux (Bourcier, 2009; Damay, 2010; Ioannidou, 2011).

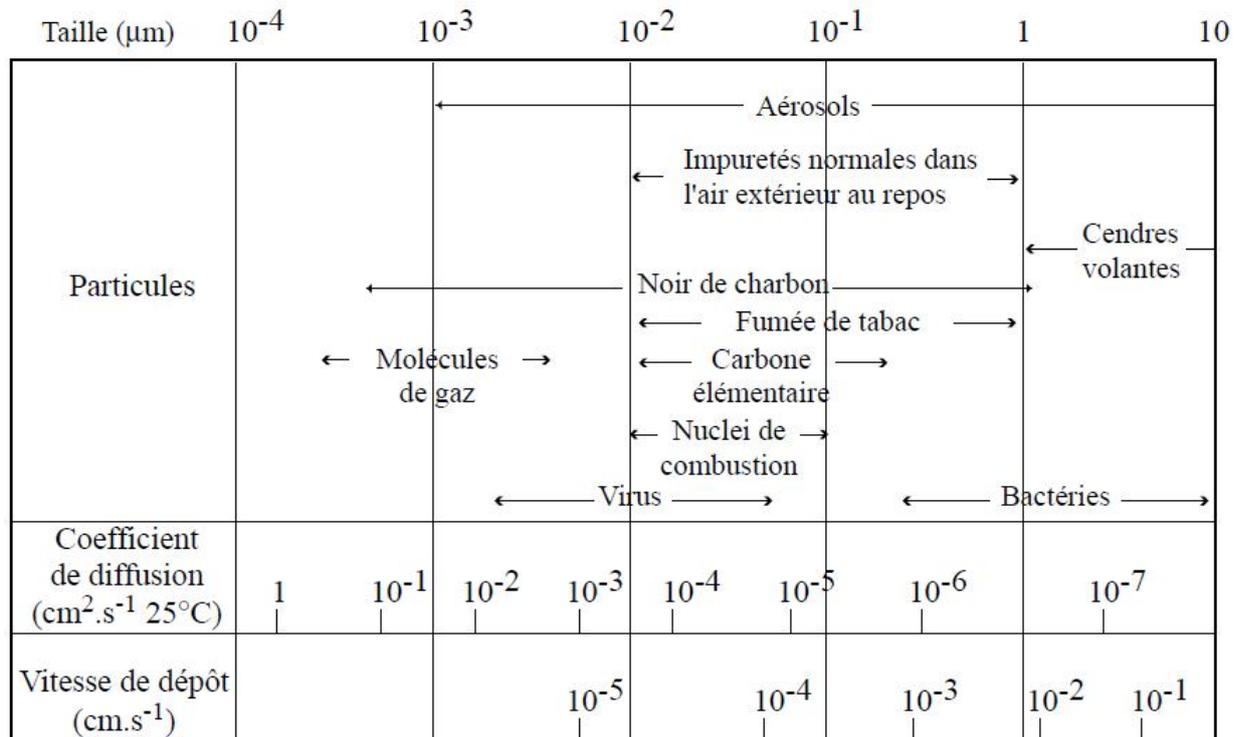
### 1.1.2.4 Distribution en taille des aérosols

L'atmosphère, qu'elle soit rurale ou urbaine, contient un nombre important d'aérosols pouvant aller jusqu'à  $10^8 \text{ cm}^{-3}$ . La mesure de leurs diamètres (diamètre équivalent) s'étend sur six ordres de grandeurs allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. La distribution en taille des aérosols suit la somme de n lois log-normales suivante :

$$n_N^0(\log D_p) = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{(2\pi)^{\frac{1}{2}} \log \sigma_i} \exp\left(-\frac{(\log D_p - \log \bar{D}_{pi})^2}{2 \log^2 \sigma_i}\right)$$

Où  $N_i$  est la concentration en particules (en  $\text{cm}^{-3}$ ),  $\bar{D}_{pi}$  le diamètre moyen (en  $\mu\text{m}$ ) et  $\sigma$  l'écart-type géométrique de l' $i^{\text{eme}}$  mode log-normal.

FIGURE 1.2: Caractéristiques physiques des aérosols

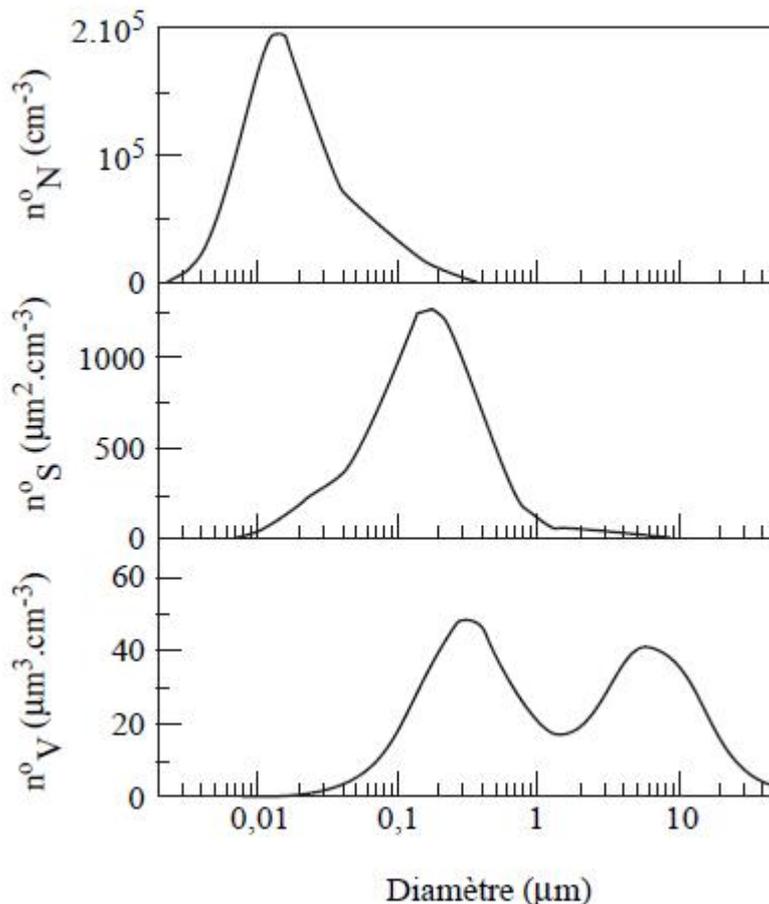


Depuis les travaux de [Whitby \(1973\)](#) il est admis que l'aérosol troposphérique est constitué de trois lois lognormales :

- Le mode "nucléation" regroupe les particules de diamètres inférieurs à  $0,08 \mu\text{m}$ . On y retrouve essentiellement des particules primaires de condensation ainsi que les noyaux provenant de la nucléation homogène.
- Le mode "accumulation" qui comporte des particules dont le diamètre est compris entre  $0,08 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$ . Les origines des particules sont soit le grossissement des noyaux par condensation, soit la coagulation des particules du mode "nucléation".
- Le mode des "grosses particules" pour des particules supérieures à  $2 \mu\text{m}$

La distribution numérique des aérosols est dominée par les particules plus petites que  $0,1 \mu\text{m}$ , alors que si l'on regarde la distribution surfacique celle ci correspond à des diamètres équivalents compris entre  $0,1$  et  $0,5 \mu\text{m}$ . La distribution massique présente deux modes ; le mode fin (diamètres compris entre  $0,1$  et  $1 \mu\text{m}$  et le mode grossier avec des diamètres supérieurs à  $1 \mu\text{m}$ ). Les particules grossières sont principalement d'origine mécanique (érosion, abrasion, activités d'extraction et de construction,...), leurs temps de vie dans l'atmosphère est généralement très court : quelques heures pour les particules de dimensions supérieures à  $10 \mu\text{m}$ . Les particules fines (inférieures à  $2 \mu\text{m}$ ) sont principalement issues des procédés de combustion (origine anthropique) ou sont formées dans l'atmosphère par des procédés chimiques (particules secondaires). La figure 1.2 résume les différentes particules atmosphériques que l'on peut rencontrer et leurs caractéristiques physiques associées.

FIGURE 1.3: Distribution des aérosols en milieu urbain



La figure 1.3 montre les trois types de distribution qui sont généralement considérés lors de l'étude granulométrique des particules atmosphériques. De haut en bas nous avons premièrement la distribution numérique, la distribution surfacique et enfin de volume d'un aérosol urbain. Nous voyons que même si les aérosols grossiers (majoritairement d'origine naturelle) représentent la majorité de la masse de l'aérosol urbain, ce sont les aérosols fins qui sont les plus importants en nombre (Rio, 2009). Ebert *et al.* (2004) ont montré que plus de 90 % des particules en nombre, sont inférieures à 0,1  $\mu\text{m}$ .

La distribution des particules atmosphériques en milieu urbain est très variable. Les concentrations en particules fines sont principalement mesurées, près des sources d'émission (par exemple les voies de circulation). Puis ces particules ont tendance à se diluer et à se disperser de manière rapide sous l'effet du vent. Le vent est responsable de la dilution et de la dispersion de 30% des  $\text{PM}_{2,5}$  (Clozel *et al.*, 2006), en comparaison les concentrations de particules grossières sont de plus en plus importantes en raison de phénomènes de resuspension dans l'air quand la vitesse du vent augmente. Les variations saisonnières ont également une influence au niveau de la nature et des concentrations des particules. En effet, les températures en hiver favorisent l'accumulation de polluants (plus grande stabilité des couches atmosphériques), tandis qu'en été elles favorisent la convection et la dispersion des polluants. En été, le taux d'ozone plus élevé favorise les réactions photochimiques et donc la formation de particules secondaires.

### 1.1.2.5 Dépôt des particules

Selon leurs tailles et leurs masses volumiques, les particules vont être soumises à différents mécanismes de dépôt (Petroff *et al.*, 2008; Sportisse, 2007) :

La diffusion brownienne : Les particules très fines (typiquement des particules de taille inférieure au dixième de micromètre) sont mises en mouvement par les molécules du gaz porteur soumises à l'agitation thermique. A plus grande échelle, le phénomène est décrit par une loi de diffusion. Ainsi, les particules diffusent vers la surface de l'obstacle. Le facteur limitant cette forme de dépôt est le transfert à travers la couche limite entourant l'obstacle.

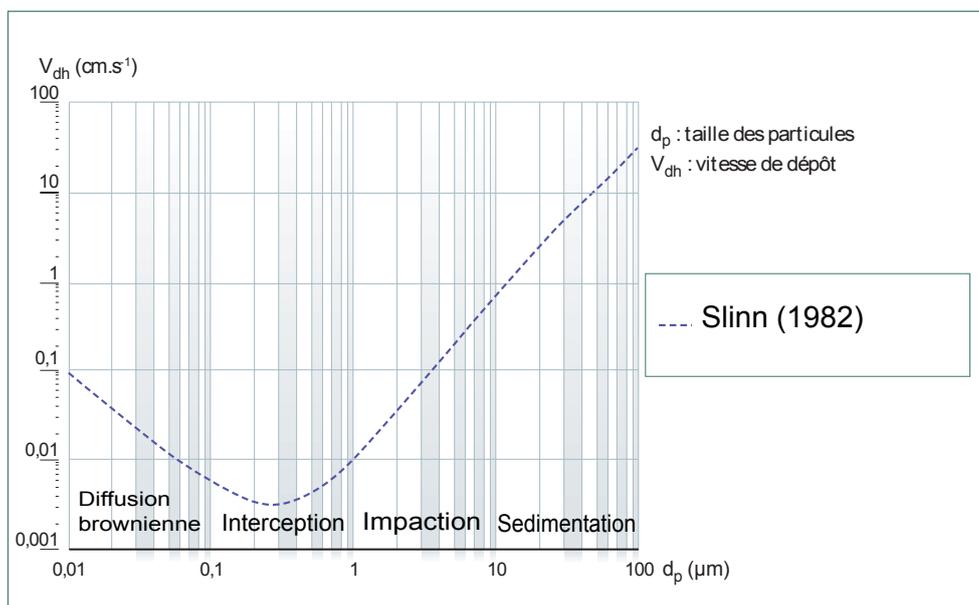
L'interception : Ce processus intervient lorsque les particules sont de faible inertie mécanique, elles suivent parfaitement les lignes de courant de l'écoulement moyen, passent à proximité d'un obstacle et sont retenues. L'importance de l'interception est liée au rapport de la taille des particules et de la taille de l'obstacle.

L'impaction : Un aérosol, transporté par un écoulement qui se dirige sur un obstacle peut, lorsque son inertie est trop grande, ne pas suivre les changements de direction de l'écoulement à proximité de l'obstacle et ainsi l'impacter. L'influence de l'inertie de la particule se fait sentir lorsque la taille des aérosols est proche du micromètre.

La sédimentation : Une particule en chute libre est soumise à la gravité et à la force de traînée. Lorsque l'équilibre de ces forces est atteint, la vitesse limite de la particule est nommée vitesse terminale de chute ou vitesse de sédimentation (VTS en  $\text{m.s}^{-1}$ ). Les particules proches d'une surface se déposent alors sous l'action conjuguée des mécanismes physiques évoqués précédemment (diffusion brownienne, impaction, interception et sédimentation). Ce sont ces processus physiques qui sont modélisés en premier lieu, étant donné leur prépondérance sur le dépôt.

La vitesse de dépôt sec des particules atmosphériques va dépendre de nombreux paramètres micro météorologiques mais également de la taille de celles ci (Ruijgrok *et al.*, 1995). Les études réalisées sur du couvert végétal (champ d'avoine) montrent l'effet de la granulométrie sur les vitesses de dépôt (cf. figure 1.4

FIGURE 1.4: Influence de la granulométrie des particules atmosphériques sur les vitesses de dépôt



La figure 1.4 montre bien que lorsque les particules sont très petites (de l'ordre du nanomètre) ou très grosses ( $> 10 \mu\text{m}$ ), les vitesses de dépôts seront plus importantes que pour des particules de taille intermédiaires ( $\simeq 0,6 \mu\text{m}$ ). L'ensemble des modèles actuellement utilisés présente de grandes incertitudes sur le mode accumulation (proche de  $1 \mu\text{m}$ ) avec des écarts forts sur les vitesses de dépôt obtenus (Damay, 2010). En revanche, les incertitudes sont moins fortes sur les fortes granulométries. Il est à noter que les études réalisées jusqu'à présent portent essentiellement sur le couvert végétal et peu ce sont portées sur les surfaces urbaines. Des premières informations ont été apportées par le projet Salifa (salissures de façades).

### 1.1.2.6 Composition chimique des aérosols

Les particules, qu'elles soient urbaines ou rurales, contiennent des chlorures, des sulfates, des nitrates, de l'ammonium, de la matière organique, des éléments terrigènes, des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et hydroxyde  $\text{OH}^-$ , et de l'eau. Certains éléments chimiques comme le sulfate, l'ammonium, les carbones organique et élémentaire, et certains métaux de transition se retrouvent préférentiellement dans les particules fines tandis que les particules grossières principalement d'origine mécaniques sont constituées d'éléments terrigènes (sol, poussières de chaussées, envols d'industrie) contenant silicium, calcium, magnésium, aluminium et fer, et de particules organiques d'origine biogénique (pollen, etc...).

On distingue trois principales fractions : La fraction inorganique riche en anions du type sulfates, nitrates, chlorures et bromures mais aussi en cations comme les alcalino-terreux (calcium), les alcalins et les ions ammonium. Les éléments tels que le sulfate très soluble dans l'eau permettent la captation de l'eau atmosphérique, en revanche on trouve des éléments beaucoup moins solubles comme les aluminosilicates, le manganèse et les métaux de transition tels que le fer. Les éléments métalliques sont sous formes de traces. On y retrouve du chrome et du cobalt provenant de certaines industries métallurgiques, mais aussi du vanadium issu des émissions de véhicules qui peut servir de traceur des aérosols. Le zinc et l'étain provenant des incinérateurs ainsi que le Plomb provenant de l'essence mais qui voit sa concentration diminuer du fait de son interdiction dans un grand nombre de pays, sont aussi présents.

La fraction carbonée est constituée du carbone suie "BC" qui forme le noyau des aérosols de pollution. Ce type de carbone est très peu réactif et domine dans l'aérosol de pollution lui donnant sa couleur noire (cf. paragraphe 1.1.2.2). On retrouve dans ce type de carbone tous les résidus issus des combustions qu'elles soient naturelles (combustion de la biomasse) ou anthropiques (résidus de matériaux carbonés, pneus,...).

La fraction organique comprend toute la fraction formée par les réactions chimiques de conversion (cf. paragraphe 1.1.2.2). Le carbone organique est très réactif et se lie facilement avec d'autres composés chimiques. Ces aérosols sont moins abondants que les autres mais du fait de la toxicité des composés chimiques qu'ils véhiculent ils sont très importants à étudier. On y retrouve notamment les hydrocarbures aliphatiques (alcanes, alcènes, cycloalcanes et cycloalcènes), les esters, les dérivés des hydrocarbures aromatiques polycycliques, les alcools, les cétones, les éthers et les acides (mono ou dicarboxyliques) et enfin les hydrocarbures aromatiques polycycliques. La part des HAP est beaucoup plus importante dans les aérosols de pollution, en effet ils s'associent préférentiellement aux particules fines.

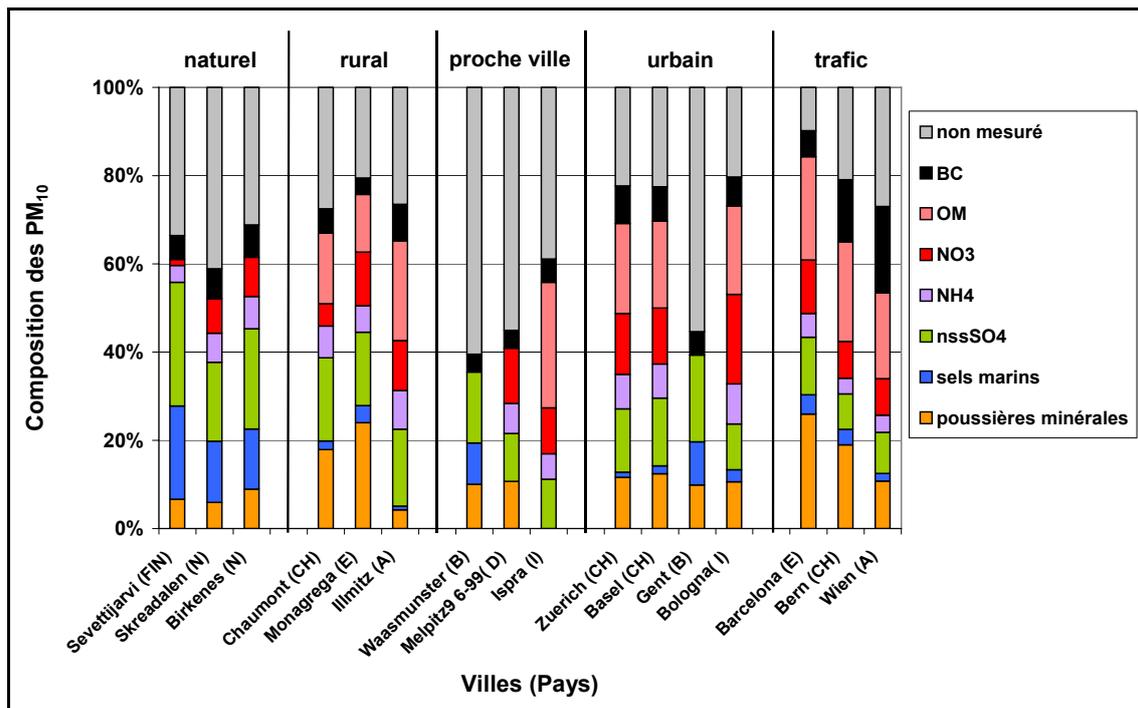


FIGURE 1.5: Pourcentages massiques des différents constituants des PM<sub>10</sub> déterminés pour différentes villes européennes ((Putaud *et al.*, 2004))

Dans cette figure le terme "poussières minérales" définit tous les composants non solubles dans l'eau ou non carbonés

Comme le montre la figure 1.5 la composition de l'aérosol varie fortement d'un site à l'autre, les sites plus naturels et ruraux auront tendance à avoir des contributions de sources naturelles (sels marins et poussières minérales) plus importantes que les stations urbaines. En revanche sur les sites avec une influence du trafic automobile le "carbone élémentaire" est plus élevé que les sites centre villes, naturels ou ruraux. La matière insoluble est plus associée avec la fraction grossière et est formée de particules terrigènes. QUARG (1996) a montré que les particules atmosphérique étaient en moyenne composées à 5% d'ammonium, 30% de sulfates, nitrates et chlorures, 40% de matières carbonées, 20% de matière minérale et 5% de métaux.

### 1.1.2.7 La mesure du dépôt sec

La mesure du dépôt sec est sans doute à l'heure actuelle la technique qui présente le plus d'imprécisions et qui demande le plus à être affinée. Les différents techniques expliquent les différents résultats obtenus dans la bibliographie.

#### La mesure par différence

Cette technique est largement répandue, elle consiste à mesurer à la fois la retombée humide et la retombée totale. La retombée sèche est ensuite calculée par différence.

#### La mesure directe

Cette méthode est celle qui présente le plus de difficultés du fait des nombreuses contraintes du point de vue métrologique. En effet cette méthode est très compliquée du point de vue de l'hétérogénéité spatiale et temporelle des particules atmosphériques (Yi *et al.*, 2006), ainsi que

de la nature des surfaces de collectes qui peuvent influencer les vitesses de dépôt (Damay, 2010). Les travaux qui ont été menés ont donc tenté de jouer sur la forme et la nature des surfaces de collecte, notamment avec des boîtes de pétris, cônes métalliques, des filtres ou encore des plateaux en téflon ou des bacs en polyéthylène (Dembélé, 2010; Becouze, 2010; Azimi, 2004). Les surfaces de collecte peuvent être également couvertes d'un film d'eau pour collecter (Renoux et Boulaud, 1998) mais aussi d'un film graisseux (selon la norme AFNOR NFX 43-007-1973). A l'heure actuelle, ces types de collecte sont les plus répandus et sont ceux qui donnent les résultats les plus fiables mais ne considèrent à l'échelle d'un bassin versant urbain, qu'un seul type de surface représentatif de la totalité du bassin. Il convient donc d'affiner fortement ce type de collecte.

### Modélisation des flux

Cette technique combine la mesure de concentration dans l'air des particules avec leurs vitesses de dépôt.

$$V_d = \frac{-F}{C} \quad (1.1)$$

Avec  $V_d$  la vitesse de dépôt en  $\text{m s}^{-1}$ ;  $F$  le flux de retombée sèche en particule  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  et enfin  $C$  la concentration en particule  $\text{m}^{-3}$ . Cette technique présente de nombreux biais dans l'estimation des flux de dépôt sec du fait de la variabilité de la vitesse de dépôt. Ce travail en collaboration avec l'IRSN va permettre d'affiner cette valeur de vitesse de dépôt et ainsi d'estimer de manière plus précise la valeur du flux de dépôt sec (cf : chapitre 2).

## 1.1.3 Le dépôt humide et les aérosols en phase aqueuse

### 1.1.3.1 Le passage en phase aqueuse

Les nuages sont le siège des réactions de chimie multiphasique atmosphérique. En effet il s'agit du seul endroit dans l'atmosphère où l'on retrouve les trois phases atmosphériques (solides, liquides et gazeuses). Les nuages ne peuvent se former sans la présence des particules de l'aérosol atmosphérique que l'on appelle également noyaux de condensation nuageuse (Cloud Condensation Nuclei : CCN) (Hallberg *et al.*, 1994; Svenningsson *et al.*, 1994; Gieray *et al.*, 1997). La capacité de l'aérosol à devenir un CCN dépend de sa taille ainsi que de sa solubilité en phase aqueuse atmosphérique. L'importance des gouttes d'eau dans les nuages est fonction du nombre et de la taille croissante des CCN Warneck (1988); Flossmann (1998). De plus la capacité de dissolution de la fraction soluble de l'aérosol va conditionner la composition chimique de la goutte d'eau Hegg (1991); Vong *et al.* (1997). La connaissance des réactions chimiques au sein des gouttes de pluie est d'autant plus intéressante que les conséquences du point de vue environnemental sont importantes, comme la réaction du dioxyde de soufre provoquant la formation d'acide sulfurique responsable des pluies acides (Graedel *et al.*, 1985; Jacob *et al.*, 1989). La précipitation au sol se fera une fois que la goutte d'eau aura atteint une taille suffisante. La croissance se fait de deux manières :

- Tout d'abord l'humidité relative ambiante. En effet si elle est élevée la condensation va se poursuivre à la surface des gouttelettes et ainsi augmenter leur taille.
- Les phénomènes de collision coalescence qui permettent de diminuer le nombre de gouttes dans le nuage et d'augmenter leur taille.

### 1.1.3.2 Le dépôt humide

Le dépôt humide rassemble l'ensemble des mécanismes de transfert de matières de l'atmosphère vers le sol par le biais de précipitations. Ces précipitations peuvent être sous formes diverses (pluie, neige, grêle, brouillard,...). Ce transfert de l'atmosphère à la surface se fait par l'intermédiaire de deux processus fondamentaux, le "rain-out" et le "wash-out". Le premier phénomène définit la capture par les gouttes de pluie de polluants gazeux ou particulaire dans le nuage, le second la capture sous le nuage. Dans le "rain-out" le lessivage des particules se fait soit par la formation de gouttelettes à partir de particules (autrement appelées noyaux de nucléation d'Aitken), soit par la collision des particules avec les gouttes. Dans le "wash-out" le lessivage se fait exclusivement par la collision des particules avec les gouttes de pluie. Dans ce cas l'importance du wash-out se fait par trois mécanismes de dépôts dépendant de la taille des particules [Bishop et Cramp \(1988\)](#) :

- La diffusion pour des particules présentant un diamètre inférieur à  $0,2 \mu\text{m}$ .
- L'interception pour des particules avec des diamètres inférieurs à  $2 \mu\text{m}$ .
- L'impaction pour les particules supérieures à  $2 \mu\text{m}$ .

La fraction gazeuse dans le dépôt humide se présente sous deux formes : libre ou adsorbée sur les particules. Le taux d'adsorption des gaz dans les gouttelettes des nuages, dans les précipitations ou dans les flocons de neige dépend de la pression de vapeur relative de l'air, de la surface des gouttelettes ainsi que du pH et de la charge électrique.

### 1.1.3.3 La mesure du dépôt humide

La collecte de la retombée humide est chose plus aisée que la celle de la retombée sèche, il convient d'avoir un collecteur qui se découvre lors du début d'un événement pluvieux et qui à l'inverse, se couvre lors de la fin de l'événement ([Garnaud \*et al.\*, 1999](#); [Dembelé, 2010](#); [Becouze, 2010](#)). Le point faible de ce type de collecte est le temps de réponse du détecteur au début et à la fin des événements pluvieux et la difficulté de repérer les précipitations de type occulte ([Garnaud \*et al.\*, 1999](#)).

### 1.1.4 Observations au MEB des particules atmosphériques

Plusieurs études ont été recensées dans la littérature scientifique concernant la caractérisation des particules atmosphériques ([Ebert \*et al.\*, 2004](#); [Putaud \*et al.\*, 2004](#); [Becouze, 2010](#); [Lamprea, 2009](#)), notamment pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 et  $2,5 \mu\text{m}$ . Les études se sont focalisées sur les  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2,5}$  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 ([Becouze, 2010](#)) : ultrafines pour les particules d'un diamètre aérodynamique de moins de 100 nm, fines pour les particules de moins de  $2,5 \mu\text{m}$  et grossières pour celles dont le diamètre dépasse  $2,5 \mu\text{m}$ .

Les études réalisées sur la caractérisation des particules atmosphériques principalement sur le  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2,5}$  ont montré que ces particules présentent une grande diversité de taille, morphologie et composition chimique.

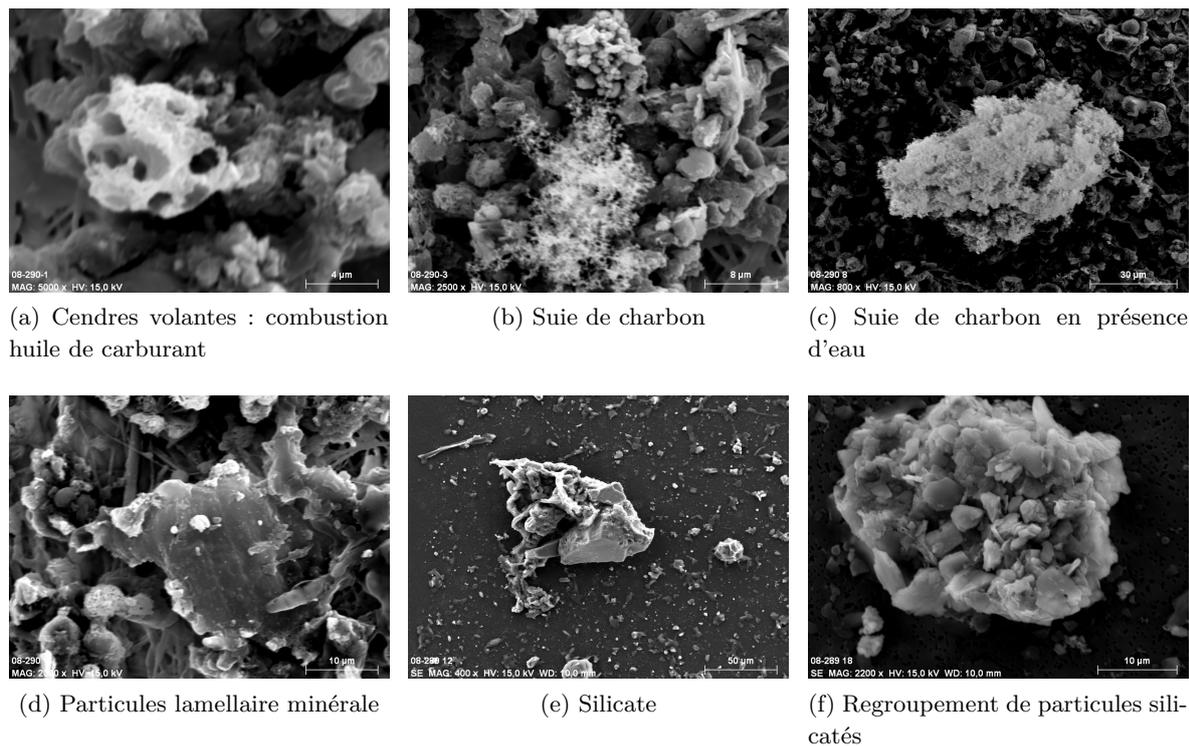


FIGURE 1.6: Exemples de particules atmosphériques (Lamprea, 2009)

L'utilisation de MEB-EDS pour l'analyse individuelle des particules a permis dans certains cas de corrélérer la morphologie des particules avec leurs compositions chimiques ou d'associer à une composition chimique donnée la forme et la morphologie de surface d'une certaine particule. Lamprea (2009) (cf figure 1.6) a montré que les particules issues de processus mécaniques tels que l'érosion du sol sont supérieures au micromètre et présentent des formes très irrégulières. En revanche les particules issues de combustions d'origine anthropique ont des formes beaucoup plus sphériques.

## 1.2 Rappels synthétiques sur les eaux pluviales

Afin de résoudre les problèmes d'hygiène publique dans les zones urbaines, des systèmes d'évacuation des eaux usées furent mis en place dès la fin du XII<sup>ème</sup> siècle avec comme objectif principal d'amener le plus rapidement possible les eaux usées hors des villes. Ces eaux étaient alors déversées directement dans les cours d'eau provoquant des épidémies (peste, choléra et typhus) et une dégradation du milieu récepteur. Vers la fin du XIX<sup>ème</sup> siècles des améliorations des conditions d'hygiène publique ont été apportées avec la modernisation des réseaux d'assainissement. Les systèmes du "tout à l'égout" sont des réseaux unitaires de grandes dimensions permettant ainsi de protéger les villes des inondations tout en assainissant les eaux.

Au jour d'aujourd'hui on observe deux types de réseau d'assainissement : le séparatif et l'unitaire. Le réseau d'assainissement séparatif permet de ne pas surcharger les stations d'épuration en eau provenant du flux pluvial, ce qui permet de réduire les rejets en temps de pluie occasionnés par les réseaux unitaires. Il y a donc une séparation entre les eaux usées allant directement dans les dispositifs d'épuration et les eaux pluviales déversées directement dans le milieu naturel.

Malgré l'aspect étanche entre les réseaux d'eaux usées et pluviales que l'assainissement séparatif doit procurer, on observe régulièrement des phénomènes d'infiltration (notamment sur le bassin versant du Pin Sec ([Lamprea, 2009](#))), provenant de branchements mal effectués.

Le réseau unitaire est constitué d'un système de canalisations communes drainant à la fois les eaux usées et pluviales jusqu'au système d'épuration. L'inconvénient de ce système est principalement le dimensionnement des canalisations qui doit être suffisamment important pour prévoir de fortes montées d'eaux et ainsi prévenir des inondations, et permettre d'évacuer un débit pluvial important jusqu'au bassin d'orage. Le surplus apporté par ce type de réseau ne permet pas une gestion complète des effluents par les stations d'épuration ce qui a pour conséquence une pollution ponctuelle du milieu récepteur. Les effluents en excès sont collectés par les bassins d'orages et sont soit traités en partie soit rejetés dans les cours d'eau. La dilution des effluents par les eaux de pluie représente un autre inconvénient car l'efficacité du traitement par la station d'épuration est réduite.

Depuis plusieurs années des études ont montré de fortes charges en polluants apportées dans les cours d'eau par les réseaux séparatifs ([Rossi, 1998](#); [Ruban et al., 2005](#)), montrant même parfois des charges plus importantes que celles des rejets urbains de temps de pluie des réseaux unitaires. [Brombach et Fuchs \(2005\)](#) ont montré en comparant les rejets par temps de pluie de deux réseaux séparatifs des teneurs élevées en matières en suspension, demande chimique en oxygène et métaux supérieures aux rejets par temps de pluie de réseaux unitaires. Les réseaux unitaires quant à eux relarguent plus de phosphore et d'azote en raison des apports des matières fécales et des détergents. Des techniques sont utilisées actuellement pour réduire ces charges polluantes, c'est le cas des bassins de rétention, des bassins d'infiltration, des noues et fossés, des puits d'infiltration, des techniques de phytoremédiation, etc...

Dans le cadre de notre étude, nous ne nous intéresserons qu'au transport des polluants dans les réseaux d'eaux pluviales.

### 1.2.1 Réglementation

En France, depuis 1975, plus de 30 directives et décisions ont été mises en place afin d'obtenir une meilleure qualité des cours d'eau. Ainsi, 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 de 1984 apparaît avec l'objectif de préserver les milieux aquatiques et protéger le patrimoine piscicole. Quelque temps après, le 3 janvier de 1992 a été publiée la "loi sur l'eau". 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 résiduelles. Aujourd'hui, la directive cadre sur l'eau ([Directive n°2000/60/CE, 2000](#)) mise en vigueur en octobre de l'année 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 de l'amélioration des performances en aménagement urbain, qu'une amélioration importante de la qualité des grands cours d'eau a été progressivement observée par la Direction de l'eau en 1996 par une étude menée entre 1985 et 1995. Cependant la qualité est moins satisfaisante pour les petits cours d'eau, notamment

Tableau 1.1: Normes de qualité environnementale (NQE) pour les eaux de surfaces intérieures (en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Directive n°2008/105/CE, 2008)

N°	Numéro CAS	Noms des substances	SPD <sup>(1)</sup>	NQE-MA <sup>(2)</sup>
(1)	15972-60-8	Alachlore		0.3
(2)	120-12-7	Anthracène	X	0.1
(3)	1912-24-9	Atrazine		0.6
(4)	71-43-2	Benzène		10
(5)	32534-81-9	Diphényléthers bromés	X	0.0005
(6)	7440-43-9	Cadmium et ses composés (suivant les classes de dureté de l'eau)	X	≤ 0.08 (classe 1) 0.08 (classe 2) 0.09 (classe 3) 0.15 (classe 4) 0.25 (classe 5)
(7)	85535-84-8	Chloroalcane C10-13	X	0.4
(8)	470-90-6	Chlorfenvinphos		0.1
(9)	2921-88-2	Chlorpyrifos		0.03
(10)	107-06-2	1,2 – Dichloroéthane		10
(11)	75-09-2	Dichlorométhane		20
(12)	117-81-7	Di (2-éthylhexyl) phtalate (DEHP)		1.3
(13)	330-54-1	Diuron		0.2
(14)	115-29-7	Endosulfan	X	0.005
(15)	206-44-0	Fluoranthène		0.1
(16)	118-74-1	Hexachlorobenzène	X	0.01
(17)	87-68-3	Hexachlorobutadiène	X	0.1
(18)	608-73-1	Hexachlorocyclohexane	X	0.02
(19)	34123-59-6	Isoproturon		0.3
(20)	7439-92-1	Plomb et ses composés		7.2
(21)	7469-97-6	Mercure et ses composés	X	0.05
(22)	91-20-3	Naphtalène		2.4
(23)	7440-02-0	Nickel et ses composés		20
(24)	25154-52-3	Nonylphénol	X	0.3
	104-40-5	4-nonylphénol	X	
(25)	1806-26-4	Octylphénol ()		0.1
	140-66-9	Para-ter-octylphénol		
(26)	608-93-5	Pentachlorobenzène	X	0.007
(27)	87-86-5	Pentachlorophénol		0.4
(28)		Hydrocarbures aromatiques polycycliques	X	
	50-32-8	Benzo(a)pyrène	X	0.05
	205-99-2	Benzo(b)fluoranthène	X	
	191-24-2	Benzo(k)fluoranthène	X	Σ = 0.03
	207-08-9	Benzo(g,h,i)perylène	X	
	193-39-5	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	X	Σ = 0.002
(29)	122-34-9	Simazine	X	1
(30)	sans objet	Composés du tributylétain	X	0.0002
	36643-28-4	(Tributylétin-cation)	X	
(31)	12002-48-1	Trichlorobenzènes		0.4
(32)	67-66-3	Trichlorométhane		2.5
(33)	1582-09-8	Trifluraline		0.03
(6 bis)	56-23-5	Tétrachlorure de carbone		12
(9 bis)		Pesticides cyclodiènes		
	309-00-2	Aldrine		
	60-57-1	Dieldrine		
	72-20-8	Endrine		Σ = 0.01
	465-73-6	Isodrine		
(9 ter)	sans objet	DDT total		0.025
	50-29-3	Para-para DDT		0.01
(29 bis)	127-18-4	Tétrachloroéthylène		10
(29 ter)	79-01-6	Trichloroéthylène		10

<sup>(1)</sup>SPD = Substances Prioritaires Dangereuses<sup>(2)</sup>Ce paramètre est la NQE exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA).

à cause des déficiences de l'assainissement en milieu rural et des pollutions diffusées dont des efforts vis-a-vis des collectivités restent encore à faire.

Les objectifs principaux de la DCE sont d'atteindre le bon état écologique et chimique en 2015, assurer la continuité écologique sur les cours d'eau, ne pas détériorer l'existant, atteindre toutes les normes et objectifs en zones protégées au plus tard en 2015 et enfin supprimer les rejets de substances dangereuses prioritaires et réduire ceux des substances prioritaires. [Becouze \(2010\)](#) montre une liste de 43 substances polluantes contenant 20 substances prioritaires (pesticides, HAP, métaux), 15 substances prioritaires dangereuses et 8 autres substances.

En termes de gestion des eaux, les systèmes d'évaluation de la qualité des eaux (SEQ) sont progressivement abandonnés pour être, à terme, remplacés par de nouveaux systèmes d'évaluation de l'état des eaux (SEEE) ([Floch-Barneaud \*et al.\*, 2009](#)). En attendant, le parlement européen a adopté le 16 décembre 2008 une directive fille de la DCE relative aux normes de qualité de l'eau (NQE) (cf figure 1.1)([Directive n°2008/105/CE, 2008](#)).

### 1.2.2 Qualité des eaux pluviales

De nombreuses études ont été réalisées dans le monde entier sur la qualité des réseaux d'eaux pluviales. [Rossi \(1998\)](#) a recensé les résultats de 17 études menés en Europe (Suède, France, Suisse) et aux Etats-Unis sur des bassins versants de réseaux séparatifs. 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. 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. Finalement pour la Suisse les résultats ont été obtenus à partir de l'étude CIPEL entre 1994 et 1995.

On retrouve comme polluants les macropolluants et les micropolluants. Les macropolluants sont des molécules de grandes tailles (par rapport aux micropolluants) et sont soit naturellement présents dans l'eau soit apportés par l'activité humaine mais qui ne présentent pas d'inconvénient pour la vie aquatique, l'écosystème aquatique ou l'aptitude d'une eau à la fabrication d'eau potable, tant qu'elles restent à des niveaux ou des concentrations limitées. Ils doivent être contenus dans certaines limites de concentration, évaluées en milligrammes par litre ( $\text{mg L}^{-1}$ ), par opposition aux micropolluants, chiffrés en microgrammes par litre ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) ([Miquel, 2003](#)).

On retrouve parmi ces macropolluants :

- **Les matières en suspension (MES)** qui sont des matières insolubles, fines, minérales ou organiques, biodégradables ou non qui ont pour principal effet de troubler l'eau. La turbidité est importante dans la qualité de l'eau et peut avoir des conséquences sur la vie aquatique, en effet plus la turbidité sera importante moins la lumière pourra pénétrer ce qui entraîne une diminution de la photosynthèse. La turbidité peut également diminuer la potabilité en réduisant l'efficacité des traitements de potabilisation de l'eau. Les MES conduisent également à des fermentations contribuant aux carences en oxygène et ont des effets mécaniques en colmatant les branchies des poissons.
- **Les matières organiques** qui ne deviennent pour la plupart polluantes que lorsqu'elles sont en excès dans le milieu aquatique. On distingue les matières biodégradables qui peuvent générer divers problèmes (odeurs consommation d'oxygène) et surtout être associés à des micropolluants organiques, et d'autre part les matières organiques non biodégradables (hydrocarbures...). La consommation d'oxygène peut avoir des conséquences

néfastes sur la vie aquatique, c'est pourquoi dans les différentes études sur la qualité des eaux on la mesure avec trois paramètres. Tout d'abord la teneur en oxygène dissous, la demande chimique en oxygène (DCO) (quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les substances organiques dissoutes ou en suspension), et la demande biochimique en oxygène sur 5 jours ( $DBO_5$ ) (quantité d'oxygène consommée par les microorganismes après 5 jours pour oxyder les matières organiques biodégradables).

- **Les nutriments** principalement représentés par l'azote et le phosphore aussi appelés facteurs limitants (dans un milieu naturel lorsque l'un des deux composés est en défaut par rapport à l'autre on dira qu'il limite le développement de la flore). L'azote se retrouve sous différentes formes (ammonium  $NH_4^+$ , nitrites  $NO_2^-$ , nitrates  $NO_3^-$ ) et peut contribuer à l'anoxie de certains milieux aquatiques (eutrophisation). Le phosphore peut entraîner la prolifération d'algues qui peuvent conduire également à des phénomènes d'eutrophisation. Dans notre étude étant donné que nous nous intéresserons à l'exutoire d'un réseau d'eaux pluviales ces paramètres sont peu présents.

On retrouve ensuite les micropolluants que l'on désigne comme étant des composés minéraux ou organiques dont les effets sont toxiques à très faibles concentrations (quelques  $\mu g L^{-1}$ ) (Miquel, 2003). On retrouve les métaux lourds qui dans le milieu aquatique présentent un fort pouvoir bioaccumulatif, les pesticides, les hydrocarbures, les solvants chlorés (PCB, dérivés du benzène et du chlore) et enfin les micropolluants biologiques (virus, bactéries et parasites) Les charges polluantes varient fortement d'un site à l'autre et d'une pluie à l'autre. Les différences seraient principalement liées aux caractéristiques du bassin versant étudié, à savoir 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 (Rossi, 1998; Zgheib, 2009). L'étude réalisée en Suisse montre sur 5 bassins versants différents des concentrations en cuivre très importantes sur des zones à caractère typiquement résidentiel (présence notamment dans les toitures), des teneurs en zinc très élevées dans les zones industrielles et des fortes concentrations en HAP dans les zones à fort trafic automobile.

La tendance est à la baisse des teneurs en polluants depuis ces 20 dernières années. En termes de métaux nous avons vu précédemment que la teneur en plomb était celle qui avait diminué de manière significative, notamment avec l'interdiction des essences sans plomb. L'ensemble de ces données est repris dans le tableau 1.2 qui montre l'abondance relative des éléments traces métalliques :  $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd$ .

En revanche les pesticides ont été beaucoup moins suivis. Les résultats seront présentés dans le paragraphe 1.3.2.4. En général les concentrations sont plus élevées en période estivale.

Tableau 1.2: Concentrations en polluants à l'exutoire des réseaux d'eaux pluviales séparatifs (Lamprea, 2009).

Paramètre	Ruban et al.,	Colandini	Rossi et al 1998				
	2005 <sup>a</sup>	1997 <sup>b</sup>	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
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 <sup>-1</sup> )	112	5,0-86,1	5-130	10-204	7-173	28-960	34-308
Cd (μg L <sup>-1</sup> )	0,39	0,3-32	1,0-18	1,8-2,2	0,5-2,2	0,6-3,8	0,5-19
Cu (μg L <sup>-1</sup> )	28	4,5-44	25-188	71-469	41-197	30-451	25-514
Pb (μg L <sup>-1</sup> )	21	6-63	14-91	19-113	17-170	9,2-281	10-1729
Zn (μg L <sup>-1</sup> )	183	110-229	137-763	98-541	52-502	98-924	151-3023
Cr (μg L <sup>-1</sup> )	4	-	4,8-18	2,0-68	3,0-195	2,2-37	1,9-36
Ni (μg L <sup>-1</sup> )	8	-	-	-	-	-	-
15 HAP(μg L <sup>-1</sup> )	0,14	-	0,2-3,2	0,3-9,2	0,80-13,95	0,33-1,31	0,31-3,23

<sup>a</sup>Nantes (France) 42 ha, zone péri-urbaine résidentielle

<sup>b</sup>Nantes (France) 2 ha, zone pavillonnaire

(1) Lausanne (Suisse) 12,7 ha, zone industrielle

(2) Lausanne (Suisse) 8,3 ha, zone urbaine résidentielle

(3) Lausanne-Ouchy (Suisse) 5,25 ha, zone urbaine résidentielle

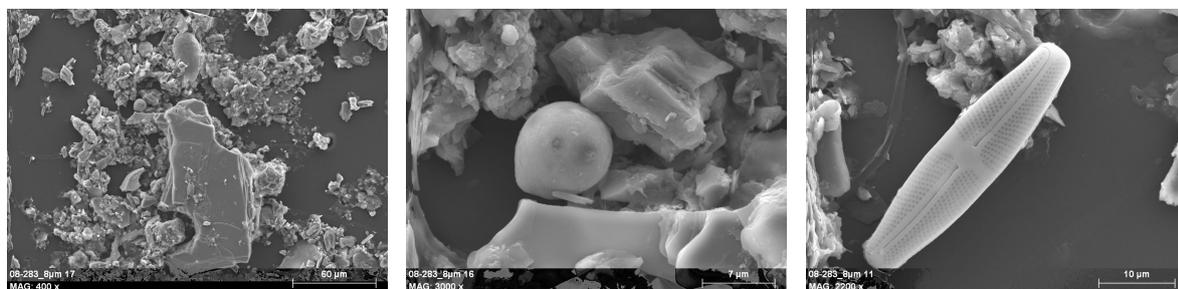
(4) Genève (Suisse) 13,5 ha, habitat locatif

(5) Genève (Suisse) 5,5 ha, Zone industrielle avec secteur secondaire relativement important

### 1.2.3 Observations MEB des particules dans le réseau d'eaux pluviales

Les précédentes études réalisées par Lamprea (2009) aux exutoires des réseaux d'eaux pluviales ont montré la présence majoritaire de particules de surface lisse à morphologie irrégulière composées par des éléments terrigènes tels que Si, Al, Fe, Mg, Na, K et Ca. Les particules sont souvent retrouvées sous formes d'agglomérats, ce qui traduit une origine provenant de l'érosion des sols (Ebert *et al.*, 2004).

Des particules sphériques issues de combustion d'origine anthropique ont également été retrouvées. Des particules biologiques sont également présentes (cf figure 1.7).



(a) Particules lisses à morphologie irrégulière

(b) Particules issues des processus de combustion

(c) Algues unicellulaires

FIGURE 1.7: Observations MEB de particules à l'exutoire du réseau d'eau pluviale (Lamprea, 2009)

## 1.3 Polluants étudiés

Les teneurs en polluants dans l'atmosphère et dans les eaux pluviales sont de plus en plus réglementées, il existe des centaines de molécules, appartenant à différentes familles de polluants. Nous avons fait le choix ici de nous intéresser aux éléments traces métalliques, aux HAP et aux pesticides, composés que l'on retrouve fréquemment en milieu urbain. De plus, ces composés ont été analysés lors d'études antérieures ([Lamprea, 2009](#)) ce qui nous permettra de suivre leur évolution dans le temps.

### 1.3.1 Les éléments traces métalliques

Bien que la notion d'éléments traces métalliques reste difficile à traduire en terme scientifique, une définition est cependant bien reconnue. Par abus l'Arsenic est considéré comme un élément trace métallique alors qu'il présente un comportement de métalloïde, par la suite nous classerons l'arsenic parmi les éléments traces métalliques. Les éléments traces métalliques (ETM) sont conventionnellement définis comme étant des métaux naturellement présents dans la croûte terrestre à des concentrations inférieures à 0.1% soit  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ . On les appelle également « métaux lourds » en raison de leur forte masse volumique (supérieure à  $5 \text{ g cm}^{-3}$ ). Ils sont en général peu mobilisables et très faiblement biodégradables, ce qui leur donne comme particularité de s'accumuler dans les différents compartiments de la biosphère. L'impact toxicologique de ces éléments dépend de leurs formes chimiques, de leurs concentrations, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

#### 1.3.1.1 Les sources d'émissions

Les ETM sont mis en suspension dans l'atmosphère de façon naturelle lors de processus tels que l'érosion éolienne, l'activité volcanique, les embruns maritimes et les feux de forêts ([Allen et al., 2001](#)). La remise en suspension des poussières contribue pour une part importante à l'émission de métaux dans l'air, surtout pour ce qui est du chrome (Cr), du cuivre (Cu), du manganèse (Mn), du molybdène (Mo), du nickel (Ni), du plomb (Pb), du vanadium (V) et du zinc (Zn).

Les activités anthropiques peuvent également être à l'origine de la contamination aérienne, notamment la combustion de combustibles fossiles, l'incinération des ordures ménagères et industrielles, les cimenteries et fonderies, l'entretien des routes, le chauffage et le trafic automobile, la corrosion des véhicules, l'abrasion des freins et pneumatiques. En milieu urbain, les sources d'origine anthropique sont prédominantes. Il est à noter que les teneurs en plomb sont en diminution depuis ces valeurs du fait de l'utilisation d'essence sans plomb. L'inventaire des émissions sur la France (cf tableau 1.3) montre une tendance à la diminution des teneurs en métaux lourds sur les 20 dernières années. Parmi les nombreux éléments métalliques émis dans l'atmosphère lors des activités anthropiques, le zinc, le plomb, le cuivre, le chrome, le nickel et le cadmium sont parmi les éléments les plus étudiés en raison de la diversité des sources environnementales. Cependant on trouve en milieu urbain d'autres métaux (Ba, Co, As, Mo, Ti, Sr, V) dont certains pourront servir de traceur pour identifier les sources de pollution. Dans la suite nous reprendrons les sources de ces composés identifiées dans la littérature.

Tableau 1.3: Évolution des émissions de métaux lourds dans l'air en France métropolitaine de 1990 à 2010 (CITEPA, 2011)

Substance	Unité	1990	1995	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	Ecart 1990 - 2009(%)
As	t	16	15,8	13,7	12,9	12,5	11,2	10,7	9,9	9,6	9,6	10,6	6,3	-61
Cd	t	20	17,4	13,6	12,4	11,8	8,6	6	5,8	4,2	3,9	3,8	2,5	-88
Cr	t	389	186	100	72	47	39	39	41	41	31	31	25	-94
Cu	t	178	178	171	170	174	166	171	168	171	167	166	165	-7,5
Hg	t	24	19,6	11	9,7	8,9	6,4	6,1	6,2	6,2	4,5	4,3	3,9	-84
Ni	t	296	238	196	187	155	143	142	135	123	109	104	91	-69
Pb	t	4256	1431	236	202	195	142	126	122	114	110	97	71	-98
Se	t	14,6	14,8	14,9	14,4	14,8	14,2	14,4	14	14	13,8	12,9	11,5	-21
Zn	t	1886	1070	659	535	426	283	232	223	253	200	191	152	-92

Le zinc : naturellement présent dans la nature sous forme de sulfure, il est également utilisé massivement dans la métallurgie lors de la fabrication d'alliages. On le retrouve également lors de la galvanisation de pièces métalliques, dans la fabrication de pigments pour la peinture, dans les vernis ainsi que dans la fabrication de produits phytosanitaires. Les apports dans l'atmosphère sont principalement dus à la métallurgie (production de métaux non ferreux, industrie fer, acier) et à la combustion des bois et des charbons (Sarkar, 2002). Le zinc est aussi un élément très présent dans la composition des garnitures de freins et des pneumatiques. Il est introduit dans l'atmosphère par des processus abrasifs (freinage, remise en suspension de poussières). L'abrasion des pneumatiques reste la voie d'introduction principale du Zn dans les environnements urbains (Thorpe et Harrison, 2008).

Le cuivre : on le retrouve dans la nature principalement sous forme de minerais de cuivre. Il est utilisé dans l'industrie pour son excellente conductivité thermique et électrique. Il est utilisé également beaucoup dans la composition de nombreux alliages (laiton, bronze). Son usage phytosanitaire est principalement pour le traitement des surfaces, et en agriculture en tant que fongicide. L'industrie électrique en rejette également de grandes quantités que ce soit dans les rivières ou dans l'atmosphère. Dans les zones portuaires l'utilisation des oxydes de cuivre dans les peintures pour bateaux représente une source supplémentaire. Le Cu est également le composant principal dans la conception des freins (Thorpe et Harrison, 2008).

Le plomb : présent à l'état naturel dans la croûte terrestre, il est également utilisé dans l'industrie pour la conception des accumulateurs et sous forme d'oxyde de plomb dans l'industrie chimique. L'émission par les carburants est en baisse depuis une dizaine d'années avec l'usage des carburants sans plomb. En milieu urbain les relargages se font par les peintures à base de plomb et par les anciens systèmes de canalisations (Rodier, 1996; Sarkar, 2002). On le retrouve également dans l'eau de consommation, le plomb servant dans la fabrication des canalisations en PVC (Al-Malack, 2001; Lasheen *et al.*, 2008).

Le nickel : dans l'industrie on le retrouve dans la fabrication de l'acier inoxydable et dans la production d'alliage ainsi que dans la fabrication d'accumulateurs (Nickel-Cadmium) et de catalyseurs (Nickel-Aluminium). Il est émis dans l'atmosphère par des processus de combustion naturelles (combustion de charbon, feux de forêts) et anthropiques (combustion fossile, production de métaux non ferreux) (Chiffolleau, 2007).

Le chrome : il est utilisé également dans l'industrie métallurgique pour la fabrication d'alliage ferreux et non-ferreux. Dans l'industrie chimique il est utilisé sous forme de dichromates pour le tannage des peaux et des cuirs, dans la production de conservateurs alimentaires et enfin sous forme de colorant (Chiffolleau, 2007).

Le vanadium : il est principalement utilisé dans l'industrie métallurgique comme additif dans l'acier, on le retrouve notamment dans certains alliages d'acier inoxydable (aluminium et vanadium). Il provient essentiellement des émissions volcaniques, de l'érosion des sols et roches ou de sources anthropiques (industrie et trafic automobile).

L'arsenic : l'arsenic a longtemps été utilisé dans certains médicaments. Aujourd'hui son usage dans la métallurgie est largement répandu dans la conception d'alliage (plomb antimoine des électrodes d'accumulateurs), on l'utilise mélangé avec le cuivre comme produit de traitement du bois, enfin certains insecticides en contiennent.

### 1.3.1.2 Les éléments traces dans l’atmosphère

Les éléments traces une fois rejetés dans l’atmosphère du fait de leur faible volatilité sont majoritairement adsorbés sur la fraction particulaire des aérosols (Koutrakis, 1984) dans (Garnaud *et al.*, 2001) à l’exception du mercure qui peut se retrouver sous forme gazeuse (Witt *et al.*, 2010). Leur temps de résidence va dépendre de la tailles des particules auxquelles il sont associés, en effet les particules les plus fines vont pouvoir être transportées sur de plus longues distances avant leur dépôt par voie sèche ou par voie humide. La spéciation de l’élément va donc être susceptible de changer entre son point d’émission et son point de dépôt. La nature des sources va conditionner la taille des particules associées aux éléments traces métalliques, en effet celles issues de processus de combustion auront tendance à être beaucoup plus fines que celles issues de processus naturel ce qui va influencer fortement le temps de résidence et l’évacuation du compartiment atmosphérique pour les métaux associés. La majorité des métaux traces sont associés au mode accumulation des particules atmosphériques (Allen *et al.*, 2001) ce qui traduit leur origine anthropique (industrielles, trafic automobile).

Tableau 1.4: Exemples bibliographiques des teneurs en masse dans la fraction PM<sub>10</sub> d’éléments traces métalliques en ng m<sup>-3</sup>

	Valeurs réglementaires <sup>1</sup>	Francfort (Allemagne) <sup>2</sup>	Oxford (Royaume - Unis) <sup>3</sup>	Barcelone (Espagne) <sup>4</sup>	New York (Etats-Unis) <sup>5</sup>
V	—	1,5	3,9	35	9,2
Cr	—	3,8	0,4	8,7	2,7
Ni	20	2,6	1,5	11	10
Cu	—	12,4	7,7	77	17
Zn	—	28,7	2,81	114	29
Cd	5	0,2	0,30	0,4	0,34
Pb	500	11,6	10,6	52	7,9

<sup>1</sup> (Directive n° 1999/30/CE 22, 1999; Directive n°2004/107/CE, 2004)

<sup>2</sup> (Zereini *et al.*, 2005)

<sup>3</sup> (Witt *et al.*, 2010)

<sup>4</sup> (Moreno *et al.*, 2007)

<sup>5</sup> (Gao *et al.*, 2002)

De manière réglementaire des valeurs seuils sont fixées pour un certain nombre d’éléments, l’arsenic le cadmium le mercure le nickel par la Directive n°2004/107/CE (2004) et également pour le plomb dans les particules inférieures à 10 μm (PM<sub>10</sub>) (Directive n° 1999/30/CE 22, 1999) modifiée par le Décret n°2002-213 (2002) qui fixe à partir du 1<sup>er</sup> Janvier 2010 une valeur de plomb dans les PM<sub>10</sub> de 500 ng m<sup>-3</sup>. Des valeurs retrouvées dans la bibliographie sont reprises dans le tableau 1.4

### 1.3.1.3 Le dépôt atmosphérique des éléments traces métalliques

Les métaux s’évacuent du compartiment atmosphérique par voie sèche et par voie humide. Les études qui ont été menées pour évaluer le dépôt atmosphérique des métaux ont données des résultats très hétérogènes, obtenus avec des méthodes variables. Lamprea (2009) a étudié le dépôt total, Becouze (2010) les dépôts sec et humide, tandis que Kaya et Tuncel (1997) et Van

Daalen (1991) ont évalué le dépôt sec par différence entre le dépôt total et le dépôt humide. Jusqu'à présent la mesure du dépôt sec des métaux a peu été suivie en raison des difficultés techniques que cela engendre. Mais il est important de comprendre et de connaître ce dépôt sec des métaux et ainsi connaître le mode de dépôt préférentiel afin de mieux déterminer leurs cycles biogéochimiques. Dans l'ensemble la part de dépôt sec est toujours beaucoup plus importante que la part humide malgré des variations d'un site à l'autre mais aussi des variations temporelles (Azimi, 2004). Le tableau 1.5 présente un récapitulatif des données de la littérature concernant la contribution de la fraction sèche au dépôt total des métaux.

Tableau 1.5: Contribution de la fraction sèche en (%) au dépôt total des éléments métalliques

	Paris <sup>1</sup>	Mer Ligurienne <sup>2</sup>	Los Angeles <sup>3</sup>	Créteil <sup>4</sup>
Zn	79%	77%	90 %	76 %
Cu	78.5 %	53 %	94 %	81 %
Ni	—	47 %	97 %	74 %
Cr	—	80 %	96 %	78 %
Pb	81 %	56 %	99 %	79 %
Cd	77 %	50 %	—	80 %

<sup>1</sup> (Garnaud *et al.*, 2001)

<sup>2</sup> (Migon *et al.*, 1997)

<sup>3</sup> (Sabin *et al.*, 2005)

<sup>4</sup> (Azimi, 2004)

Dans les retombées humides les métaux se retrouvent préférentiellement dans la fraction dissoute (Garnaud *et al.*, 1999; Becouze, 2010) en raison du faible pH des eaux de pluies. Les teneurs sont fortement variables d'un site à l'autre (cf tableau 1.6) et dépendent fortement des durées de temps sec avant le lessivage de l'atmosphère.

Tableau 1.6: Concentration des éléments traces métalliques dans les eaux météoriques

	Los Angeles <sup>1</sup>	Paris <sup>2</sup>	Sud Hollande <sup>3</sup>	Turquie <sup>4</sup>
Zn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,1 - 210	5,0 - 82,4	31	2 - 5238
Cu ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,1 - 14	1,1 - 13, 7	8	1 - 669
Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,1 - 2,2	—	—	—
Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,1 - 3,2	—	—	1 - 956
Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,1 - 5,0	3,8 - 25,5	20	2 - 1804
Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	—	0,03 - 0,23	0,9	0,06 - 10

<sup>1</sup> (Sabin *et al.*, 2005) urbain

<sup>2</sup> (Garnaud *et al.*, 2001) urbain

<sup>3</sup> (Van Daalen, 1991) industriel

<sup>4</sup> (Özsoy et Örnektekin, 2009)

De plus, les modèles actuels de rabattement des aérosols montrent que le rabattement des composés dépend fortement de leur taille (Affrezo et Colin, 1988). Cet aspect pourrait expliquer la différence d'abondance de certains éléments entre les retombées sèches et humide.

En termes de flux, comme cela est montré dans les tableaux 1.5 et 1.7, l'apport des flux de métaux par dépôt sec est beaucoup plus important que le flux humide. Le Zinc semble être

l'élément majoritaire avec ensuite par ordre décroissant  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} \approx \text{Ni}$  et  $\text{Cd}$ . Les variations entre les éléments sont notables avec une baisse forte du plomb due à l'utilisation de carburant sans plomb à partir des années 2000. (Azimi *et al.*, 2005; Lamprea, 2009).

Tableau 1.7: Comparatif des flux atmosphériques de dépôt sec et de dépôt humide

	Flux de dépôt sec			Flux de dépôt humide		
	Los Angeles <sup>1</sup> (mg m <sup>-2</sup> an <sup>-1</sup> )	Paris <sup>2</sup> (mg m <sup>-2</sup> an <sup>-1</sup> )	Chassieu <sup>3</sup> (mg ha <sup>-1</sup> j <sup>-1</sup> )	Los Angeles <sup>1</sup> (mg m <sup>-2</sup> an <sup>-1</sup> )	Paris <sup>2</sup> (mg m <sup>-2</sup> an <sup>-1</sup> )	Chassieu <sup>3</sup> (mg ha actif <sup>1</sup> )
Cr	0,44	—	6	0,018	—	8
Cu	3,21	7,8	173	0,2	1,6	8
Pb	2	26,4	48	0,029	4,1	16
Ni	1,3	—	8	0,038	—	53
Zn	13	38,9	632	1,5	7,2	4168

<sup>1</sup> (Sabin *et al.*, 2005)

<sup>2</sup> (Garnaud *et al.*, 2001)

<sup>3</sup> (Becouze, 2010)

### 1.3.1.4 Les éléments traces dans les réseaux d'eaux pluviales

Les métaux sont parmi les composés les plus étudiés dans les eaux pluviales. Les éléments les plus récurrents sont Cu, Pb et Zn, avec des concentrations pouvant varier fortement selon le type d'urbanisation et l'intensité de l'activité (Bressy, 2010; Zgheib, 2009).

Les éléments traces métalliques se retrouvent majoritairement sous forme particulaire (Lamprea, 2009) et Gromaire (1998) dans Zgheib (2009). Comme pour les retombées atmosphériques, on constate globalement une baisse des concentrations en métaux depuis une vingtaine d'années, notamment en ce qui concerne le plomb l'abondance relative des métaux suit l'ordre suivant :  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} \approx \text{Ni} > \text{Cd}$ . Les teneurs rapportées dans la littérature sont répertoriées dans le tableau 1.8.

Tableau 1.8: Concentration des éléments traces métalliques dans les eaux pluviales

	Nantes <sup>1</sup>	Lausanne <sup>2</sup>	Los Angeles <sup>3</sup>	Paris <sup>4</sup>	Nantes <sup>5</sup>
Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,39	0,5 - 2,2	—	—	0,1 - 3,9
Cu ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	28	41 - 197	5,9 - 37	50 - 220	13 - 123
Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	21	17 - 170	1,2 - 16	25 - 130	9,5 - 71
Zn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	183	52 - 502	32 - 320	130 - 520	64 - 536
Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	4	3,0 - 195	2,1 - 20	—	2,1 - 14
Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	8	—	2,1 - 8,5	—	2,2 - 32

<sup>1</sup> (Ruban *et al.*, 2005) périurbain résidentiel

<sup>2</sup> (Rossi, 1998) urbain résidentiel

<sup>3</sup> (Sabin *et al.*, 2005) urbain dense

<sup>4</sup> (Zgheib, 2009) urbain

<sup>5</sup> (Lamprea, 2009) urbain résidentiel

### 1.3.1.5 Toxicité des métaux lourds

Les ETM présentent une forte toxicité pour l'homme et l'environnement. Les voies d'introductions pour l'homme sont l'inhalation l'ingestion et l'exposition cutanée. Lors de l'ingestion les composés se concentrent dans les poumons et provoquent des maladies respiratoires mais également des maladies du système digestif (Floch, 2004). Ils sont responsables de bon nombre de maladie 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. Si certains d'entre d'eux n'ont pas de fonction biologique essentielle (cadmium, plomb, mercure), d'autres (cuivre, zinc, fer, sélénium) sont indispensables à faibles concentrations pour le déroulement des processus biologiques, mais ils peuvent s'avérer toxiques pour diverses formes de vie dès que leurs concentrations dans l'organisme dépassent un seuil variable qui va dépendre de la nature de l'élément et du tissu de l'organisme considérée. Beaucoup de métaux traces ont également des propriétés mutagènes et ont des conséquences sur l'appareil reproducteur pour le plomb, le placenta pour le cadmium, l'embryon pour le mercure et provoquent des malformations diverses. L'arsenic et le zinc provoquent également des lésions cutanées très graves.

Tableau 1.9: Caractères d'essentialité et de toxicité de quelques éléments traces. FC : faible concentration d'après (Lamprea, 2009)

Element	Symbol	Indispensable FC			Toxique FC			Commentaires
		Plantes	Animaux	Hommes	Plantes	Animaux	Hommes	
Arsenic	As		Oui		Oui	Oui	Oui	Phytotoxique, carcinogénique
Cadmium	Cd				Oui	Oui	Oui	Phytotoxique
Cobalt	Co				Oui	Oui	Oui	bioaccumulation, carcinogénique
Chrome	Cr				Oui		Oui	Relatv.Phytotoxique, carcinogénique
Cuivre	Cu	Oui	Oui	Oui	Oui			Cr <sup>+6</sup> : toxique, mobile dans le sol, Cr <sup>+3</sup> peu toxique pour les mammifères
Fer	Fe	Oui	Oui	Oui			Oui	Immobilisé dans le sol, peu toxique
Nickel	Ni	Oui	Oui	Oui		Oui	Oui	Phytotoxique à pH acide, maladie par déficience
Plomb	Pb				Oui	Oui	Oui	Très mobile dans le sol et plantes,carcinogénique
Zinc	Zn	Oui	Oui	Oui	Oui			Peu phytotoxique immobile dans le sols
								Facilement complexé dans le sols, peu toxique pour mammifères

### 1.3.1.6 Outils d'identification

Il existe de nombreuses techniques pour estimer l'origine des éléments traces métallique et faire la part entre l'origine naturelle de l'origine anthropique. Pour notre étude nous avons retenu 2 techniques qui sont les plus couramment utilisées.

#### Les facteurs d'enrichissement

Le facteur d'enrichissement est utilisé pour indiquer l'importance de la contribution anthropique par rapport au fond géochimique (Chan *et al.*, 1997; Rojas *et al.*, 1990). il est calculé selon l'équation 1.2 en prenant comme référence un élément d'origine terrigène (ref) (on utilise de manière usuelle Al, Si, ou Fe). Ce rapport va nous permettre de déterminer la provenance de l'élément considéré.

$$FE_x = \frac{[X]/[ref]_{ech}}{[X]/[ref]_{sol}} \quad (1.2)$$

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

### Les ratios caractéristiques

Les rapports suivants sont cités par Lamprea (2009) :

**Cu/Sb** : Ratio amplement 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 ( $\pm 2,4$ ). (Thorpe et Harrison, 2008)

**Fe/Al** : Ratio communément 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 fréquemment utilisé pour distinguer les apports marins des apports terrigènes et anthropiques. Ainsi, la valeur de K/Na pour les sels marins est estimée à 0,04, elle est de 0,9 pour les sols ; pour le trafic automobile elle varie entre 1,1 et 4,4, pour les industries le rapport est compris entre 3,8 et 4,4 et pour la combustion de charbon il varie de 0,11 à 0,56.

Ratio	Sources	Valeurs	Références
<b>Sr/Mg</b>	Aérosol marin	0,0062	(Millero, 1974)
<b>Na/Mg</b>		8,4	(Millero, 1974)
<b>V/Ni</b>	Raffineries, ind. pétrochimiques	0,52-1,85	Calculé à partir de (Foltescu <i>et al.</i> , 1996)
	Craquage catalytique (PM <sub>2,5</sub> )	0,54	(Chow <i>et al.</i> , 2004)
	Combustion de pétrole	1,49-1,9	(Swietlicki <i>et al.</i> , 1996)
<b>Zn/Pb</b>	Usine sidérurgique	3,5	Calculé à partir de (Oravisjärvi <i>et al.</i> , 2003)
<b>Pb/Cd</b>		33,6	Calculé à partir de (Oravisjärvi <i>et al.</i> , 2003)
<b>Ca/Fe</b>		0,25	(Prati <i>et al.</i> , 2000)
<b>Mn/Fe</b>		0,008	(Prati <i>et al.</i> , 2000)
<b>Cu/Sb</b>	Usure des freins	4,6 $\pm$ 1,2	(Sternbeck <i>et al.</i> , 2002)
		4,86	(Weckwerth, 2001)

FIGURE 1.8: Rapports élémentaires utilisés pour tracer l'origine des ETM (d'après (Lamaison, 2006))

### 1.3.2 Pesticides

Les pesticides sont des produits organiques ou minéraux contenant des substances actives permettant de les utiliser pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes indési-

rables de plantes ou d'animaux causant des dommages aux denrées alimentaires, aux produits agricoles, aux bois et aux produits ligneux, ou des aliments pour animaux. Au niveau réglementaire on distingue les produits phytosanitaires ou phytopharmaceutiques pour la protection des végétaux (Directive n° 91/414/CEE, 1991) abrogée le 14 juin 2011 par le Règlement (CE) N° 1107/2009 (2009) des biocides visant avant tout la protection de la santé animale et humaine (Directive n° 98/8/CE, 1998). Mal utilisés en termes de quantité et en raison de leurs faibles pouvoir de dégradation, les pesticides peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou contaminer les milieux naturels, c'est ce qu'on appelle la bioaccumulation.

Leurs usages sont majoritairement réservés à l'agriculture Blanchoud *et al.* (2004) mais ils étaient et sont encore aussi très utilisés pour le traitement des surfaces urbaines (voieries, voies ferrées, espaces verts).

### 1.3.2.1 Les sources d'émissions des pesticides

Ces composés entrent dans l'atmosphère par l'intermédiaire de deux mécanismes, la dérive au moment de l'épandage sous l'effet du vent et de la chaleur, et la volatilisation sur les sols traités.(Feigenbrugel, 2005; Scheyer, 2004; Sauret, 2002). La volatilisation survient à la surface des plantes et/ou lors de l'érosion éolienne des sols traités. La durée de persistance de ces composés est variable et dépend de paramètres climatiques et de la nature du sol.(Scheyer, 2004). Ces deux mécanismes d'introduction dans l'atmosphère sont expliqués ci-dessous.

#### La dérive des pesticides lors de l'épandage

D'après Cross *et al.* (2001) jusqu'à 50% des pesticides lors de leur application n'atteignent pas les surfaces à traiter. La dérive au moment de l'épandage va dépendre fortement de la manière d'application des composés.

On distingue deux modes d'applications :

- La pulvérisation avec un flux dirigé vers le sol.
- La pulvérisation multidirectionnelle effectuée à partir du sol et parfois par voie aérienne, qui induit de manière générale une plus forte dérive que la pulvérisation directe vers le sol (Ware *et al.*, 1969) dans Feigenbrugel (2005).

Certains facteurs climatiques vont favoriser cette dérive, notamment lorsque l'on a un temps sec et chaud la diminution des tailles des gouttelettes émises va permettre une meilleure diffusion vers l'atmosphère.(Briand *et al.*, 2002). Toutefois le vent ainsi que la vitesse associée restent les principaux facteurs de dérive. Pour éviter ces pertes, des surfactants ont été ajoutés afin d'augmenter la tension superficielle de la goutte et ainsi limiter l'évaporation du solvant. Ces surfactants jouent un rôle important dans la formulation du pesticide parfois plus important que la substance active elle même.

#### La volatilisation

Ce terme comprend tous les processus physico-chimiques de transfert des composés du sol ou des plantes vers l'atmosphère.(Feigenbrugel, 2005). On y distingue deux types de volatilisation :

- La volatilisation post-application qui est engendrée par l'évaporation des pesticides sur les surfaces. Elle peut s'étaler sur des périodes relativement longues et ainsi expliquer la présence des pesticides hors des périodes d'épandage. L'efficacité dépend des conditions

météorologiques ainsi que la nature des particules atmosphériques. L'augmentation de l'humidité relative favoriserait la volatilisation (Briand *et al.*, 2003) ainsi que l'augmentation de la température (Bedos *et al.*, 2002).

- L'érosion éolienne : Dans ce cas les composés sont transportés par le vent et pénètrent dans l'atmosphère. Comme lors de la volatilisation post-application les conditions météorologiques sont prépondérantes (vitesse du vent, humidité) mais également la nature et les conditions du sol (nature du couvert végétal, humidité du sol, nature du sol) ainsi que la taille des particules résultant de l'érosion. En effet, plus la particule sera petite plus elle pourra être transportée et avoir un temps de résidence long qui peut être de l'ordre de la semaine (Alfaro *et al.*, 2004). Quant aux particules plus grossières, leurs temps de résidence sont beaucoup plus courts car celles-ci, du fait de leurs masses, vont se déposer assez rapidement à une distance de l'ordre de quelques mètres. En règle générale ce mode de contamination n'est pas le plus important comparé à la volatilisation post-application.

### 1.3.2.2 Les pesticides dans l'atmosphère

#### La répartition gaz/particule

Une fois émis dans l'atmosphère, les pesticides se répartissent entre les phases gazeuse, aqueuse et particulaire et leurs distributions dépendent majoritairement de leurs propriétés physico-chimiques (pression de vapeur, constante de Henry) mais également des conditions climatiques (température vent, hauteur des nuages). (Tsal et Cohen, 1991; Briand *et al.*, 2002). La forme sous laquelle se trouve le pesticide va nous permettre de prédire son devenir atmosphérique. En règle générale les pesticides présentent une forte affinité pour la phase particulaire (Sauret, 2002) ( cf tableau 1.10).

La distribution des composés organiques a déjà été traitée dans de nombreuses études notamment pour les HAP Pankow (1991, 1994); Jenkins *et al.* (1996); Morville (2005) mais également pour les polychlorobiphényles (PCB) Bidleman et Foreman (1987). Des études ont également été menées sur la distribution des produits phytosanitaires (Granier et Chevreuil, 1997; Sanusi *et al.*, 1999; Sofuoglu *et al.*, 2004; Scheyer, 2004). On exprime généralement cette séparation gaz/ particule à l'aide d'un coefficient de partition noté " $K_p$ ", qui traduit l'équilibre d'un composé entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ce coefficient est calculé selon l'équation 1.3 (Feigenbrugel, 2005).

$$K_p = \frac{[P]}{[G] * [TSP]} \quad (1.3)$$

Avec  $K_p$  le coefficient de partage gaz/ particule à l'équilibre en ( $\text{m}^3 \text{mg}^{-1}$ ) et  $[G]$  et  $[P]$  respectivement les concentrations gazeuses et particulaires du composé en ( $\text{mg m}^{-3}$ ),  $[TSP]$  en ( $\text{mg m}^{-3}$ ) la concentration totale de particules en suspension.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer cette répartition, notamment grâce au modèle de Junge (1977)( extrait de (Feigenbrugel, 2005)) qui est l'un des premiers modèles de répartition gaz/particule. Ce modèle considère qu'un équilibre de sorption des gaz avec les particules est atteint rapidement dans l'atmosphère. Ce modèle est expliqué plus en détail dans la thèse de Feigenbrugel (2005). Il en ressort principalement que pour un composé dont la pression de vapeur saturante est supérieure à  $2 \cdot 10^{-4} \text{Pa}$ , plus de 90% de la substance se retrouvera en phase gazeuse. À l'inverse, quand la pression de vapeur saturante est inférieure à  $2 \cdot 10^{-6} \text{Pa}$ , plus de 90% de la

molécule sont adsorbés sur la phase particulaire. Cela s'explique par le fait que lorsque la pression de vapeur saturante à 25°C est faible, celle-ci va induire une grande volatilité des composés ce qui facilite l'adsorption sur les particules lors de la condensation (Sauret *et al.*, 2008).

Ce modèle n'est pas parfait pour expliquer intégralement la répartition gaz/particule des pesticides en raison des nombreux paramètres physico-chimiques contrôlant les mécanismes de désorption (Sanusi *et al.*, 1999). C'est pourquoi on retrouve associé à ce modèle l'étude des phénomènes physiques d'adsorption sur les particules, grâce au modèle de sorption linéaire de Langmuir.

$$\log K_p = \frac{a}{T} + b \quad (1.4)$$

Avec T la température (K) et a et b les constantes spécifiques du composé étudié. Mais de faibles corrélations ont été observées entre le  $\log K_p$  et l'inverse de la température (Sanusi *et al.*, 1999). Ce modèle ne permet pas d'expliquer de manière générale la répartition des pesticides dans l'atmosphère. Il semble qu'il faille tenir compte d'autres paramètres tels que l'humidité relative mais de manière plus importante, la nature des particules (Fernandez *et al.*, 2002).

Il est donc important de regarder le coefficient de partage octanol/air qui exprime la tendance qu'a un composé de migrer de l'air vers un produit organique. D'après Finizio *et al.* (1997) l'octanol présenterait les mêmes propriétés absorbantes que les particules atmosphériques. L'association des termes  $K_p$  et  $K_{ow}$  repris dans le modèle de Sofuoglu *et al.* (2004) donne de bons résultats pour certains pesticides.

L'étude de la distribution gaz/particule des composés dans l'atmosphère est très complexe et nécessite de prendre en compte de nombreux paramètres. Il est important de comprendre que cette distribution n'est pas générale et dépend fortement des conditions météorologiques. Toutefois nous avons repris dans le tableau 1.10 les grands processus physico-chimiques pouvant aider à définir une tendance de cette répartition sur les pesticides étudiés dans le cadre du projet INOGEV.

Tableau 1.10: Propriétés physico-chimique des pesticides INOGEV et leur distribution gaz/particules dans l'atmosphère

Pesticides	Gaz	Particule	Références	Constante de henry à 25°C (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	interprétation	Pression de vapeur saturante à 25°C (mPa)	interprétation	Partage octanol/ eau logK <sub>ow</sub>	interprétation
<b>herbicides</b>									
AMPA	-	+		0,16	volatilité modérée				
Glyphosate	-	+		2,10*10 <sup>-07</sup>	non volatil	0,0131	volatil	2,5	faible mobilité
Isoproturon	11,10%	88,90%	(Junge, 1977)	1,46*10 <sup>-05</sup>	non volatil	5,5*10 <sup>-3</sup>	volatil	0,02	faible
Mecoprop-p	-	+		5,70*10 <sup>-05</sup>	non volatil	0,23	volatil	-0,83	faible
2,4D	30,10%	69,90%	(Junge, 1977)	1,30*10 <sup>-05</sup>	non volatil	0,0187	volatil	4,62	élévé
Trichlopyr	-	+		2,90*10 <sup>-03</sup>	non volatil	0,1	volatil	-0,81	faible
2,4-MCPA	-	+		5,50*10 <sup>-05</sup>	non volatil	0,4	volatil	4,14	élévé
Acetochlore	-	+		2,2*10 <sup>-02</sup>	volatil	2,2*10 <sup>-2</sup>	volatil	3,05	élévé
S-Metolachlore	99,40%	0,60%	(Junge, 1977)	2,20*10 <sup>-03</sup>	non volatil	3,7	volatil	5,2	élévé
Pendimethalin	-	+		2,73*10 <sup>-03</sup>	non volatil	1,94	volatil	2,49	faible
Metazachlore	-	+		5,9*10 <sup>-05</sup>	non volatil	0,093	volatil	4,2	élévé
Diffufencanil	-	+		1,18*10 <sup>-02</sup>	non volatil	4,25*10 <sup>-3</sup>	volatil	2,87	modéré
Dinuron	-	+		2,00*10 <sup>-06</sup>	non volatil	1,15*10 <sup>-3</sup>	volatil	3,66	élévé
Terbutryne	-	+		1,50*10 <sup>-03</sup>	non volatil	0,13	volatil		
<b>Insecticide</b>									
Chlorfenviphos	-	+		—	—	0,53	volatil	3,8	élévé
Endosulphan A	-	+		0,83	volatil	0,83	volatil	4,75	élévé
Aldrine	-	+		1,72*10 <sup>01</sup>	volatilité modérée	3	volatil	6,5	élévé
Dieltine	-	+		0,024	volatil	0,024	volatil	3,7	élévé
Isodrine	-	+		39,21	volatilité modérée	5,866	volatil	6,75	élévé
Deltamethrine	-	+		3,10*10 <sup>-02</sup>	non volatil	0,0000124	état intermédiaire	4,6	élévé
<b>Fongicide</b>									
Folpel	-	+		2,10*10 <sup>-02</sup>	volatil	2,1*10 <sup>-02</sup>	volatil	3,02	élévé
Epoiconazole	-	+		4,71*10 <sup>-04</sup>	non volatil	1*10 <sup>-2</sup>	volatil	3,3	élévé
Tebuconazole	-	+		1,00*10 <sup>-05</sup>	non volatil	1,3*10 <sup>-3</sup>	volatil	3,7	élévé
Fenpropidine	99,80%	0,20%	(Junge, 1977)	10,7	volatilité modérée	17	volatil	2,6	faible
chlorothalonil	-	+		2,50*10 <sup>-02</sup>	non volatil	0,076	volatil	2,94	modéré
Carbendazime	-	+		3,60*10 <sup>-03</sup>	non volatil	0,09	volatil	1,48	faible
<b>Algicide</b>									
Isothiazolinone	-	+							
Irgarol 1051	-	+							
<b>Molluscide</b>									
Métaldéhyde	-	+		3,5	volatilité modérée	6600	volatil	0,12	faible

### La répartition gaz/liquide

Cette répartition est principalement gouvernée par la constante de Henry. D'après Seinfeld et Pandis (1998) dans Feigenbrugel (2005) la fraction  $f_x$  d'un composé non réactif dissous dans les gouttes d'eau des nuages peut être donnée par l'équation 1.5.

$$f_x = \frac{H * R * T * L_{wc}}{H * R * T * L_{wc} + 1} \quad (1.5)$$

Avec H la constante de Henry ( $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), R la constante des gaz parfaits ( $0,08205 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $L_{wc}$  la constante sans dimension représentant la quantité moyenne d'eau liquide contenue dans les nuages ( $4,2 * 10^{-7}$ ) (Kolb, 1994). Quand la valeur de cette fraction est élevée cela indique que le dépôt par voie humide sera la voie d'élimination la plus importante et que les réactions de dégradations photochimiques auront essentiellement lieu dans la phase aqueuse.

### Transport et dégradation

Une fois les pesticides dans le compartiment atmosphérique il est faux de croire que ces derniers vont simplement s'éliminer en se déposant, en effet l'atmosphère est un puissant réacteur chimique où vont se produire de nombreuses réactions de dégradation. Certes, l'atmosphère est le principal vecteur de dissémination des produits phytosanitaires mais c'est également une voie importante de dégradation (Monod, 2008). À l'échelle mondiale les pesticides entrent dans l'atmosphère dans les régions chaudes et humides puis se condensent dans les régions froides du globe (pôles) (Wania et Mackay, 1993; Simonich et Hites, 1995).

Les pesticides sont dégradés dans l'atmosphère principalement par des dégradations de photolyse directe (action des radiations solaires) et indirecte (oxydation par les radicaux OH et l'ozone) en phase gazeuse. (Atkinson *et al.*, 1999; Marcheterre *et al.*, 1988; Kwok et Atkinson, 1995). La répartition gaz/particule des pesticides est importante, en effet les pesticides en phase gazeuse sont plus soumis aux mécanismes de dégradation tandis qu'en phase particulaire ces réactions sont beaucoup plus lentes (Bossan *et al.*, 1995).

Les produits de dégradation sont en général moins toxiques que le composé de base, mais dans certains cas il peut rester tout aussi actif cela s'explique par le fait que le produit de dégradation est la substance active rémanente, ce qui induit une plus grande toxicité pour l'environnement de par l'accumulation de la substance dans l'environnement (Lanyi et Dinya, 2005). Le dosage est rendu difficile dans les différents compartiments atmosphériques du fait de la faible concentration de ces substances.

#### 1.3.2.3 L'élimination de l'atmosphère des pesticides : le dépôt sec/ le dépôt humide

Les principales voies de sortie des pesticides de l'atmosphère s'ils n'ont pas été totalement dégradés restent le dépôt humide et le dépôt sec. Lors du dépôt sec, les pesticides vont se déposer soit sous forme gazeuse ou soit sous forme particulaire. La vitesse de dépôt sera fortement influencée par de nombreux paramètres que nous verrons par la suite (tailles des particules, propriétés de surface, les conditions météorologiques). Le moyen d'évaluer cette quantité de dépôt sec sera présenté plus tard dans le chapitre méthodologie.

En ce qui concerne le dépôt humide, les pesticides vont subir les mécanismes classiques (1.1.3). Les dépôt humides des gaz dépendent fortement de la solubilité et peuvent donc être caractérisés

par la loi de Henry : plus les composés sont solubles plus ils sont sensibles au lessivage. (Scheyer, 2004).

Les études menées jusqu'à présent sur les pesticides n'ont pas permis de définir clairement quelle est la part de retombée sèche et la part de retombée humide. Les concentrations sont reprises dans le tableau 1.11.

Tableau 1.11: Concentrations de produits phytosanitaires dans les retombées atmosphériques

	Chassieu (Lyon) <sup>1</sup>		Pin Sec (Nantes) <sup>2</sup>	Strasbourg <sup>3</sup>	Belgique <sup>4</sup>
	Retombée sèche (ng g <sup>-1</sup> )	Retombée humide (ng L <sup>-1</sup> )	Retombée totale (ng L <sup>-1</sup> )	Retombée humide (ng L <sup>-1</sup> ) min - max	Retombée humide (ng L <sup>-1</sup> )
Atrazine	6.9	0.475	—	< LQ - 6248	1300
Chlorfenvinphos	5	0.1	—	NR	NR
Diuron	32,67	6	<20	< LQ - 1025	6400
Isoproturon	739.29	64	—	NR	NR
Simazine	1.33	0.59	—	NR	NR
Glyphosate			200	NR	2,8 - 483
AMPA			245	NR	20
Métaldehyde			123	NR	NR
Mecoprop			<50		NR

NR : non renseigné

<LQ : inférieur aux limites de quantifications

<sup>1</sup> (Becouze, 2010)

<sup>2</sup> (Lamprea, 2009)

<sup>3</sup> (Scheyer, 2004)

<sup>4</sup> (Quaghebeur *et al.*, 2004)

Les pesticides ne se retrouvant pas systématiquement tout au long de l'année avec de plus des concentrations faibles, il est difficile d'établir des flux atmosphériques annuels. Toutefois quelques valeurs de flux sont présentées dans le tableau 1.12. La présence de ces composés s'explique majoritairement par des phénomènes de volatilisation. Dans l'études de (Quaghebeur *et al.*, 2004) le glyphosate et l'AMPA sont détectés jusqu'à 3 mois après leur période d'application.

Tableau 1.12: Flux de pesticides dans les retombées atmosphériques totales en  $\mu\text{g ha actif}^1$

	Chassieu (max) <sup>1</sup>	Sucy-en-Brie (max) <sup>2</sup>	Ecully (max) <sup>1</sup>
Alachlore	1830	NR	<LQ
Atrazine	431	NR	2017
Chlorfenvinphos	3	NR	10
Diuron	1176	2000	<LQ
Isoproturon	1451	2000	711
Simazine	509	2000	478

<sup>1</sup> (Becouze, 2010)

<sup>2</sup> (Zgheib, 2009)

### 1.3.2.4 Les pesticides dans les eaux pluviales

Tableau 1.13: Ordre de grandeur des pesticides à l'exutoire des réseaux d'eaux pluviales en  $\mu\text{g L}^{-1}$

	Nantes <sup>1</sup>		Paris <sup>2</sup>	Londres <sup>3</sup>
	Temps sec	Temps pluie	(min - max)	(min-max)
Glyphosate	0,2 - 0,6	2,2 - 3,3	1,11 - 6,96	—
AMPA	<0,1 - 0,5	0,2 - 0,4	0,96 - 3,26	—
Diuron	0,1 - 0,16	0,1 - 0,2	0,33 - 0,71	0,1 - 0,34
Simazine	—	—	0,03 - 0,15	0,08 - 0,45
Isoproturon	—	—	0,05 - 0,08	—

<sup>1</sup> (Lamprea, 2009)

<sup>2</sup> (Zgheib, 2009)

<sup>3</sup> (Revitt *et al.*, 2002)

Comme le montre le tableau 1.13 il est très difficile de comparer différents sites, en effet les pesticides recherchés dans chaque études ne sont pas systématiquement les mêmes en raison des pratiques sur les sites (désherbage, proximité agriculture, ...). À Nantes des études menées par Ruban *et al.* (2005), dans une zone péri-urbaine ont rapporté des concentrations en Diuron glyphosate et AMPA dans des eaux de ruissellement qui varient respectivement entre 0,5 et 3,0 - 0,2 et 3,0 et 0,1 et 0,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Les concentrations maximales étant observées pendant les périodes estivales. Sur le bassin du Pin-Sec, Lamprea (2009) a montré que malgré des politiques de réduction des pesticides prises par la municipalité, des concentrations en glyphosate de l'ordre de 3  $\mu\text{g L}^{-1}$  ont pu être observées.

En termes de flux, la contribution atmosphérique au réseau d'eaux pluviales est très faible et très variable en fonction des composés étudiés. Zgheib (2009) a montré une contribution de l'atmosphère allant de 1% pour le glyphosate à 55% pour l'isoproturon et le métaldéhyde.

### 1.3.3 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont au cœur de nombreuses études depuis plusieurs années. En effet les HAP appartiennent à un groupe de polluants atmosphériques ubiquistes que l'on appelle Polluants organiques persistants (POP). Les POP sont soumis à des contrôles au niveau des émissions atmosphériques depuis 1998 par le protocole de l'United Nations Economic Commission for Europe (UNECE). Les HAP sont une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène dont la structure comporte au minimum deux cycles aromatiques condensés. Selon le nombre de cycles ils sont classés comme étant légers si leur nombre de cycles est inférieur à 3, ou lourds (de quatre à six cycles). Ils sont peu solubles dans l'eau et peu volatils (à l'exception de certains composés volatils).

#### 1.3.3.1 Les sources d'émissions des HAP

Les sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont à la fois d'origines naturelle et anthropique. Les origines naturelles sont principalement les feux de forêts et les éruptions volcaniques. (Nikolaou *et al.*, 1984). Étant plus nombreuses et émettant des teneurs plus importantes

les sources issues des activités humaines sont les plus importantes. On y trouve notamment les sources pétrolières qui correspondent plus à des activités de pétrogénèse à basse température, et les sources pyrolitiques correspondant plus à des processus de combustion à haute température des matières organiques (charbon, pétrole, ordures ménagères, carburant des moteurs à essence et diesel). En milieu urbain les principales sources de HAP sont en majorité les rejets automobiles ainsi que le chauffage résidentiel (Caricchia *et al.*, 1999; Rocher, 2003; Gasperi, 2006) dont la contribution augmente significativement en hiver, pouvant même représenter jusqu'à 80% des émissions annuelles des HAP totaux (Lohmann *et al.*, 2000). En ce qui concerne les rejets automobiles, il est à noter que les moteurs diesels émettent 3 à 4 fois plus de HAP particuliers que les véhicules essences (Combet *et al.*, 1993). Pour les véhicules à essence, les émissions des HAP sont 20 fois plus importantes dans le cas d'utilisation à froid (Combet *et al.*, 1993) et pour les moteurs diesel cette différence est d'un facteur 1,5. La puissance du moteur et la vitesse moyenne influencent également le taux d'émission. De plus, l'utilisation de pots catalytiques fait chuter les quantités de HAP émises d'un facteur compris entre 20 et 1000 (Rogge *et al.*, 1993). Enfin il a été montré que les émissions provenant de moteurs à essences contiennent des HAP de plus hauts poids moléculaires (benzo[a]pyrène, dibenz[a,h]anthracène) que les émissions de moteurs diesels (Miguel *et al.*, 1998). En plus de ces sources des processus plus d'ordre mécanique sont importants comme l'usure des pneus, des phénomènes d'abrasion des revêtements routiers et des freins.

### 1.3.3.2 Les HAP dans l'atmosphère

Les HAP peuvent être transportés sur de longues distances et dans leur globalité (particule et gaz) ils présentent des teneurs variables dépendantes du composé. Dans les atmosphères urbaines ces concentrations peuvent varier de quelques  $\text{ng m}^{-3}$  à plusieurs centaines de  $\text{ng m}^{-3}$ . De plus, au niveau local des variations peuvent être détectées à proximité des sources d'émissions).

Tableau 1.14: Concentration des HAP dans l'atmosphère ( $\text{ng m}^{-3}$ ) ((Delhomme, 2008))

Lieu de prélèvement	Caricchia <i>et al.</i> (1999)			Smith <i>et al.</i> (1995)		Morville (2005)		
	Naples (Italie)			Birmingham (UK)		Strasbourg (France)		
Phase collectée	PM <sub>10</sub>			PUF + PM <sub>10</sub>		PUF + PM <sub>10</sub>		
Période de prélèvement	Septembre 1996	Mars 1997	Juin 1997	Été	Hiver	Avril- Mai 2002	Octobre-novembre 2003	Janvier-février 2004
Naphtalène				1,87	13,29	9,48	50,83	98,63
Acénaphène				4,23	13,50	26,12	24,54	
Fluorène				7,0	13,66	9,23	9,65	10,83
Phénanthrène	0,93	0,51	0,14	3,84	24,08	12,29	27,41	43,24
Anthracène	0,14	0,10	0,04	0,61	4,49	0,29	2,08	6,77
Fluoranthène	0,74	1,03	0,16	2,01	12,37	6,01	7,58	18,1
Pyrène	1,21	1,54	0,22	3,33	38,06	3,02	4,86	8,04
Benzo[a]anthracène	0,93	0,91	0,14	0,34	5,59	0,40	2,32	2
Chrysène	1,40	1,58	0,34	0,61	6,69	0,69	1,56	1,31
Benzo[e]pyrène	5,57	3,30	1,21					
Benzo[b]fluoranthène				0,38	2,15	0,32	2,34	2,7
Benzo[k]fluoranthène	5,47	3,11	1,08	0,16	1,21	0,18	1,05	1,17
Benzo[a]pyrène	1,43	1,08	0,20	0,25	0,81	0,44	3,06	3,39
Benzo[g,h,i]pérylène	8,91	4,66	1,97	0,76	1,97	0,88	3,32	3,24
Dibenz[a,h]anthracène	0,25	0,16	0,07	0,07	0,83		0,17	0,37
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	3,75	2,12	0,92	0,42	1,96	0,43	1,66	1,53
Coronène	5,53	2,79	1,65	0,27	1,03	0,35	1,00	0,88

Des variations saisonnières sont également à noter (Mantis *et al.*, 2005), avec notamment des pics de concentrations en hiver (cf figure 1.14). Cette plus grande teneur s'explique par :

- Une plus grande stabilité des couches atmosphériques limitant les mécanismes de dispersion.
- Un plus faible ensoleillement limitant ainsi les réactions de dégradation des HAP (photodégradation).
- L'augmentation des émissions dues au chauffage domestique.

Cependant des études ont tendance à montrer une baisse des HAP dans l'atmosphère (Coleman, 1997).

Les HAP sont présents dans l'atmosphère à la fois sous forme associée aux particules des aérosols (particulaire) et dans la phase gazeuse des aérosols (gazeuse). Le conditionnement de ces composés dans ces compartiments dépend de plusieurs paramètres. En raison de la haute volatilité des HAP, ils peuvent soit se retrouver sous forme particulaire, soit sous forme gazeuse (Mastral et Callén, 2000). Ceux formés de 2 à 3 cycles sont majoritairement concentrés dans la phase gazeuse, tandis que ceux contenant plus de 3 cycles se retrouvent plus en phase particulaire. Cependant cette répartition ne se fait pas uniquement en fonction de la structure du composé ; en effet, il faut également tenir compte des paramètres comme la pression de vapeur saturante, la température ambiante, la taille, la composition et la surface des particules des aérosols. L'ensemble de ces caractéristiques associé au caractère volatile des composés vont permettre de définir l'état de diffusion dans l'atmosphère. En règle générale 70 à 90% des HAP totaux sont adsorbés sur les particules à température ambiante (Nikolaou *et al.*, 1984). De plus ils sont tout d'abord associés en nombre au mode nucléation des aérosols ( $D_p < 0,2\mu\text{m}$ ) ensuite un peu moins dans le mode accumulation et très faiblement chez les grosses particules (Liu *et al.*, 2006). En termes de masse, ils sont majoritairement concentrés dans le mode accumulation, il paraît donc important d'étudier ces composés dans la fraction  $\text{PM}_{10}$ . D'ailleurs depuis 1987 l'agence pour la protection de l'environnement américaine (U.S. EPA) publie les concentrations des HAP dans l'air seulement pour les particules égales ou inférieures à  $10\mu\text{m}$ . De plus en plus on retrouve des études parlant des  $\text{PM}_{2,5}$  voir des  $\text{PM}_1$ , ces dernières présentant un intérêt particulier pour les risques sanitaires. En effet plus la particule est petite plus elle pourra pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire. Nous verrons par la suite que les HAP ont tendance à se fixer sur les particules fines ( $<1\mu\text{m}$ ) du fait de la condensation des HAP gazeux sur les particules submicroniques. D'après les travaux de Goriaux (2006) les paramètres environnementaux tels que la température et la pression de vapeur semblent contrôler majoritairement la répartition gaz-particule des HAP en suspension dans l'atmosphère.

Les concentrations en HAP dans les précipitations (cf tableau 1.15) montrent également une grande variabilité inter sites mais aussi des variations saisonnières avec des concentrations beaucoup plus importantes en hiver qu'en été (cf. tableau 1.15).

Tableau 1.15: Concentrations des HAP dans les eaux météoritiques en ng L<sup>-1</sup>

	Strasbourg <sup>1</sup>		Hannovre (Allemagne) <sup>2</sup>	Toulouse
	été 2002	hiver 2002 - 2003	1990	2004
NAPH	—	125,3	NR	12,15
ACE	—	30,1	NR	1,4
FLU	2,5	32,6	25 - 457	2,25
PHEN	—	102,3	—	14,15
ANTH	—	8,5	—	NR
FLT	45,8	355,2	NR	3,35
PYR	17,6	70,5	9,5 - 304	2
BaA	4,6	9,4	1,3 - 86	NR
CHRY	—	138,5	NR	1,05
BbF	—	4,8	4,5 - 166	0,95
BkF	14,3	30,8	1,3 - 142	0,3
BaP	110,6	355,6	1,1 - 187	0,4
DBahA	3,8	75,8	<1 - 12	NR
BghiP	5,6	66,2	1,7 - 103	NR
INPY	—	30,2	1,6 - 137	0,65
Co	—	5,5	NR	NR

<sup>1</sup> (Delhomme *et al.*, 2007)

<sup>2</sup> (Levsen *et al.*, 1991)

<sup>3</sup> (Laboratoire Central de Surveillance et de la Qualité de l'Air, 2004)

### 1.3.3.3 Elimination des HAP du compartiment atmosphérique

Les HAP sont évacués du compartiment atmosphérique par deux types de mécanisme : Le dépôt (sec et humide) et la réactivité.

En ce qui concerne le dépôt sec des HAP on retrouve les phénomènes d'impaction, sédimentation et la diffusion des gaz. Ce phénomène va largement dépendre de la taille des particules auxquelles les HAP sont associés. (Goriaux, 2006).

Pour les dépôts humides on retrouve comme pour les pesticides les phénomènes de rain out et de wash out.

Les HAP sont aussi transformés lors de réactions chimiques avec différents oxydants présents en phase gazeuse et principalement l'ozone (O<sub>3</sub>) le radical hydroxyle (OH) et les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>). Il est largement reconnu que les mécanismes de photo-dégradation représentent un facteur important de décomposition atmosphérique (Delhomme, 2008; Goriaux, 2006). Les réactions seront différentes que l'on soit en phase particulaire ou en phase gazeuse :

- En phase gazeuse, la principale voie de dégradation est la réaction avec le radical OH<sup>-</sup> avec des temps de demi-vie de l'ordre de l'heure Zielinska (2005) dans (Goriaux, 2006).
- En phase particulaire, les réactions de photo-oxydation, d'ozonation ou de nitrification vont avoir un rôle beaucoup plus important dans la dégradation des composés. La vitesse de dégradation va être contrôlée par de nombreux paramètres comme la nature des particules, l'humidité relative et la concentration des HAP (Goriaux, 2006).

Tableau 1.16: Flux de retombées atmosphériques totales en HAP en zones urbanisées ([Gasperi, 2006](#))

Référence	( <a href="#">Golomb et al., 1997</a> )	( <a href="#">Ollivon et al., 2002</a> )	( <a href="#">Azimi et al., 2005</a> )	( <a href="#">Motelay-Massei et al., 2007</a> )
site	Etats-Unis	France	France (Paris) P-E A-H	France (Havre)
HAP ( $\mu\text{g m}^2 \text{an}^{-1}$ )	900	234	92-144 184-216	209

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

Le tableau 1.16 présente la variation des flux de HAP au cours de l'année. Les périodes hivernales montrent les plus forts flux de HAP. Lorsque l'on regarde en moyenne sur la France les flux restent dans les mêmes ordres de grandeur. Ces pics de flux, étant donné que le trafic automobile reste constant tout au long de l'année, sont expliqués majoritairement par l'apport du chauffage urbain ([Azimi et al., 2005](#); [Lamprea, 2009](#)). Les émissions dues au trafic automobile ont été estimées à 15 à 35% ([Motelay-Massei et al., 2007](#)).

#### 1.3.3.4 Les HAP dans le réseau d'eaux pluviales

Comme le montre la figure 1.17 les concentrations sont extrêmement variables d'un site à l'autre. Les concentrations varient de quelques ng à plusieurs  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Les études précédentes ([Lamprea, 2009](#)) effectuées sur le bassin versant du Pin Sec ont montré que l'origine des HAP était principalement liée au trafic automobile. Le fluoranthène et le pyrène y sont les plus représentés. Au sein du bassin des variations ont été notées dans les eaux provenant des zones avec un trafic dense.

Tableau 1.17: Ordre de grandeur des concentrations des HAP dans le réseau d'eaux pluviales (([Bressy, 2010](#)))

Références	Type de données	Concentrations ( $\mu\text{g/l}$ )
<a href="#">Rossi (1998)</a>	Suisse, résidentiel	0,59 - 5,0
<a href="#">Ruban et al. (2005)</a>	France, Nantes, périurbain 88 ha	0,14
<a href="#">Hwang &amp; Foster (2006)</a>	USA, urbain à périurbain*	1,5 - 12,5
<a href="#">Motelay-Massei et al. (2006)</a>	France, Le Havre, urbain	0,49 - 34
<a href="#">Ngabe et al. (2000)</a>	USA, Columbia, urbain dense	0,4 - 16
	USA, Georgetown, petite ville	0,04 - 3,8
<a href="#">Rule et al. (2006)</a>	Angleterre, urbain	0,5 - 1,0
<a href="#">Stein et al. (2006)</a>	USA, Los Angeles, imperméabilisation > 50 %	2,7± 1,8
	USA, Los Angeles, imperméabilisation < 90 %	0,45± 0,44
<a href="#">Lamprea (2009)</a>	France, Nantes, résidentiel dense 31 ha	0,035 - 0,27
	France, Nantes, urbain, 178 ha	0,09 - 4,7
<a href="#">Zgheib (2009)</a>	France, Île-de-France, pavillonnaire, 215 ha	0,68 - 5,6
	France, Île-de-France, urbain, 230 ha	0,88 - 6,5

\* $\Sigma$  35 HAP

Zgheib (2009) lors de son étude a montré que l'atmosphère contribue à une hauteur de 15% à la pollution des eaux pluviales. Les HAP provenant à 85% du ruissellement urbain.

### 1.3.3.5 La toxicité

Les HAP sont des molécules neutres, très réduites et hydrophobes. Du fait de leur caractère mutagène, cancérigène et toxique une liste de 15 HAP (cf tableau 1.18) a été dressée par l'agence de protection de l'environnement américaine (EPA). En effet, une fois intégrées dans l'organisme, ces molécules se transforment par l'action d'enzymes donnant des dihydriols et/ ou des ponts époxydes (hautement cancérigène car réagissant très facilement avec l'ADN et entraînant ainsi des réactions mutagéniques). Certains HAP peuvent également affecter la reproduction et le développement fœtal. La toxicité va dépendre fortement de la molécule et de la dose considérée. Il existe trois mécanismes de pénétration dans l'organisme : inhalation, ingestion et voie cutanée. La principale voie est l'ingestion des aliments (viandes, poissons) grillés sur le feu ainsi que les huiles et graisses végétales, et enfin le thé et le café (Delhomme, 2008). L'absorption par les voies respiratoires est également très importante, notamment par la cigarette et la pollution des émissions automobiles et industrielles. Ce risque s'accroît du fait que les HAP dans l'atmosphère, bien qu'ils soient présents dans la phase vapeur, sont majoritairement liés à la phase particulaire des aérosols. De plus ils sont fortement concentrés dans la fraction granulométrique inhalable (D'après Baek *et al.* (1991) environ 95% d'entre eux). Les risques de cancer seraient de  $9.10^{-5}$  par  $\text{ng m}^{-3}$  de benzo[a]pyrène.

Tableau 1.18: Propriétés physico-chimiques des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Lampra, 2009)

HAP	Abréviation	Masse moléculaire	Log Kow	Solubilité dans l'eau ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Numéro CAS
Naphtalène	Nap	128	3,37	31,7	091-20-3
Acénaphthène	Ace	154	4,32	3,4	083-32-9
Fluorène	Flu	166	4,17	1,9	086-73-7
Phénanthrène	Phen	178	4,46	1,0	085-01-8
Anthracène	Ant	178	4,45	$3,0 \cdot 10^{-2}$	120-12-7
Fluoranthène	Flo	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	$5,7 \cdot 10^{-3}$	056-55-3
Chrysène	Chry	228	5,60	$2,0 \cdot 10^{-3}$	218-01-9
Benzo(b)fluoranthène	B[b]Fl	252	6,60	$1,2 \cdot 10^{-3}$	205-99-2
Benzo(k)fluoranthène	B[k]Fl	252	6,84	$4,3 \cdot 10^{-3}$	207-08-9
Benzo(a)pyrène	B[a]Py	252	6,00	$3,8 \cdot 10^{-3}$	050-32-8
Indéno(1,2,3 c,d)pyrène	I[1,2,3-cd]Py	276	6,70	$\epsilon$	193-39-5
Dibenzo(a,h)anthracène	Db[a,h]An	278	6,00	$0,5 \cdot 10^{-3}$	053-70-3
Benzo(g,h,i)pérylène	B[g,h,i]Pe	276	7,00	$0,3 \cdot 10^{-3}$ -	191-24-2

### 1.3.3.6 Outils d'identification des origines 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 1.19). Ainsi, la présence de fluoranthène et de pyrène semble être révélatrice d'une origine pyrolytique (Colombo *et al.*, 1989; Zheng *et al.*, 1997). Ils indiquent plus particulièrement une combustion liée aux sources mobiles comme les véhicules diesel ou essence (Dörr *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 (Dörr *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 de (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 des HAP pétrogéniques plusieurs études environnementales se sont servies du rapport entre les HAP méthylés et les HAP parents. Des autres rapports peuvent également mettre en évidence les origines des HAP tels que le rapport entre fluoranthène et pyrène ou le rapport fluoranthène et la somme de fluoranthène et pyrène. Le tableau 1.20 synthétise les rapports fréquemment utilisés dans l'identification des sources de polluants dans les études environnementales.

Tableau 1.19: HAP caractéristiques permettant une identification directe (Gasperi, 2006)

HAP	Origine du composé	Référence
Chrysène	Pyrolytique	(Dörr <i>et al.</i> , 1996)
	Chauffage urbain	(Yang <i>et al.</i> , 1998)
	Incinérateurs Trafic automobile	
Fluoranthène	Pyrolytique	(Colombo <i>et al.</i> , 1989)
	Gaz d'échappement	
Pyrène	Pyrolytique	(Colombo <i>et al.</i> , 1989)
	Trafic automobile	(Budzinski <i>et al.</i> , 1997)
Benzo(a)anthracène	Pyrolytique	(Zheng <i>et al.</i> , 1997)
	Trafic automobile	

Tableau 1.20: Rapports indicateurs des sources de HAP (Poulain, 2005)

Rapports	Origine	Référence
Ph/An	<10 Pyrolytique	(Wu <i>et al.</i> , 1998)
Fl/Py	8-15 en milieu urbain	Maskaoui et al., (2002)
	>1 pyrolytique	
B(a)An/Chry	1,5 en milieu urbain	Zeng et Vista (1997)
	<1 pétrogénique>	
B(a)Py/B(ghi)Pe	1 pyrolytique	Klamer et Fomsgaard, (1993)
	1-5 pyrolytique	
Fl/(Fl+Py)	<0,5 pétrogénique	Yunker et al., (2002)
	0,5 pyrolytique	
An/(An+Ph)	<0,1 pétrogénique>	(Budzinski <i>et al.</i> , 1997)
	0,1 pyrolytique	
I[1,2,3-c,d]/(I[1,2,3-c,d]+B(ghi)Pe)	<0,2 pétrogénique>	Yunker et al., (2002)
	0,35 pyrolytique	
	0,2-0,35 intermédiaires	
B(a)An/(B(a)An + Chry)	> 0,5 pyrolytique	Wu et al., (2001)

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 de faible poids moléculaire (Light Molecular Weight) et les HAP de 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). De même les hopanes peuvent être utilisés comme traceurs de combustion des véhicules moteurs (Durand *et al.*, 2004). Cependant, des travaux récents mettent en évidence la non spécificité des HAP communément analysés en tant que marqueurs et suggèrent l'utilisation d'autres HAP plus spécifiques (Tobiszewski et Namiesnik, 2012).

## 1.4 Conclusion du chapitre 1

Ce chapitre a présenté le cadre réglementaire qui oriente la surveillance de la qualité de l'air et les besoins en recherche engendrés, en particulier les mécanismes de dépôt sec des aérosols. Il ressort de cette synthèse que le  $^{7}\text{Be}$  est un traceur potentiel des aérosols grâce à son origine purement naturelle. Les mécanismes de formation et de dépôt des particules par voie humide sont également définis.

Les potentielles sources des polluants étudiés ont été identifiées et la méthode d'observation par microscope électronique à balayage (MEB) peut constituer une approche intéressante pour distinguer les particules d'origine anthropique et celles d'origine naturelle.

Les autres outils d'identification des sources des polluants ont été présentés.

En ce qui concerne plus précisément les polluants étudiés dans le cadre de ce travail, les mécanismes d'évacuation du compartiment atmosphérique sont précisés. Les dépôts secs et humides concernent les éléments traces métalliques, les pesticides et les HAP. Des réactions de dégradation (photodégradation) peuvent aussi constituer des mécanismes d'évacuation de l'atmosphère très importants.

Au vu de ces travaux menés précédemment sur la pollution en milieu urbain, il apparaît nécessaire de se focaliser sur les flux de dépôt sec atmosphérique, pour lesquels peu de données sont actuellement disponibles. Cet aspect sera donc particulièrement abordé dans la suite de ce mémoire.

## Chapitre 2

# Matériel et Méthodes

Ce chapitre est consacré à la description des moyens mobilisés et des méthodes appliquées dans le but de quantifier les flux de polluants sur le bassin versant urbain du Pin Sec.

Dans un premier temps, le site d'étude est caractérisé par son contexte climatique, hydrologique et urbain.

L'instrumentation nécessaire pour la détermination des flux de polluants mais aussi pour le calcul du bilan de masse des polluants, a été mise en place sur ce site et est décrite dans la deuxième section de ce chapitre. Il s'agit notamment des mesures de débit et de prélèvement des échantillons d'eau à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales, des mesures de retombées atmosphériques sèches et humides et enfin des mesures de pluie.

La troisième partie détaille le traitement des échantillons d'eau et d'air, la description de la mise au point analytique, l'analyse des échantillons extraits (et reconcentrés), le calcul des flux mensuels de polluants et enfin la détermination des paramètres granulométriques des aérosols. Un dernier point est relatif aux incertitudes.

### 2.1 Le bassin versant du Pin Sec

Le bassin versant du Pin Sec (cf :figure2.1) fait l'objet d'un suivi depuis 2006 dans le cadre de l'Observatoire Nantais des Environnements Urbains (ONEVU). Plusieurs thèses ont notamment été menées sur ce bassin versant, traitant de l'hydrologie quantitative ([Le Delliou, 2009](#)) de la caractérisation des polluants ([Lamprea, 2009](#)) ou encore de flux d'énergie ([Bagga, 2012](#)). Cette thèse s'inscrit directement dans la suite des projets ONEVU en apportant une contribution sur les mécanismes de dépôt atmosphérique.

#### 2.1.1 Contexte climatique

Le bassin versant du Pin Sec se situe au nord-est de la ville de Nantes entre la Loire et l'Erdre. Le climat est de type océanique avec des pluies fréquentes mais de faible intensité. La hauteur moyenne annuelle de précipitations est d'environ 800 mm. De fortes variations annuelles peuvent être observées (1087 mm à Nantes en 1999 par exemple). Les températures sont douces avec des températures maximales moyennes en hiver de 5°C et en été de 18,5°C. La micro climatologie urbaine y a déjà été étudiée par [Ruban \*et al.\* \(2009\)](#). Elle y est définie comme étant la

résultante de l'interaction entre la morphologie urbaine et la climatologie régionale. Les processus physiques mis en jeu sont les transferts hydrologiques et énergétiques entre les surfaces urbaines et l'atmosphère, à des échelles variables, allant de la rue à l'agglomération. La mise en place de l'observatoire nantais des environnements urbains (ONEVU, anciennement secteur atelier pluridisciplinaire) (SAP)) dans le cadre du projet fédératif de l'IRSTV (Institut de Recherche en Sciences et Techniques de la Ville) a permis l'installation au sein du bassin versant du Pin Sec, d'une station météorologique sur le toit d'un immeuble de quatre étages et de 16 mètres de hauteur pour mesurer les paramètres météorologiques : vitesse et direction du vent, température et humidité de l'air, pression atmosphérique, radiations solaires entrantes et atmosphériques ainsi que les radiations solaires diffuses. Parallèlement à cette station météorologique, un mât télescopique d'une hauteur de 28 m, situé à proximité, est équipé avec des capteurs à différents niveaux afin d'obtenir des profils de température et d'humidité, de mesurer la vitesse et la direction du vent ainsi que les flux turbulents. Les premiers résultats obtenus par [Ruban et al. \(2009\)](#) montrent des effets d'îlots de chaleur modérés en été comme en hiver. Mais pour l'instant l'analyse des flux de chaleurs sensible et latente sur les zones non homogènes comme le Pin Sec reste très délicate. Des études sont actuellement en cours pour mieux détailler l'occupation des sols et ainsi mieux caractériser les sources locales.

### 2.1.2 Contexte hydrologique

Le bassin versant hydrologique du Pin Sec, avec une surface de 120 ha, est quant à lui beaucoup plus étendu que le bassin urbain du Pin Sec. L'altitude y est comprise entre 13 et 29 m et la pente moyenne est de 0,9%. Il contient le bassin versant urbain du Pin Sec imperméabilisé

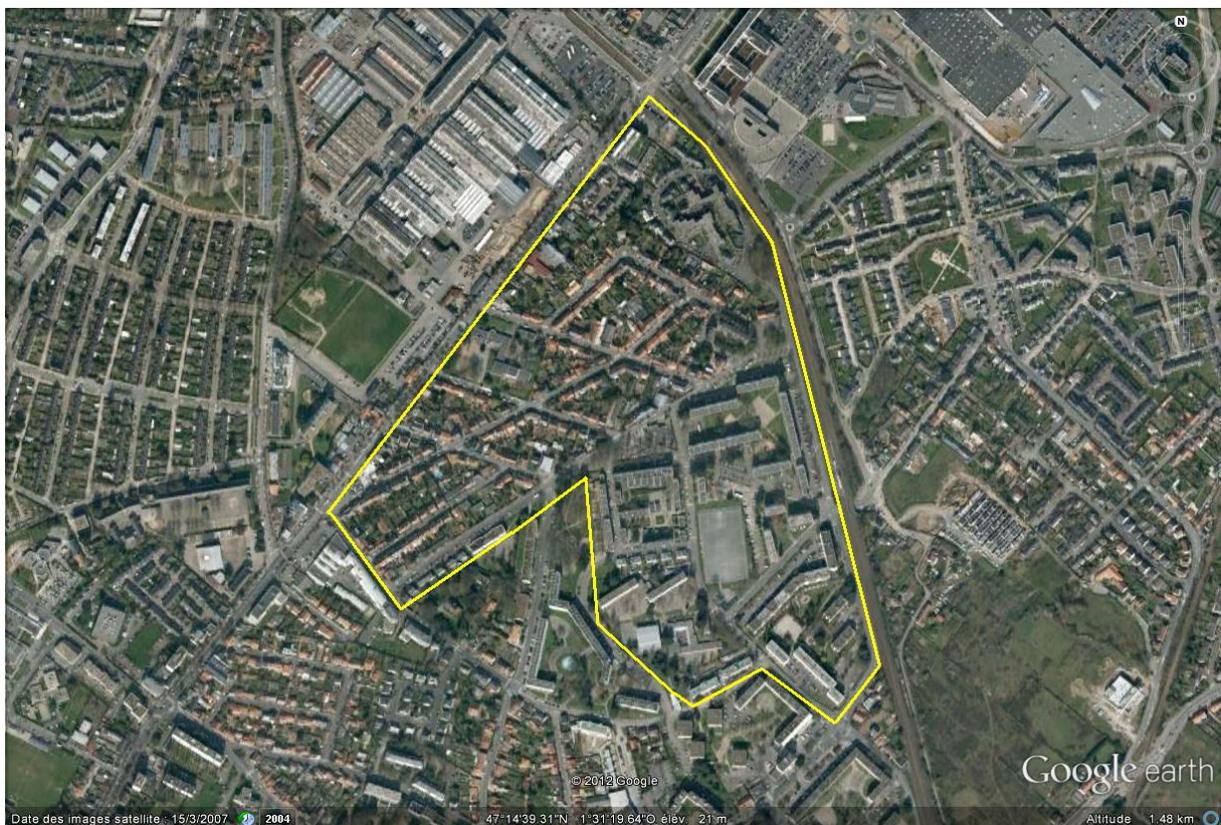


FIGURE 2.1: Vue aérienne du Bassin versant du Pin Sec

Tableau 2.1: Répartition des surfaces sur le Bassin du Pin Sec

bâtiments	% moyen vitres sur la longueur	% moyen vitres sur la largeur	Hauteur moyenne (m)	quantité	surface totale vitrée (m <sup>2</sup> )	surface totale façade( m <sup>2</sup> )
Immeuble	20	-	14	35	9 954	48 874
Maison	10	5	7	57	3 192	12 768
Duplex	20	5	6	30	2 520	10 080
Mitoyenne	20	5	7	10	834	14 733

à 49% avec une pente moyenne de 1,1%. Son réseau d'assainissement est un réseau séparatif, avec un réseau d'assainissement des eaux usées d'une longueur de 7,3 km et un diamètre à l'exutoire de 600 mm. Le réseau d'eaux pluviales visitable seulement à l'exutoire présente un diamètre de 1200 mm. La longueur totale du réseau d'eaux pluviales est de 4 km. Il se jette dans une canalisation enterrée reprenant le cours de l'ancien ruisseau des Gohards. Ce ruisseau retrouvait l'air libre 1,2 km plus en aval du bassin versant, mais suite aux travaux d'aménagement de l'éco-quartier Bottiere Chenaie, le ruisseau a été réouvert. Les eaux usées rejoignent le collecteur unitaire qui transporte les effluents vers la station d'épuration de Tougas située 10 km plus à l'ouest le long de la Loire.

### 2.1.3 Contexte urbain

Le bassin versant du Pin Sec a une superficie de 31 ha avec une population d'environ 2500 habitants (Lamprea, 2009). L'occupation des sols se caractérise à l'est par des logements résidentiels avec habitats collectifs et à l'ouest par des maisons individuelles. Les travaux de Lamprea (2009) ont montré qu'environ 51% de la surface totale du bassin est perméable, occupée principalement par des espaces verts (jardins privés, squares et parcs publics). Les surfaces imperméables sont représentées par les toitures, les trottoirs, les chaussées et les zones de parking. Les toitures représentent 18% de la surface du bassin. Quatre types de toitures (ardoise, tuile, toit terrasse et tôle galvanisée) ont été identifiés lors des études précédentes (Lamprea, 2009). L'ardoise et la tuile ont été caractérisées comme étant les matériaux les plus répandus sur les toitures des maisons individuelles avec des surfaces respectivement de 22 et 37% par rapport à la surface totale des toitures. La tôle galvanisée est la moins répandue et représente environ 2% de la surface totale, le reste étant représenté par les toits terrasses.

Les chaussées représentent 23% de la surface totale du bassin. Le trafic automobile est faible avec un passage d'environ 1 200 véh j<sup>-1</sup>. Le boulevard Jules Verne à l'ouest est plus emprunté avec un trafic de 9 400 véh j<sup>-1</sup>.

En complément de ces données, dans le cadre de cette thèse, la surface vitrée des façades verticales, a été calculée. Ce travail a été réalisé par des visites sur le terrain complétées par des informations cadastrales renseignant également la hauteur des bâtiments. La surface vitrée moyenne a été estimée à 20% de la surface totale de la façade pour les calculs effectués sur un système d'information géographique (Mapinfo v.8,5). Une comparaison a été effectuée entre les résultats des observations sur site et ceux obtenus par calcul. Les valeurs obtenues sont reprises dans le tableau 2.1.

## 2.2 Instrumentation des sites

Afin d'établir un bilan des flux de polluants sur le bassin du Pin Sec nous avons instrumenté, le toit d'un bâtiment pour mesurer les flux entrant, et l'exutoire du réseau d'eaux pluviales pour la mesure des flux sortant. Les ruissellements de toitures et de chaussées n'ont pas été étudiés dans cette thèse. En revanche, en parallèle, le projet ANR INOGEV s'intéresse à ces compartiments ce qui apportera un complément important. Lors de la thèse de Lamprea (2009) l'instrumentation avait été réalisée montrant une contamination importante des eaux de ruissellement sur les surfaces imperméables pour le zinc et le plomb. En revanche, la contamination semblait faible pour les autres métaux, les HAP et les pesticides.

Suite aux précédentes études portant exclusivement sur le dépôt total et sur de courtes périodes, il paraissait important de faire un suivi du dépôt atmosphérique sur une longue durée. La mesure du dépôt sec s'avérait donc nécessaire afin d'améliorer nos connaissances sur la contribution de l'atmosphère à la pollution globale du bassin versant.

La démarche originale de cette thèse réside dans la mise au point d'une méthode pour mesurer le dépôt atmosphérique sec en combinant l'utilisation de collecteurs de particules (Partisol 2000 FRM), d'un pluviomètre découvrant et d'un traceur présent naturellement dans l'air : le béryllium 7. Ces travaux ont été menés en collaboration avec l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire de Cherbourg).

Comme indiqué précédemment, l'instrumentation du site a débuté en janvier 2006 avec notamment la mise en place d'un pluviomètre, de deux débitmètres à l'exutoire du réseau d'eaux usées et pluviales. Elle s'est poursuivie dans le cadre de la thèse de Lamprea (2009) avec l'installation d'un préleveur automatique à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales. Par la suite l'instrumentation du site a été complétée, notamment pour la mesure des retombées atmosphériques ; un suivi a été démarré en mai 2010 et s'est terminé en juin 2011, dans le cadre du projet INOGEV.

### 2.2.1 Mesure des retombées atmosphériques

Plusieurs sites ont été recherchés pour la mise en place des appareils de mesure des retombées atmosphériques. Notre choix définitif s'est finalement porté sur le toit d'un immeuble résidentiel situé au milieu du bassin versant situé rue Henry Dunant et qui accueillait déjà des dispositifs de mesure micro météorologique. Ce choix est d'autant plus justifié qu'il nous permet de mesurer la pollution de fond atmosphérique. En effet à cette hauteur nous sommes situés au dessus de la canopée urbaine et ainsi moins soumis aux différents phénomènes urbains (rue canyon, sources locales de pollution,....).

#### 2.2.1.1 Concentration dans la fraction particulaire des aérosols ( $PM_{10}$ )

Les aérosols sont prélevés à l'aide de trois capteurs dynamiques de prélèvement de l'air (Partisol 2000 FRM) conformément à la norme NF EN 12341, chaque partisol étant spécifique aux composés chimiques à analyser ( $^7Be$ , éléments traces métalliques, polluants organiques). Le

système est composé d'une pompe aspirant un débit de  $1\text{m}^3\text{ h}^{-1}$  passant à travers un filtre de micro fibre de quartz de diamètre 47 mm pour la collecte de la fraction particulaire. Le filtre en micro fibre de quartz a été choisi car il est celui qui montre une grande efficacité de collection mais également présente de bonnes valeurs pour les mesures de blancs. Il occasionne également peu de pertes de charges. (Laboratoire Central de Surveillance et de la Qualité de l'Air, 2007). Le débit faible permet de ne pas colmater les filtres sur les durées de prélèvements hebdomadaires.

Pour la collecte des composés organiques le choix de la collecte de la fraction particulaire ainsi que de la fraction gazeuse a été fait. Suivant la norme EN 14459, des filtres de 47 mm de diamètre en micro fibre de quartz pour la collecte de la fraction particulaire ont été utilisés. Pour la mesure des gaz, des mousses en polyuréthane (dites PUF) ont été utilisées. Trois têtes spécifiques sont mises en place sur chacun des partisols. Pour la mesure des éléments traces métalliques une tête PM 10 permettant le captage de la fraction des aérosols inférieurs à  $10\ \mu\text{m}$  a été utilisée. Pour la collecte des éléments organiques une cartouche de spéciation munie d'un dénudeur d'ozone (cartouche ChemComb), pour éviter les réactions parasites qui pourraient se produire sur le filtre (artefacts) mais aussi pour réduire les dégradations de certains composés comme le Benzo[a]pyrène, a été utilisée. Un impacteur en entrée de conduit permet une sélection des particules inférieure à  $10\ \mu\text{m}$ .

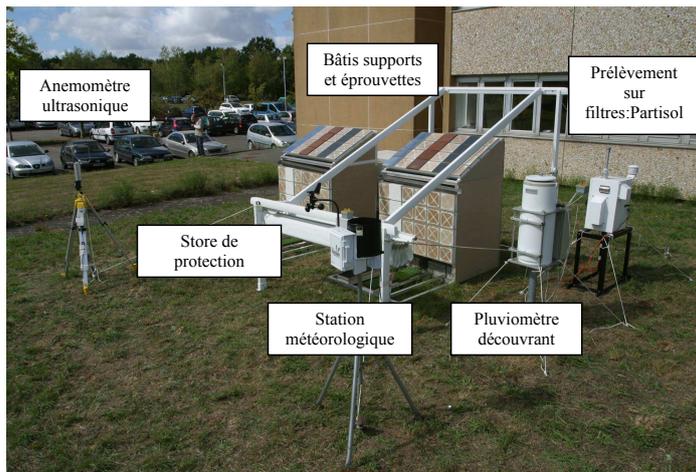
Une tête TSP (total suspended particles) permettant le captage de toutes les particules en suspension, est mise en place sur le partisol mesurant la concentration de Béryllium 7 dans l'air.



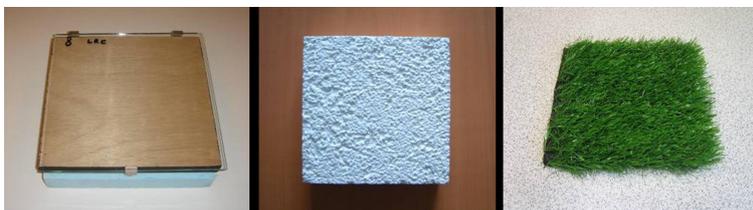
FIGURE 2.2: Partisols pour la mesure des ETM (à gauche) et des polluants organiques (à droite)

### 2.2.1.2 Mesure du dépôt sec

La démarche originale de cette thèse est de permettre de mesurer les vitesses de dépôts des aérosols, vecteurs de polluants, sur différentes surfaces urbaines. A cette fin, un dispositif expérimental a été mis en place sur le site de l'IFSTTAR par l'IRSN afin de pouvoir quantifier la part du dépôt sec atmosphérique sur différentes surfaces urbaines (tuiles, ardoise, enduit de façade, verre, tôle en zinc,...); deux bâtis ont été mis en place. Les surfaces en verre et enduit de façade sont placés en position verticale. L'un est recouvert par temps de pluie par une bâche



(a) Station de mesure de l'IFSTTAR



(b) Détails des éprouvettes de mesure

FIGURE 2.3: Expérimentations *in situ* longue durée

afin de mesurer exclusivement la part du dépôt sec. L'autre est constamment découvert afin de pouvoir estimer le lessivage des aérosols sur les différentes surfaces. Une station météorologique et un anémomètre ultrasonique sont placés juste à côté afin de fournir les données micro météorologique lors de l'exposition des éprouvettes. Un partisol permet de mesurer la concentration en  $^{7}\text{Be}$  présente dans l'air. Le dispositif est présenté sur la figure 2.3.

Le couplage entre le partisol et les bâties d'éprouvettes permet de mesurer avec précision la part de retombée sèche mais également la vitesse de dépôt. Pour cela on utilise le coefficient de transfert, appelé vitesse de dépôt sec  $V_d$  ( $\text{m s}^{-1}$ ), défini comme étant le rapport du flux surfacique de dépôt de l'aérosol ( $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) mesuré sur les éprouvettes à la concentration atmosphérique de cet aérosol au voisinage de la surface ( $\text{g m}^{-3}$ ) mesurée par les partisols.

$$V_d(\text{m s}^{-1}) = \frac{-F(\text{particules m}^{-2} \text{s}^{-1})}{C(\text{particules m}^{-3})} \quad (2.1)$$

### 2.2.1.3 Granulométrie des aérosols

Afin de pouvoir connaître la répartition en taille des polluants associés aux particules, mais également de pouvoir caractériser la pertinence d'utiliser le Béryllium 7 comme traceur des aérosols (de surcroît des polluants associés), un impacteur en cascade (LPI : Low Pressure Impactor) a été utilisé. Ce type d'instrument est largement utilisé dans les mesures des aérosols (Ioannidou, 2011). Il est composé de treize plateaux correspondant à des diamètres de coupure décroissant

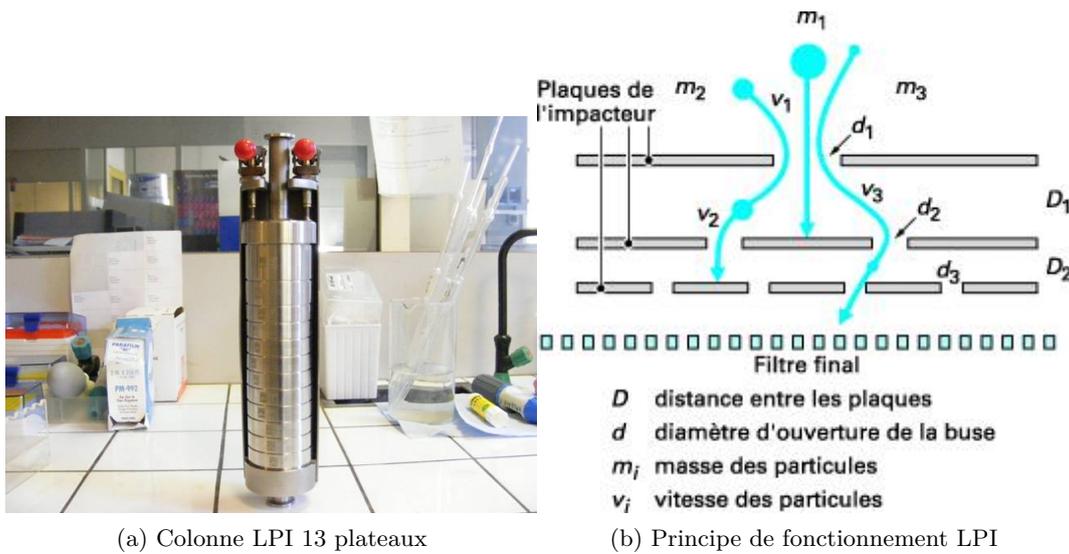


FIGURE 2.4: Mesure de la granulométrie des aérosols

(de 10,08 à 0,0287 microns). Ce type de prélèvement est basé sur le principe de l'impaction (conf chapitre 1). Les particules, en pénétrant dans l'appareil, du fait de leur inertie, ont tendance à effectuer un trajet direct alors que le flux d'air est dévié par un obstacle. Les particules d'un temps de relaxation défini, donc d'une taille définie, si leur densité est homogène vont s'impacter sur cet obstacle. Les plus fines vont être déviées par l'obstacle et venir s'impacter sur l'étage inférieur correspondant à un diamètre de coupure plus petit. Il est donc important de noter que pour ce type d'appareil, la sélection granulométrique se fait en fonction du diamètre aérodynamique des particules. Les feuilles d'impaction sont de même nature que les filtres utilisés dans les partisols, mais leur diamètre est plus petit (2,5 cm).

#### 2.2.1.4 Mesure des retombées humides

La collecte des retombées humides est effectuée à l'aide d'un pluviomètre découvrant de type EIGENBRODT UNS 130/E (fig.2.5) dont la surface de collecte est de  $500 \text{ cm}^2$ . Il est équipé d'un détecteur de pluie (Precipitation Sensor RS 85) qui dès qu'il reçoit une précipitation, envoie une impulsion électrique qui provoque l'ouverture du couvercle du pluviomètre, et se referme une fois l'événement pluvieux terminé.

#### 2.2.1.5 Pluviométrie

Les hauteurs d'eau précipitées sur le bassin versant du Pin Sec sont mesurées par un pluviomètre à augets (fig.2.6), d'une capacité de  $20 \text{ cm}^3$  et avec une surface de collecte de  $1000 \text{ cm}^2$ , soit une résolution de 0,2 mm par basculement. Il est situé sur le toit de l'immeuble où les dispositifs de mesures atmosphérique (partisols et pluviomètre découvrant) sont installés (rue Dunant). Le pluviomètre est couplé à un bidon qui réceptionne l'ensemble de la pluie collectée dans un cône afin de pouvoir, par la suite, valider la mesure pluviométrique. L'intensité de la pluie est enregistrée en continu au pas de temps de la minute, avec un contrôle et un recueil des données effectués toutes les deux à trois semaines. Deux pluviomètres situés à environ 1 km,



FIGURE 2.5: Pluviomètre découvrant pour la mesure de la retombée humide

sur le bassin versant des Gohards, permettent de vérifier et de compléter les données de pluie. L'un est situé au nord est du bassin sur le toit d'une bibliothèque municipale, l'autre sur le toit d'une cantine municipale. Les données de pluviométrie sont enregistrées dans une centrale d'acquisition. La gestion finale des données de pluie est faite à partir de l'entrée des données validées dans la base de données HYDRON.

## 2.2.2 Instrumentation à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

À l'exutoire du réseau d'eaux pluviales, les débits sont mesurés au moyen d'un débitmètre placé à l'intérieur du collecteur. Dans notre étude il s'agit d'un matériel de type SIGMA 950. Les vitesses et les écoulements sont mesurés par effet Doppler, la hauteur d'eau est mesurée par pression hydrostatique. La centrale d'acquisition nous permet de calculer les débits à partir des données de vitesses et des hauteurs d'eau. Les données de débit sont mesurées au pas de temps de deux minutes. Les mesures de débits sont régulièrement étalonnées par des vérifications de la hauteur d'eau et de la vitesse d'écoulement. La gestion des données se fait à partir des données validées contenues dans la base HYDRON. En cas de valeurs aberrantes sur les données de vitesses, les courbes de tarages hauteur/débit( cf fig.2.7) ont été utilisées pour estimer les valeurs de débits.

### 2.2.2.1 Mesures de débit et prélèvements

Afin d'assurer une hauteur minimale pour les prélèvements de temps sec, un déversoir triangulaire en inox de hauteur totale 20 cm avait été mis en place (lors des études précédentes).

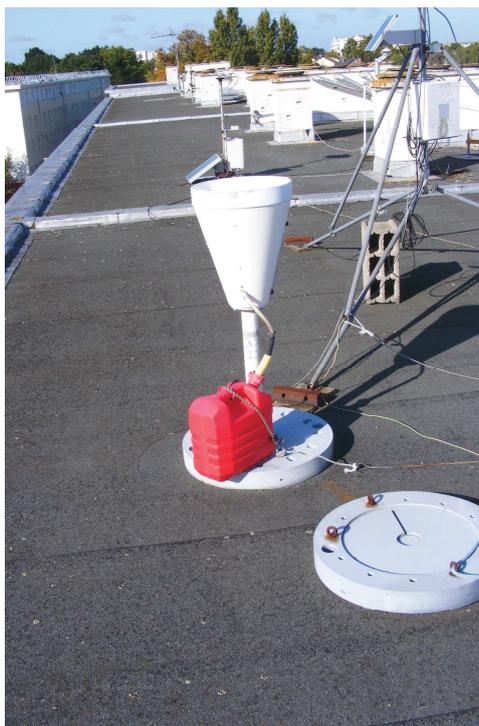


FIGURE 2.6: Pluviomètre à augets

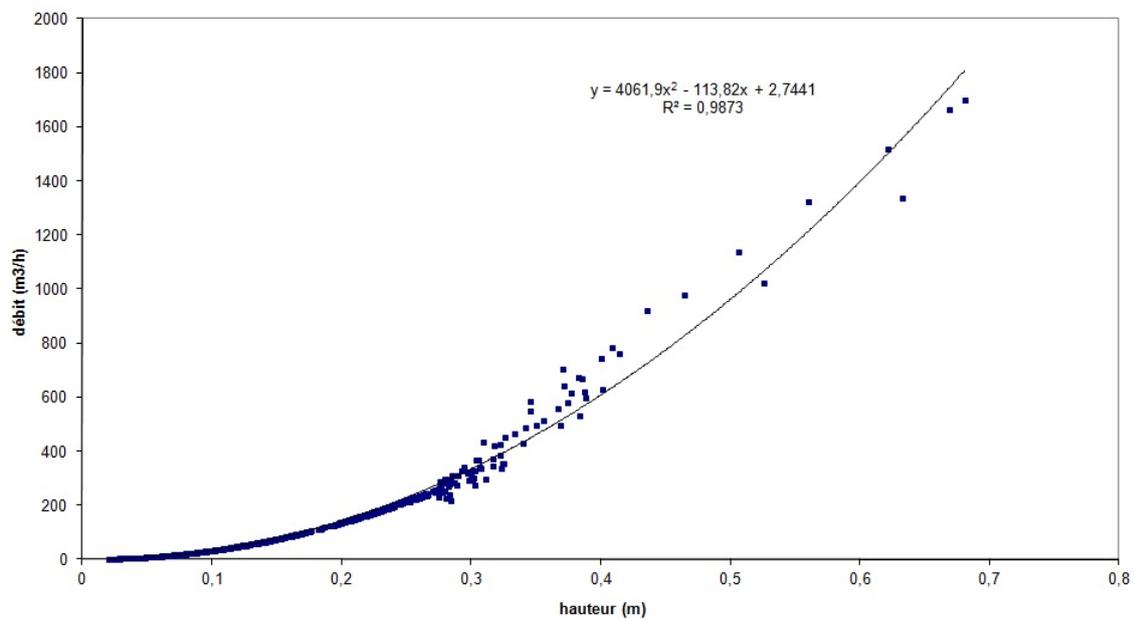


FIGURE 2.7: Exemple d'une courbe hauteur débit (Septembre 2010)



(a) Prélèvement et mesures du débit

(b) Déversoir triangulaire

FIGURE 2.8: Instrumentation à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

La hauteur de la lame est de 10 cm et l'angle d'ouverture est de  $70^\circ$ . Le débit est calculé par l'équation de Kindsvater et Carter ([Bertrand-Krajewski et al., 2000](#)). La sonde de mesure et de prélèvement est placée 5 cm en amont du seuil.

Les consignes de prélèvement de début et de fin de prélèvement sont les mêmes que celles mises en place par [Lamprea \(2009\)](#). A savoir une hauteur de déclenchement placée à 22 cm. Le préleveur automatique est équipé d'un monoflacon en verre ou plastique de capacité 10 L selon les analyses effectuées. La vitesse de prélèvement est de  $0,6 \text{ m s}^{-1}$ , le diamètre intérieur du tuyau est de 9 mm, la distance de prélèvement est de 2,5 m. L'instrumentation est illustrée sur la photo 2.8.

Un entretien hebdomadaire est également réalisé afin de prévenir tout encrassement de la crépine de prélèvement ainsi que des encombrements pouvant se produire dans le triangle du seuil.

## 2.3 Traitement des échantillons

Cette étape est cruciale et nécessite une grande rigueur dans l'établissement des délais qui doivent être les plus courts possibles entre le moment de la fin d'un prélèvement et l'arrivée dans les laboratoires pour analyses. Mais il a fallu également prévoir un conditionnement optimal pour les échantillons après chaque relevé le temps de constituer les moyens mensuels. En effet compte tenu des faibles concentrations en polluants dans les retombées atmosphériques ([Lamprea, 2009](#)) et afin de collecter suffisamment de particules pour effectuer les analyses, nous avons fait le choix de travailler à l'échelle mensuelle.

### 2.3.1 Traitement des échantillons d'air

Les filtres et mousses PUF destinés à l'analyse des composés organiques sont décontaminés au Soxhlet pendant une durée de 24 heures avec un mélange 50 : 50 en volume dichlorométhane/n-hexane, afin d'éliminer toute trace de composés organiques. Ils sont ensuite séchés pendant 24 heures dans une étuve à  $50^\circ\text{C}$ , puis emballés dans du papier aluminium. Après prélèvement les filtres et mousses PUF sont emballés à nouveau dans du papier aluminium puis ramenés dans une glacière jusqu'au laboratoire. Une fois au laboratoire, ils sont conservés au congélateur à une température de  $-18^\circ\text{C}$  en attente des analyses. Le transport jusqu'au laboratoire du LMSPC

à Strasbourg (Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse) est effectué dans une glacière avec des blocs froids pour garantir une température basse. Une fois à destination ils sont mis au congélateur jusqu'à extraction qui a lieu dans un délai maximum de 5 jours.

En ce qui concerne l'analyse des éléments traces métalliques, les filtres sont utilisés directement après pesée. Des essais de lavage à l'eau milliQ ont été effectués. Les valeurs de blancs restent faibles. Après pesée, les filtres sont mis en place dans les cassettes de prélèvement jusqu'au site. Les filtres récupérés sur site sont transportés jusqu'au laboratoire dans le même porte filtre puis conservés dans des emportes filtres en plastique à température ambiante et à l'obscurité jusqu'à l'analyse (généralement à la fin d'un mois de prélèvement).

Sur les échantillons d'air les tests de dégradations n'ont pu être menés, cependant dans la littérature des essais ont été réalisés montrant la stabilité des composés au congélateur dans des délais de plusieurs mois, notamment pour les pesticides (Marlière, 2000) et les HAP (Kloster *et al.*, 1992).

Des blancs de terrain ont été réalisés et n'ont montré aucune contamination lors des manipulations sur site.

### 2.3.2 Traitement des échantillons d'eau.

Un protocole (fig.2.9) a été mis en place afin de prévenir tout problème de dégradation pouvant survenir de la collecte à l'analyse de l'échantillon. Les échantillons sont collectés après chaque événement pluvieux. Un partage en volume est effectué, 2/3 de l'échantillon (analyse des éléments traces métalliques, mesure des paramètres globaux) et 1/3 (conservé à -18 °C pour l'analyse des composés organiques), directement de retour en laboratoire. Des tests de dégradation ont été réalisés pour étudier la stabilité des composés pendant une durée minimale de 1 mois. Pour cela, des échantillons d'eau ont été dopés à différentes concentrations. Ils sont dosés avant d'être conservés à 4°C (métaux) -18°C (polluants organiques) puis analysés une seconde fois un mois plus tard. Les résultats n'ont montré aucune baisse des teneurs pour les ETM et les pesticides, en revanche nous n'avons pas pu réaliser ces tests pour les HAP, la méthode d'extraction dans les eaux ayant été mise au point trop tardivement.

## 2.4 Mise au point analytique

Les composés chimiques sous forme particulaire, que ce soit dans l'atmosphère ou dans les eaux, sont piégés sur des supports solides (filtres ou mousses). Pour pouvoir les doser il est nécessaire de les passer sous forme liquide. L'extraction est donc une étape importante car il faut pour avoir les résultats les plus justes possibles, des bons taux de recouvrement et des seuils de détection bas.

### 2.4.1 Extraction des échantillons d'air

Le calcul des limites de détection et de quantification pour les composés organiques est présenté dans le paragraphe 2.5.

### 2.4.1.1 Extraction et concentration pour analyses des composés organiques (HAP et Pesticides)

L'extraction des molécules se fait par une extraction solide-liquide mise au point par Schummer (2010), utilisant l'ASE « Accelerated Solvent Extraction ». Cette dernière est basée sur l'usage de solvants à température et à pression très élevées (150-180°C, 100 à 200 bars), ce qui a pour effet d'augmenter le pouvoir de dissolution des solvants et permet en général d'augmenter les rendements d'extraction. L'instrument est présenté sur la figure 2.10. Pour éviter des dégradations trop importantes les mousses sont extraites à une température de 50°C.

L'acétonitrile avait été choisi auparavant pour ses bons rendements d'extraction obtenus à la fois pour les HAPs et les pesticides ; de plus il est miscible à l'eau ce qui permet l'extraction par SPME pour les pesticides (microextraction en phase solide/ « solid-phase microextraction ») sur l'extrait obtenu. De plus, d'après les essais de Schummer (2010) l'acétonitrile est également le solvant qui présente le moins d'interférences avec les fibres SPME.

Le filtre (ou la mousse PUF) est placé dans une cellule remplie avec du sable de Fontainebleau. La cellule est placée dans un four à 150 °C à une pression de 100 bars pour maintenir l'acétonitrile sous forme liquide. L'acétonitrile reste dans la cellule pendant une durée de 15 minutes. La cellule est vidée du solvant pour être de nouveau remplie. Ce cycle est répété trois fois, le solvant est alors évacué par flux d'azote. Après extraction, le solvant récupéré est concentré à 1 mL dans un évaporateur rotatif (40°C ; 250 mbar).

Les mousses PUF sont quant à elle placées par quatre dans chaque cellule, puis un moyen des extraits mensuels est constitué dans le ballon de l'évaporateur rotatif. Par cette méthode

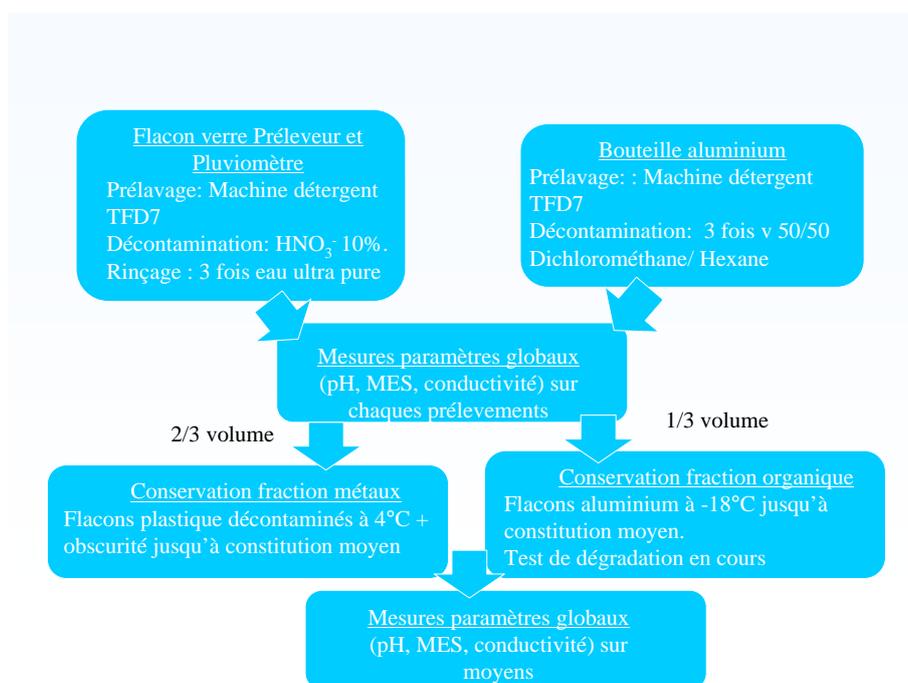
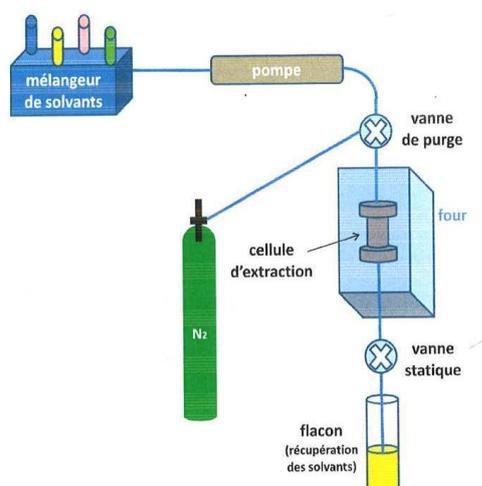


FIGURE 2.9: Protocole d'acheminement des échantillons d'eau



(a) ASE(DIONEX, 2000)



(b) Schéma de fonctionnement de l'ASE

FIGURE 2.10: Accelerated solvent extractor Dionex 300®

nous obtenons les limites de détections basses pour les HAP (cf tab2.2) et pour les pesticides (cf tab2.3) dans l'air. Il est à noter que pour l'acénaphthène, le chrysène et l'indéno[1,2,3]pyrène nous n'avons pas pu obtenir de réponse satisfaisantes analytiquement, c'est pourquoi ces composés ne seront pas pris en compte par la suite

#### 2.4.1.2 Extraction du glyphosate, de l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) et du glufosinate

Le glyphosate et l'AMPA sont des composés pouvant s'adsorber sur le verre (environ 10 à 20%) ce qui pose un problème de reproductibilité. C'est pourquoi pour l'ensemble des extractions que ce soit sur les prélèvements d'air ou d'eau, l'ensemble de la verrerie est traité avant extraction et analyse par sylanisation avec 5% de dimethyldichlorosilane (DMDCS) dans de l'hexane. Après un contact de 10 minutes, la verrerie est rincée deux fois avec de l'hexane puis séchée à l'étuve à 50°C (Ghanem *et al.*, 2007).

Au sein du laboratoire, une méthode d'extraction du glyphosate de l'AMPA et du glufosinate (composés solubles en phase aqueuse) sur compresses a été mise au point par Delhomme *et al.* (2011). Cette méthode a été appliquée sur les filtres en fibres de quartz. Les filtres sont mis dans un bécher avec un volume d'eau de 2 mL. Le tout est placé dans un bac à ultra-sons pendant 10 minutes. L'opération est répétée deux fois. L'extraction a été répétée trois fois pour évaluer le rendement moyen et ainsi attester de la répétabilité de la méthode. Des tests de dopage à différentes concentrations ont également été réalisés pour vérifier la linéarité de la méthode.

Tableau 2.2: Paramètres d'analyse des HAP dosés dans l'air

Composés	temps de rétention (min)	R <sup>2</sup>	LD (ng m <sup>-3</sup> )	LQ (ng m <sup>-3</sup> )
Naphtalène	9,27	0,99	0,19	0,611
Acénaphthène	14,26	—	—	—
Fluorène	15,48	0,99	0,002	0,04
Fluoranthène	18,56	0,99	0,07	0,20
Pyrène	21,03	0,99	0,04	0,16
Benzo[a]antracène	25,07	0,99	0,03	0,12
Chrysène	26,57	—	—	—
Benzo[b]fluoranthène	29,96	0,99	0,05	0,17
Benzo[k]fluoranthène	33,49	0,99	0,01	0,05
Benzo[a]pyrène	35,55	0,99	0,03	0,12
Benzo[g,i,h]pérylène	42,63	0,99	0,08	0,27
Dibenzo[a,h]antracène	44,68	0,99	0,05	0,18
Phénanthrène	17,20	0,99	0,02	0,11
Anthracène	19,47	0,99	0,03	0,07
Benzo[e]pyrène	28,39	0,99	0,06	0,23
Indéno[1,2,3]pyrène	38,72	—	—	—
Coronène	52,85	0,99	0,01	0,07

#### 2.4.1.3 Extraction des éléments traces métalliques (ETM)

La mise en solution par attaque totale acide des éléments traces métalliques contenus sur les filtres est faite selon la norme NF X 31-147. Les filtres sont d'abord calcinés à une température de 450°C, puis mis en solution dans de l'acide fluorhydrique concentré en présence d'acide perchlorique.

#### 2.4.2 Extraction des échantillons d'eau

En ce qui concerne tous les composés étudiés (ETM, HAP et pesticides) sur la durée de l'étude, les fractions particulaires ainsi que les fractions dissoutes (<0,45µm) ont été analysées sur l'échantillon moyen du mois lorsque la masse de particules le permettait. L'extraction des particules dans les eaux a été réalisée de la même manière pour les PM<sub>10</sub> (cf paragraphe 2.4.1). Dans ce paragraphe sont présentées les méthodes d'extraction des composés dans les phases dissoutes.

##### 2.4.2.1 Extraction des Pesticides

Les échantillons d'eau (pluie et exutoire dissous) ont été extraits par micro-extraction sur phase solide (SPME). C'est une méthode couramment utilisée pour l'isolation ou la préconcentration d'analytes de différentes matrices. C'est également, une bonne alternative à la méthode classique d'extraction en phase solide (SPE) car elle ne nécessite aucun solvant. Le principe repose sur la distribution de l'analyte entre la phase « solide » de la fibre et la phase de la matrice. Cette technique offre certains avantages :

- Rapidité (temps de préparation réduits de 70%).

Tableau 2.3: Paramètres d'analyse des pesticides dosés dans l'air

Méthodes	Composés	R <sup>2</sup>	LD (ng m <sup>-3</sup> )	LQ (ng m <sup>-3</sup> )
Méthode 40°C	Trifluraline	0,99	0,07	0,22
	Propachlore	0,99	0,09	0,31
	Tébutame	0,99	0,51	1,71
	Diphénylamine	0,99	0,09	0,30
	Propyzamide	0,99	0,05	0,17
	Procymidon	0,97	0,21	0,71
	Bupirimate	0,99	0,30	1,01
	Fludioxonil	0,99	0,02	0,05
	Diflufenican	0,99	0,10	0,33
	Propiconazole	0,99	0,09	0,30
Méthode 60°C	Lindane	0,99	0,07	0,24
	Acétochlore	0,99	0,06	0,19
	Chlorotalonile	0,99	0,06	0,20
	Alachlor	0,99	0,05	0,15
	Benoxacor	0,99	0,03	0,09
	ALdrine	0,99	0,36	1,19
	S-métolachlor	0,99	0,10	0,34
	Pendiméthaline	0,99	0,02	0,08
	Penconazole	0,99	0,07	0,24
	Cyprodynil	0,99	0,11	0,38
	Tolyfluanide	0,99	0,11	0,38
	Métazachlore	0,98	0,08	0,26
	Oxyfluorène	0,99	0,04	0,12
	Myclobutanile	0,97	1,01	3,35
	Kresoxim-Me	0,98	0,07	0,25
	Bifentrine	0,98	0,20	0,67
	Tebuconazole	0,99	0,11	0,37
Epoxyconazole	0,98	0,10	0,34	
Méthode 80°C	Fenpropimorphe	0,98	0,30	0,99
	Ethofumesate	0,99	0,06	0,19
	Buprofézine	0,98	0,28	0,91
	Isoxadifen	0,99	0,11	0,35
	Tebufenpyrad	0,97	0,04	0,14
	Pyraclostrobine	0,99	0,13	0,43
	Deltamétrine	0,99	0,29	0,96
Méthode Dérivation	Flutamide	0,98	0,46	1,55
	Mecoprop-p	0,98	0,12	0,39
	Dicamba	0,99	0,01	0,02
	2,4-MPCA	0,99	0,13	0,42
	Diméthanamide-p	0,99	0,09	0,30
	2,4-D	0,98	0,23	0,77
	Triclopyr	0,99	0,08	0,25
	Bromoxynil	0,99	0,06	0,21

Tableau 2.4: Récapitulatif du protocole de dosage des pesticides (glyphosate, AMPA et glufosinate) en HPLC Fluo

Extraction	bac à ultrasons : 2 *10 min, volume d'eau 2*2 mL				
Dérivation	2,5 mL d'échantillon + 250 $\mu$ L de FMOC + 250 $\mu$ L de Borate Extraction : liquide/liquide avec 2 mL d'éther				
		LD (ng m <sup>-3</sup> )	LQ (ng m <sup>-3</sup> )	Rendement (%)	R <sup>2</sup>
Résultat	Glyphosate	0,09	0,43	54	0,99
	AMPA	0,08	0,30	71	0,95
	Glufosinate	0,93	3,79	66	0,95

- Réduction de l'utilisation de solvants et donc par la même, des rejets.
- Économique et réutilisable : une centaine d'extractions peut être réalisée en moyenne avec une même fibre.
- Sélective, elle permet l'analyse sélective de composés présents dans une matrice.
- Ne nécessite qu'une faible quantité d'échantillon.

La SPME nécessite l'optimisation de nombreux paramètres :

- Choix de la fibre (épaisseur, porosité, composition chimique) qui va jouer sur l'adsorption des molécules.
- Temps d'extraction. En effet un temps d'immersion suffisamment long de la fibre dans l'échantillon va permettre d'établir un équilibre de partage entre la phase liquide de l'échantillon et la phase solide de la fibre.
- Température d'extraction. Elle peut influencer l'équilibre de partage, notamment la cinétique de réaction.
- Taux de salinité. Il influence l'extraction des pesticides par la fibre SPME. De nombreuses hypothèses ont été faites pour expliquer les causes. mais la plus probable selon [Schummer \(2010\)](#) est que l'ajout de sel renforce la force ionique de la solution, ce qui a pour effet d'augmenter l'effet de "salting out" en déplaçant l'équilibre de partage vers la fibre SPME.

Les travaux de mise au point sont présentés dans la thèse de [Scheyer \(2004\)](#), ils portent sur 50 pesticides. Afin de pouvoir obtenir une extraction optimale les échantillons d'eau (pluie et exutoire) sont acidifiés (pH 3) et saturés en sel à 2%. Trois mix ont été mis en place (40, 60, 80 °C) et un autre mix de température à 80 °C pour les composés les plus thermiquement instables nécessitant une étape de dérivation avant passage en GC MS MS (chromatographie gazeuse couplée à un détecteur de masse tandem).

### Extraction des pesticides non dérivés

D'après les travaux menés par [Scheyer \(2004\)](#), la fibre en polydiméthylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) était celle qui permettait d'avoir les meilleures extractions pour ces composés. Afin d'obtenir des extractions optimales sur la totalité des pesticides 4 mix ont été réalisés.

Pour les mix où le dosage des pesticides ne nécessite pas d'étape de dérivation, la trifluraline D14 est utilisée comme étalon interne à une concentration de  $5\mu\text{g L}^{-1}$ . Des solutions d'eau ultra pure ont été dopées avec des solutions étalons comportant tous les pesticides à des concentrations croissantes (de  $0,10\mu\text{g L}^{-1}$  à  $100\mu\text{g L}^{-1}$ ).

### Extraction des pesticides dérivés

Pour cette extraction la fibre est remplacée par une fibre en polyacrylate (PA). L'échantillon est agité avec la fibre pendant 1 heure à une température de  $80^\circ\text{C}$ . Juste avant l'injection,  $2\mu\text{L}$  d'agent dérivant (MTBSTFA : N-méthyl-N-tert-butyltriméthylsilyl-trifluoroacétamide) sont introduits dans l'injecteur à  $300^\circ\text{C}$ . La réaction se produisant est reprise sur la figure 2.11. D'après [Schummer \*et al.\* \(2009\)](#), le MTBSTFA semble le meilleur agent de silylation pour la séparation des isomères lorsque le dosage par GC MS se fait avec une colonne semi-polaire. Le dosage se fait également ici par étalonnage interne avec du nitrophénol D4. Des gammes étalon ont été réalisées comme pour les pesticides non dérivés.

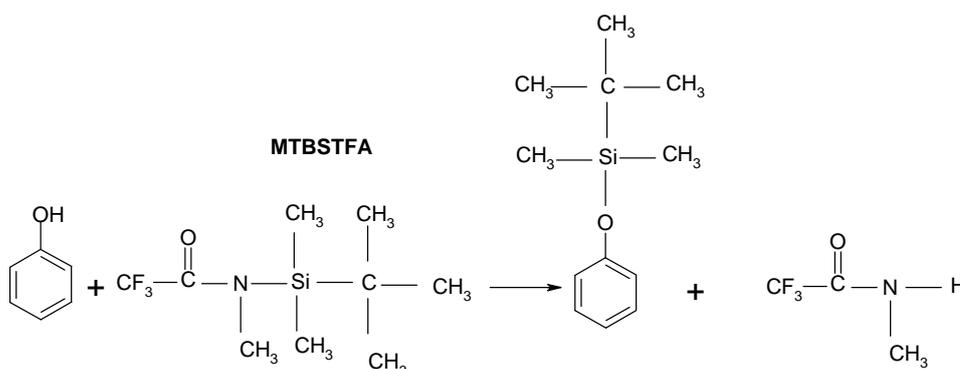


FIGURE 2.11: Exemple de réaction de dérivation par le MTBSTFA

Les limites de détection et de quantification obtenues dans l'eau sont présentées dans le tableau 2.5

Tableau 2.5: Paramètres d'analyses des pesticides dosés dans l'eau

		R <sup>2</sup>	LD (ng L <sup>-1</sup> )	LQ (ng L <sup>-1</sup> )
METH 40°C	Trifluraline	0,99	11	26
	Propachlore	0,99	11	29
	Tébutame	0,99	21	48
	Diphénylamine	0,99	0,5	1
	Propyzamide	0,99	7	17
	Procymidon	0,99	5	8
	Bupirimate	0,99	5	27
	Fludioxonil	0,99	9	25
	Diflufenican	0,99	27	61
	Propiconazole	0,99	15	34
	METH 60°C	Lindane	0,99	12
Acétochlore		0,99	17	43
Chlorotalonile		0,98	3	8
Alachlor		0,99	3	7
Benoxacor		0,99	97	117
ALdrine		0,99	10	27
S-métolachlor		0,99	2	4
Pendiméthaline		0,99	16	51
Penconazole		0,99	8	25
Cyprodynil		0,99	15	39
Tolylfluanide		0,99	14	38
<i>Métazachlore</i>		—	—	—
Oxyfluorène		0,99	11	31
Myclobutanile		0,99	11	21
Kresoxim-Me		0,99	10	21
Bifentrine		0,99	16	37
Tebuconazole		0,99	12	38
Epoxyconazole	0,99	9	24	
METH 80°C	Fenpropidine	0,99	29	92
	Fenpropimorphe	0,99	9	26
	<i>Pirimicarb</i>	—	—	—
	Ethofumesate	0,99	6	28
	Buprofézine	0,97	162	231
	<i>Pymétrozine</i>	—	—	—
	Isoxadifen	0,99	10	15
	Tebufenpyrad	0,97	178	254
	Pyraclostrobin	0,99	15	51
	Deltamétrine	0,99	16	36
DERIVATION	Flutamide	0,99	10	23
	Mecoprop-p	0,99	28	48
	Dicamba	0,99	12	39
	2,4-MPCA	0,99	14	33
	Diméthanamide-p	0,99	93	130
	2,4-D	0,99	21	57
	Triclopyr	0,99	23	50
	Bromoxynil	0,98	5	12

### 2.4.2.2 Extraction des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP, du fait de leur faible solubilité et de leur forte hydrophobie, auront pour la plupart une forte affinité avec la fraction organique. Dans l'eau, ils se retrouvent majoritairement adsorbés sur les particules (Delhomme *et al.*, 2007; Geffard *et al.*, 2003). La complexité des matrices environnementales ainsi que les faibles concentrations des HAP nécessitent une préparation de l'échantillon avant son analyse.

L'extraction des HAP dans les eaux a été une étape qui a nécessité une longue période de développement. L'extraction des HAP en phase solide (SPE) est largement répandue : Delhomme *et al.* (2007); EM et MS (1998); Becouze (2010); Bressy (2010). En effet, elle présente l'avantage par rapport à l'extraction liquide/liquide, de diminuer les volumes de solvants ainsi que le temps de manipulation. Des cartouches d'extraction de la marque CHROMABOND®, modèle C<sub>18</sub> PAH de volume 6 mL et avec un poids d'adsorbant de 2 g sont utilisées. Il s'agit d'une colonne de base silicée, sur laquelle ont été greffés des groupes octadécyle (chaîne carbonée de 18 atomes). C'est donc un matériau solide hydrophobe sur lequel vont s'adsorber les molécules de HAP. La phase d'adsorption constitue un enjeu car les HAP sont contenus dans de l'eau et l'adsorbant est hydrophobe et apolaire, le passage de l'eau va donc avoir tendance à regrouper la matrice solide sur elle-même, et donc offrir une surface d'adsorption moindre. C'est pourquoi le conditionnement de la cartouche avant passage de l'échantillon est primordial. Les rendements d'extraction des HAP suivant les conseils du fournisseur donnant des résultats médiocres, il a fallu adapter le protocole.

Afin de tester chaque paramètre au cours de l'extraction sur phase solide, les conditions d'élution n'ont pas été changées pour pouvoir comparer. L'élution a seulement été améliorée à la fin.

#### Conditionnement de la cartouche

Dans le cas d'une cartouche en phase inverse il faut en premier lieu la conditionner avec un solvant apolaire afin de permettre aux groupements octadécyles d'occuper un maximum d'espace possible, et d'optimiser la surface de contact adsorbant. La cartouche est ensuite conditionnée avec de l'eau. L'ajout de méthanol (environ 10%) a également été étudié. Le rôle du modificateur organique selon Delhomme *et al.* (2007) a deux fonctions. Tout d'abord, il accroît la solubilité des composés les moins solubles limitant ainsi les pertes de rendement. Enfin, il favorise les interactions entre la phase solide C<sub>18</sub> et l'échantillon aqueux.

Toutefois, les résultats de Delhomme *et al.* (2007) montrent que l'ajout de ce composé n'est pas nécessaire. Malgré tout, dans de nombreux protocoles, l'ajout est recommandé. Lors des extractions nous avons utilisé du méthanol avec une teneur de 1%. Nous avons fait varier cette teneur entre 1 et 5% sans avoir observé de différences notables des rendements. Il est à noter également que dans l'étude de Delhomme *et al.* (2007) un stockage préalable de la cartouche pendant 65 à 80 h dans un dessiccateur a été proposé. L'équilibrage préalable a été testé 24 h au dessiccateur sans que cela influe sur les rendements.

#### Injection de l'échantillon

Une fois le conditionnement de la cartouche effectué, l'échantillon est déposé sur la cartouche avec un débit de 1 mL min<sup>-1</sup>. On a fait varier jusqu'à la valeur maximale de l'appareil (10 mL min<sup>-1</sup>) afin de gagner du temps. Cela s'est traduit par de moins bons rendements. En effet, si le flux est trop élevé l'adsorption ne se fait pas de manière optimale.

### Séchage de l'échantillon

Cette étape est très importante pour que l'élution soit la plus efficace possible. En effet, l'étape suivante d'élution va permettre de désorber les composés organiques de la cartouche. Il est donc important de libérer les sites occupés par les composés polaires (eau de l'échantillon). Si cette étape est négligée, les pores seront remplis d'eau, le solvant d'élution ne pourra donc pas ou peu pénétrer en raison de l'immiscibilité des deux composés.

Différentes techniques de séchage ont été étudiées (sous vide, flux d'azote, dessiccateur, centrifugation). Le séchage sous vide (environ 15 inch) a été testé pour différentes durées (de 30 à 60 minutes). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des séchages de 30 minutes (environ 37% pour les 15 HAP). Le dessiccateur quant à lui a permis d'obtenir moins de pertes de composés (en moyenne 45% de rendement maximum pour les 15 HAP). Malgré ces techniques de séchage, de l'eau reste toujours présente ce qui influe fortement sur la qualité des résultats.

### Elution de la cartouche

Vu les faibles rendements obtenus en essayant de modifier les étapes précédentes, et au vu de la persistance des composés dans la cartouche lors des deuxièmes éluions, il est apparu évident que le problème était principalement lié à une mauvaise désorption des composés. Lors de cette étape il a fallu trouver un solvant d'élution suffisamment apolaire pour désorber efficacement les HAP présents dans la cartouche SPE. Il fallait aussi un volume suffisamment important pour désorber, mais suffisamment faible pour pouvoir reconcentrer au maximum les composés et abaisser au maximum les limites de détection. [Oleszczuk et Baran \(2004\)](#) ont montré qu'une augmentation du volume d'éluant de 2 à 3 mL permet d'augmenter de 10 % les rendements de certains HAP. En premier lieu un volume d'élution de 5 mL a été testé, une deuxième élution sur la même cartouche a été réalisée afin de vérifier si la totalité des composés avait été désorbée. Selon les instructions du constructeur un mélange Acétonitrile/ Toluène en rapport de volume 3 :1 était recommandé. Au vu des nombreux tests réalisés, le mélange donnant les meilleurs résultats est un rapport Acétonitrile/ Toluène 50 :50. Malgré tout, les rendements restent en moyenne médiocres, et la présence dans la cartouche de certains HAP (notamment les plus lourds), ont conduit à tester un volume plus important (environ 10 mL).

Au cours de cette thèse, un passeur automatique SPE (cf : fig2.12) a été mis à disposition. Le reste des manipulations a été réalisé sur cet appareil, ce qui a permis une meilleure répétabilité et un certain nombre de réglages automatisés très utiles pour l'élution difficile à réaliser sur le passeur manuel. Notamment l'option "elute to soak", qui permet de charger la cartouche en solvant d'élution pendant un certain moment puis enfin vide totalement la cartouche du solvant. Cette option permet d'augmenter le temps de contact entre le sorbant et le solvant d'élution.

Il est à noter que faute de temps je n'ai pu réaliser les expériences par la suite sur des matrices environnementales. Toutefois sur les études précédentes réalisés au laboratoire, aucun effet matrice pouvant modifier les rendements des HAP n'avait été observé.

Finalement les paramètres retenus pour l'extraction des HAP sont résumés dans le tableau2.6

Les limites de détection et de quantification des HAP extraits par SPE sont données dans le tableau 2.7.



FIGURE 2.12: Passeur automatique SPE

Tableau 2.6: Récapitulatif des étapes d'extraction des HAP en phase solide

étapes	détails
Modificateur initial	1 % de méthanol
Conditionnement de la cartouche	5 mL de méthanol + 5 mL d'eau distillée
Passage de l'échantillon	débit 15 mL min <sup>-1</sup>
Séchage de la cartouche	centrifugation 40 min, 2500 tours min <sup>-1</sup>
Élution	Acétonitrile/Toluène (3 :1), débit 5 mL min <sup>-1</sup>
Volume final	10mL

Tableau 2.7: Paramètres d'analyses des HAP dans l'eau

Composés	temps de rétention (min)	R <sup>2</sup>	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Naphtalène	9,41	0,98	0,10	0,53
Acénaphène	14,70	0,99	0,01	0,09
Fluorène	15,98	0,98	0,18	0,56
Fluoranthène	19,21	0,90	0,30	1,25
Pyrène	21,79	0,95	0,19	0,83
Benzo[a]anthracène	26,00	0,99	0,003	0,01
Chrysène	27,48	0,98	0,12	0,48
Benzo[b]fluoranthène	31,04	0,98	0,19	0,57
Benzo[k]fluoranthène	34,76	0,97	0,32	1,15
Benzo[a]pyrène	36,87	0,98	0,17	0,61
Benzo[g,i,h]pérylène	44,32	0,98	0,19	0,59
Dibenzo[a,h]anthracène	46,71	0,99	0,06	0,22
Phénanthrène	17,88	0,99	0,01	0,13
Anthracène	20,22	0,99	0,08	0,17
Benzo[e]pyrène	28,88	0,98	0,20	0,58
Coronène	54,46	0,75	0,85	2,53

### 2.4.3 Extraction des éléments traces métalliques

Le dosage des Éléments Traces Métalliques a été réalisé dans la phase dissoute et dans la phase particulaire de l'échantillon. La distinction dissous/ particulaire a été fixée à  $0,45 \mu\text{m}$ . Pour les analyses 100 mL, de l'échantillon sont filtrés à vide à travers un filtre en microcellulose de pores  $0,45 \mu\text{m}$ . Le filtrat est ensuite récupéré puis acidifié à  $\text{pH} < 2$  avec  $\text{HNO}_3$ . Ce filtrat va servir au dosage de la fraction dissoute. Le filtre est quant à lui récupéré et acidifié avec 4 mL de  $\text{HNO}_3$  et chauffé sur plaque à  $105^\circ\text{C}$  pendant deux heures, puis à  $140^\circ\text{C}$  pendant trois heures. Un millilitre d'acide nitrique est ajouté, à froid puis la solution est filtrée sur un papier filtre de pores de diamètres  $40 \mu\text{m}$  et récupérée dans une fiole de 100 mL qui sera complétée avec de l'eau ultrapure. Cette solution servira à doser les métaux en phase particulaire.

### 2.4.4 Extraction du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate

Cette étape est importante car le glyphosate, l'AMPA et le glufosinate sont des composés qui ne sont pas fluorescents, ce qui rend problématique la détection par fluorescence. On effectue une dérivation avec du fluorenylmethyloxycarbonyl chloride (FMOC) pour les rendre fluorescents. Un volume de 2,5 mL d'échantillon sous forme aqueuse (échantillon d'eau ou extrait aqueux des particules sur filtres) est utilisé pour l'extraction liquide/ liquide. On ajoute à ce volume 250  $\mu\text{L}$  de FMOC et 250  $\mu\text{L}$  d'une solution tampon pH de borate (0.05M) contenue dans de l'acétonitrile ( $1\text{g L}^{-1}$ ). La solution est ensuite agitée par barreau magnétique pendant 1 heure. Après la dérivation, l'excès de FMOC est éliminé par extraction liquide-liquide avec de l'éther diéthylique. La phase aqueuse dérivée est ensuite directement injectée dans l'HPLC pour analyse.

Tableau 2.8: Paramètres d'analyse du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate dans les eaux

Composés	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
Glyphosate	0,05	0,22	0,99
AMPA	0,04	0,15	0,99
Glufosinate	0,47	1,91	0,99

## 2.5 Analyse

Une fois les échantillons extraits et reconcentrés au maximum, ils peuvent être analysés. L'analyse constitue la dernière étape. Il est important d'avoir une méthode qui permette d'analyser le plus de produits de manière précise, ce qui permet un gain de temps. Dans notre étude trois appareils ont été utilisés (ICP MS (Inductively coupled plasma mass spectroscopy); GC MS MS; HPLC Fluo). Ces techniques sont présentées par la suite.

Pour les composés organiques, à partir des équations des droites d'étalonnage les limites de détection et de quantification ainsi que le facteur de réponse correspondant au coefficient directeur des droites, ont été calculés pour chaque composés.

Soit la droite d'étalonnage  $y=ax+b$ , la limite de détection a été calculée suivant la formule suivante :

$$LD = \frac{b + 3Sb_0}{a} \quad (2.2)$$

Avec  $Sb$  l'écart type sur l'ordonnée à l'origine. Cette méthode statistique revient à tester l'hypothèse (hypothèse nulle=  $H_0$ ) d'égalité de la réponse  $S_{LD}$  à celle d'un blanc analytique  $a_0$ , soit  $S_{LD}=a_0$ . Le risque  $\alpha$  est d'accepter l'hypothèse alternative  $H_1$ , qui est d'affirmer que la solution analysée renferme l'analyte alors qu'il est absent( ou alors affirmer que le signal analytique est différent du blanc). La probabilité est donc  $P=1-\alpha$ . Par cet évaluation on a une probabilité de 99% d'obtenir la limite de détection.

Le calcul de la limite de quantification se fait suivant le même principe, par la formule suivante :

$$LQ = \frac{b + 10Sb_0}{a} \quad (2.3)$$

Il est à noter cependant que sur chaque analyse faite les réponses analytiques ont été intégrées manuellement, la valeur du rapport signal/bruit a systématiquement été calculés. Nous avons considéré qu'un composé était quantifiable lorsque cette valeur était supérieure à 10.

En revanche pour les ETM les seuils de détection et de quantification sont données déjà par le laboratoire.

Avant l'analyse des polluants chaque échantillon d'eau (pluie et exutoire) les paramètres globaux ont été mesurés.

### 2.5.1 Mesure des paramètres globaux

Lors de ce suivi de septembre 2010 à octobre 2011 les échantillons d'eau (pluie + exutoire) ont été analysés en termes de paramètres globaux, de concentrations en éléments traces métalliques et de micropolluants organiques (Hydrocarbures aromatiques polycycliques et produits phytosanitaires). En ce qui concerne les eaux, les paramètres globaux systématiquement analysés sur l'échantillon moyen du mois sont :

- Le pH
- La conductivité
- Les Matières en suspension (M.E.S)
- Le Carbone organique total (C.O.T)
- Le Carbone organique dissous (C.O.D)

La détermination du pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre TIM 900 titralab, selon la norme NFT 90-008. Le pH mètre est étalonné quotidiennement avec des solutions étalons de pH 4,7 et 9.

La mesure de la conductivité est réalisée selon 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  $25^\circ\text{C}$ . La conductivité est extrêmement dépendante de la température. Il est donc très important de corriger les mesures à une température de référence de  $25^\circ\text{C}$ , même si la température de l'échantillon diffère légèrement de cette température. Une correction est donc appliquée en fonction de la température grâce à des abaques.

Les matières en suspension (MES) sont déterminées par filtration sur filtre en fibre de verre suivant la norme NF EN 872. La limite inférieure de dosage est de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Avant chaque utilisation les filtres sont lavés avec environ 200 mL d'eau ultrapure, puis séchés à l'étuve à  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à ce qu'ils atteignent une masse constante. Un pesage initial après passage au dessiccateur est réalisé. Les filtres sont placés sur les dispositifs de filtration, l'échantillon est ensuite filtré après homogénéisation. Les fioles ayant contenu l'échantillon et les parois de l'entonnoir du dispositif de filtration sont bien rincées à l'eau ultrapure. Le filtre est ensuite séché pendant au moins deux heures à  $105^\circ\text{C}$  puis refroidi au dessiccateur puis pesé. La constance de la masse est vérifiée en remettant le filtre pendant quelques heures à l'étuve.

Le dosage du Carbone Organique total (COT) et du Carbone Organique Dissous (COD) est effectué selon la norme NF EN 1484 à l'aide d'un analyseur de carbone O.I. Analytical modèle 1010. Toute la verrerie utilisée est préalablement pyrolysée pour éviter tout risque de contamination. Pour le COD, les échantillons sont préalablement filtrés sur des filtres seringues à  $0,45 \mu\text{m}$ . Les résultats sont exprimés en mg de carbone par litre, la limite de quantification est d'environ  $2 \text{ mg L}^{-1}$

### 2.5.2 Analyse du Béryllium 7 ( $^7\text{Be}$ )

Le  $^7\text{Be}$  est analysé au laboratoire de radioécologie de Cherbourg-Octeville à l'aide d'un spectromètre gamma couplé à un détecteur de type N coaxial avec un détecteur germanium d'une efficacité relative de 40 %. Le tout est entouré d'une gaine de plomb de 10 cm d'épaisseur. La durée de mesure va de 80 000 à 240 000 secondes, et le taux de comptage est de 1 000 coups par seconde. L'acquisition des données et le traitement des spectres sont faits à l'aide d'un Interwinner 6.0. Le détecteur est isolé thermiquement à l'aide d'un cryostat de type SHF 00 30 A.

### 2.5.3 Analyse des ETM

Les concentrations en Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni, V, Sr et As sont déterminées par ICP MS avec un appareil de type VARIAN 820-MS, selon la norme NF EN ISO 17294. La validité du protocole d'attaque totale acide (HF/HClO<sub>4</sub>) ainsi que la validité des résultats ont été vérifiées par l'utilisation du CRM 7002 correspondant à des sols légèrement sableux (concentration élevée). Par la suite nous avons utilisé également un échantillon atmosphérique urbain particulaire certifié : le CRM 1648a. Les limites de quantification vont de 0,1 à 0,2 µg L<sup>-1</sup>.

### 2.5.4 Analyse du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate

Le dosage du glyphosate et de l'AMPA se fait par chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur fluorimétrique avec dérivation par le FMOCl (fluorenylméthoxy-carbonyl chloride) [AFNOR \(2009\)](#). Cette réaction a pour but de rendre le composé fluorescent. Le principe de réaction de fluorescence par le FMOCl est présenté sur la figure 2.13

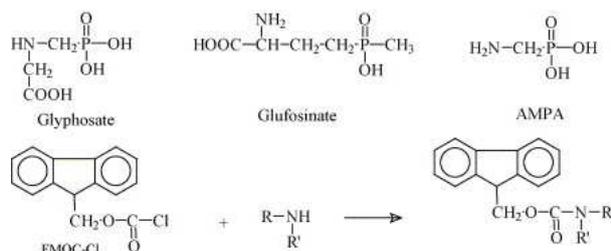


FIGURE 2.13: Réaction de dérivation du glyphosate, de l'AMPA, et du glufosinate par le FMOCl d'après ([Ibáñez \*et al.\*, 2005](#))

Les modalités du dosage du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate sont reprises dans la thèse de [DRUART \(2011\)](#). La séparation des composés est réalisée à l'aide d'une colonne en phase inverse (Waters NovaPak C<sub>18</sub>, 300\*3,9 mm, id), avec comme phase mobile un solvant A [de l'acide orthophosphorique 0.2% (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)] et un solvant B [de l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN)]. Le débit est de 1mL min<sup>-1</sup>. La colonne est maintenue à une température de 25°C dans un four, le volume d'injection est de 20 µL. Le gradient d'élution du solvant B va de 10% à 45% en 32 minutes puis de 45 à 10% en 3 minutes. La détection des herbicides est faite à λ Ex=260 nm et λ Em=310 nm.

### 2.5.5 Analyse des HAP

Le dosage des HAP se fait par séparation en chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur par fluorescence (cf fig2.14). Les HAP sont fluorescents, c'est-à-dire qu'ils réémettent sous forme de lumière tout ou une partie du rayonnement de la source excitatrice, auquel ils sont soumis. L'HPLC est munis d' :

- un système de pompage KONTRON 420.
- une chambre de mélange M491 KONTRON.
- un système de dégazage 3493 KONTRON.
- un passeur automatique d'échantillons.
- un injecteur KONTRON modèle 465.
- un four à colonne KONTRON modèle 482 avec un contrôleur de température 402 KONTRON.
- une colonne Macherey- Nagel EC 250/8/4 Nucléosil 5 C<sub>18</sub> PAH, 4 mm X 250mm.
- une pré-colonne CC 8/4 Nucleosil 100-5 C<sub>18</sub> PAH (Macherey Nagel).
- un détecteur fluorimétrique JASCO modèle FP-1520 (lampe Xenon 150 W).

La mise au point de la séparation des composés par chromatographie liquide a déjà été réalisée au laboratoire par (Delhomme, 2008). Afin d'obtenir un maximum de sensibilité et de sélectivité, des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission ( $\lambda$  EX/ $\lambda$  EM) spécifiques aux différents composés étudiés ont été retenues. Le problème résolu par Delhomme (2008) était de trouver un déclenchement pour avoir une détection optimale pour tous les composés. En effet, lorsque l'espace temps entre deux composés ne le permet pas, il faut sélectionner un couple d'ondes ( $\lambda$  Ex/ $\lambda$  Em) commun. Des choix ont été faits pour obtenir un rapport  $\lambda$  Ex/ $\lambda$  Em avec deux signaux moyens plutôt que de prendre un rapport  $\lambda$  Ex/ $\lambda$  Em donnant un signal fort pour un composé et un signal faible pour l'autre composé. Depuis ces travaux, les temps de rétention ont été décalés. Il a fallu recalibrer les fenêtres ( $\lambda$  Ex/ $\lambda$  Em), étant donné qu'on n'obtenait pas la totalité des pics. En effet, certains étaient coupés à la base. Les conditions d'analyse sont présentées sur la figure ci-dessous. Les limites de détection et de quantification des HAP dans l'air sont données dans le tableau 2.2. L'ensemble des données sur les HAP est présenté dans l'annexe A.



FIGURE 2.14: Chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur fluorimétrique

### 2.5.6 Analyse des pesticides

Les pesticides sont caractérisés par leur diversité notamment concernant leurs propriétés physico-chimiques et par des concentrations faibles dans les échantillons d'air et d'eau (pluie exutoire). Il paraît donc important d'utiliser une technique d'analyse permettant la détection d'un grand nombre de composés avec des seuils de détection bas. Il a été choisi de doser les pesticides par une méthode de chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) suivant la technologie de la trappe d'ions et ceci en impact électronique (Scheyer, 2004). Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'analyse des pesticides, car elle est un outil performant pour l'identification dans les matrices complexes. La spectrométrie de masse tandem permet d'améliorer les limites de détections ainsi que la spécificité des composés à analyser. Dans la MS/MS la formation des ions fragments commence par la sélection d'un ion stable issu de la source d'ions (appelé ion parent). Cet ion est ensuite excité afin d'augmenter son énergie interne puis fragmenté. Les ions fragmentés sont ensuite analysés. Toutes les étapes de fragmentations ont lieu à l'intérieur de la trappe à ions dont le principe de fonctionnement est décrit en détail dans la thèse de Scheyer (2004). L'ensemble des données sur les pesticides est présenté dans l'annexe B.

## 2.6 Calcul des flux mensuels de polluants

Afin d'établir le bilan en masse des polluants transitant sur le bassin versant, il est important d'exprimer en flux les concentrations mesurées. Ces flux vont nous permettre également de savoir quelle est la contribution des retombées atmosphériques à la pollution globale sur le bassin versant. Les équations suivantes sont issues des travaux de Becouze (2010) et de Lamprea (2009).

### 2.6.1 Les flux de retombées sèches

Ils sont calculés à partir des concentrations des polluants dans la fraction particulaire des aérosols (PM 10). En utilisant l'équation 2.1 vue dans le paragraphe 2.2.1.2. On obtient donc des flux de dépôt sec sur les surfaces de bâtis, par la suite ces flux seront pondérés par les surfaces présentes sur le bassin versant du Pin Sec (cf. tableau 2.9).

Tableau 2.9: Ensemble des surfaces du bassin versant du Pin Sec prises en compte pour le calcul des flux apportés par le dépôt sec

Nature des surfaces présentes sur le Pin Sec	Surfaces en m <sup>2</sup>
Herbe	159 000
Bitume	97 700
Verre	16 500
Enduit	86 454
Zinc	1 000
Ardoise	12 600
Tuile	21 000
total des surfaces	394 254

### 2.6.2 Les flux de retombées humides

Ils sont calculés à partir des concentrations totales (particulaire + dissous) contenues dans le pluviomètre découvrant. La valeur de la hauteur de pluie prise en compte pour le calcul, est la moyenne des trois pluviomètres présents sur et autour du bassin versant, ce qui nous permet de prendre en compte la variation de la distribution spatiale de la pluie tombée sur le bassin versant.

$$F_{Rh} = C_{tot} * H \quad (2.4)$$

La masse déposée par retombée humide est donc égale à :

$$M_{RH} = F_{Rh} * S_a \quad (2.5)$$

et :

$$S_a = S_{tot} * C_r \quad (2.6)$$

Avec

- $C_{tot}$  la concentration normalisée dans le pluviomètre découvrant en  $\mu\text{g L}^{-1}$ .
- $F_{Rh}$  le flux exprimé en  $\mu\text{g m}^{-2}$  par unité de temps.
- $S_a$  est la surface active du bassin versant en  $\text{m}^2$  donné par l'équation 2.6.
- $M_{RH}$  représente la masse de polluants en micro-grammes ( $\mu\text{g}$ ) contenue dans les précipitations.
- $H$  la hauteur précipitée en millimètres (mm).
- $C_r$  est le coefficient de ruissellement du bassin versant calculé pendant la durée de l'étude.

### 2.6.3 Les flux à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

De la même manière que pour les flux de retombées humides, ils sont calculés comme suit :

$$F_{exut} = \frac{M_{Ex}}{S_a} \quad (2.7)$$

Où  $M_{Ex}$  est égal à :

$$M_{Ex} = C_{Ex} * V_{col} * 10^{-3} \quad (2.8)$$

Avec :

- $M_{Ex}$ , la masse de polluants dans les rejets urbains de temps de pluie exprimée en grammes.
- $C_{Ex}$ , la concentration moyenne mensuelle des polluants rejetés par temps de pluie exprimée en  $\text{mg L}^{-1}$
- $V_{col}$  en litres (L) est le volume mensuel transité lors des événements pluvieux.

## 2.7 Calculs des paramètres granulométriques des aérosols

Les données obtenues par l'impacteur en cascade sont approximées mathématiquement en suivant une loi log normale comme vu dans le chapitre 1. Le diamètre aérodynamique d'activité médian pour le  $^{7}\text{Be}$ , (le diamètre aérodynamique médian en masse pour les autres composés) ainsi que l'écart type géométrique ont ensuite été calculés en traçant le quantile "U" de la distribution de la loi log-normal en fonction du diamètre aérodynamique. L'équation de la droite de Henry est de la forme :

$$U = A \ln(D_a) + B \quad (2.9)$$

Où  $D_a$  représente le diamètre aérodynamique et U le fractile de la distribution de la loi log-normale. A partir de cette équation, le diamètre médian est calculé selon la relation suivante :

$$D_{50} = \exp\left(-\frac{B}{A}\right) \quad (2.10)$$

Le  $d_{15}$  et le  $d_{84}$ , qui définissent respectivement le nombre ou 15 % et 84% de la distribution est regroupée, sont calculés de la manière suivante.

$$d_{15} = \exp\left(\frac{-1 - B}{A}\right) \quad (2.11)$$

$$d_{84} = \exp\left(\frac{1 - B}{A}\right) \quad (2.12)$$

L'écart type géométrique est obtenu selon la relation :

$$ETG = \sqrt{\frac{d_{15}}{d_{84}}} \quad (2.13)$$

## 2.8 Incertitudes

Comme dans toute étude environnementale nos résultats présentent de nombreuses incertitudes, que ce soit au niveau du prélèvement ou de l'analyse. Les incertitudes n'ont pu être calculées au cours de cette étude, nous listerons ici l'ensemble des paramètres pouvant représenter des sources d'incertitudes.

### 2.8.1 Incertitudes liées à la collecte des échantillons

Tout d'abord les incertitudes liées à la mesure dans l'atmosphère sont listés ici :

- Les variations du débit d'air prélevé peuvent être à l'origine d'incertitudes sur le volume d'air collecté. Cependant les débits ont été contrôlés afin de vérifier d'éventuels écarts. En revanche sur les mesures faites sur le LPI nous n'avons pas pu vérifier d'éventuelles variations de débits, cependant afin de limiter ce phénomène la dépression appliquée a

été régulièrement contrôlée. En revanche nous n'avons pu tester l'efficacité de collecte des filtres, ce qui engendre une incertitude sur la teneur en particules collectées.

- La durée de prélèvement des particules dans l'atmosphère peut induire notamment sur les composés organiques volatils des phénomènes de perçage, c'est à dire un passage des composés de la phase particulaire (filtre quartz) à la phase gazeuse (mousse PUF). Ce type de phénomène a déjà été identifié par [Marliere \(2004\)](#) sur les pesticides, on peut donc supposer qu'il peut également se produire sur les HAP. La mesure globale (filtre + mousse) des composés organiques permet d'éviter une présentation erronée des teneurs dans l'atmosphère. En revanche, cela peut engendrer une grande incertitude par la suite dans le calcul des flux de dépôt sec des composés organiques étant donné qu'on ne peut appliquer la méthode qu'aux composés associés aux particules atmosphériques. En conséquence par la suite les concentrations et flux de HAP seront présentés de façon indicative.
- Des incertitudes sur la méthode de mesure du dépôt sec sont présentées et très difficiles à quantifier. En effet nous avons mesuré le dépôt des particules sur des parois expérimentales et nous ne savons pas à l'heure actuelle de manière certaine si ce dépôt sera le même sur des parois légèrement différentes (surfaces plus récentes par exemple, présence de matériel biologique). De plus il est possible que des remises en suspension se produisent ce qui rend difficile l'estimation des flux de dépôt sec. À l'inverse, on ne sait pas si la totalité des particules déposées sera lessivée.
- Afin de garantir la stabilité des composés organiques il est impératif de garder les composés au froid ( $< 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) lors du transport et de les garder congelés jusqu'à l'extraction pour analyse. Cependant, lors du prélèvement la température du filtre ne reste pas constante, d'ailleurs des mesures faites ont montré des variations ce qui peut entraîner des dégradations des composés organiques.  
On observe la même incertitude pour les eaux collectées dans le pluviomètre découvrant, en effet il se peut que la température du flaconnage évolue entre la collecte de l'événement pluvieux et l'arrivée sur site pour la collecte de l'échantillon.
- Les pluviomètres à augets sont contrôlés chaque année avec des cartes de contrôles afin de vérifier que les hauteurs d'eau mesurées sont correctes.

La collecte des échantillons à l'exutoire peut être également source d'incertitudes.

- L'échantillon collecté à l'exutoire n'est pas toujours représentatif de l'ensemble de l'événement pluvieux écoulé. En général on a tendance à considérer que l'essentiel de la pollution est transportée majoritairement au début de l'épisode, mais des pollutogrammes réalisés sur un bassin proche du Pin Sec ont montré que le premier flot d'orage n'est pas systématique ([Ruban \*et al.\*, 2005](#)). [Gromaire \(1998\)](#) a de plus montré que le volume non prélevé en fin d'événement est plus important que celui du début et peut représenter jusqu'à une perte de 19 % de l'information. L'étalonnage des préleveurs est présenté dans l'annexe C.
- Les débits mesurés sont également sources d'incertitudes pouvant aller parfois jusqu'à 30%, dû notamment à des erreurs sur les vitesses et les hauteurs, notamment en basses eaux. Étant donné que nous avons travaillé sur des hauteurs d'eau supérieures à 20 cm, cette incertitude est réduite.

- La valeur du coefficient de ruissellement peut également représenter une source d'incertitude dans le calcul des flux de polluants à l'exutoire du bassin versant.

Il est à noter aussi que l'homogénéisation des échantillons moyens d'eau (pluviomètre et exutoire) peut représenter une forte source d'incertitude; en effet les polluants particuliers se décantent parfois très vite entraînant des hétérogénéités.

### 2.8.2 Incertitudes liées à la mesure analytique des échantillons

Du point de vue analytique, au sein du département géotechnique-eau-risques de l'IFSTTAR, 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 (cf. annexe D).

- Afin de déterminer l'incertitude de mesure du laboratoire à partir des essais interlaboratoires, des indicateurs de performance analytiques (z-score essentiellement) sont calculés "par rapport au consensus qui se dégage de l'ensemble des données des participants ayant analysé pendant la période raisonnable de début de traitement des échantillons" ([AGLAE, 2011](#)).
- Lors de la mesure d'un paramètre, un échantillon CQI (Contrôle Qualité Interne) 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 soient 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 et la concentration obtenue pour chacun des CQI. 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.

Les analyses des substances organiques présentent également des incertitudes. La quantification des substances est faite à partir de droite d'étalonnage calculée à partir des gammes de concentrations de solutions standard. Les incertitudes sur ces concentrations proviennent de la préparation des solutions standard, de l'appareillage analytique et de l'intégration manuelle des pics. Les incertitudes varient en fonction des analyses effectuées, en effet sur les matrices de type filtre et PUF dans l'air, les études précédentes ([Schummer, 2010](#); [Delhomme, 2008](#)) ont montré que ces types de média filtrant ne présentaient pas d'effet de matrice. En revanche lors de la quantification sur SPE des HAP l'effet de matrice n'était pas négligeable, il a donc fallu quantifier directement sur matrice afin de s'affranchir des faibles rendements. De plus que ce soit dans l'eau ou dans l'air nous n'avons pas pu travailler sur des dopages de matrice réelle ce qui peut représenter un biais.

L'incertitude sur la mesure du béryllium 7 faite au laboratoire de Cherbourg Octeville dépend de l'efficacité relative du détecteur coaxial germanium, celle ci est fixée à 40 %. Les incertitudes sont données avec un facteur d'élargissement ( $k=2$ ).

## 2.9 Conclusion chapitre 2

Un gros travail d'instrumentation a été réalisé en collaboration avec l'IRSN afin de permettre la mise en place d'une méthode innovante de mesure du dépôt sec atmosphérique qui prend en compte les différentes surfaces urbaines (tuiles, bitume,...). Ces dispositifs vont permettre :

- de mesurer la vitesse de dépôt sec sur les différentes surfaces urbaines.
- de mesurer les teneurs en micropolluants dans les retombées atmosphériques.

Du point de vue analytique, le travail mené au sein du LMSPC de Strasbourg a permis la mise au point de l'analyse des micropolluants organiques (HAP et pesticides) dans différentes matrices environnementales (air et eau) en garantissant des limites de quantification suffisamment basses pour permettre leurs dosages. Cependant, un doute subsiste sur l'extraction des HAP dans les eaux.

Les dosages des éléments traces métalliques et des paramètres globaux ont été réalisés au laboratoire de chimie des eaux de l'IFSTTAR à Nantes en suivant des normes de qualité précises garantissant un dosage fiable de ces éléments.

Il est à noter que de nombreuses incertitudes ont été identifiées et qu'il convient donc de rester prudent dans l'interprétation des résultats. Il faudra en particulier tenir compte des incertitudes très importantes sur la répartition particule/gaz des composés organiques. Du fait de ces fortes incertitudes, les résultats concernant ces composés dans l'air seront présentés à titre indicatif dans la suite de ce travail.

## Chapitre 3

# Caractérisation physico chimique des retombées atmosphériques et des eaux à l'exutoire

Ce chapitre répertorie l'ensemble des résultats obtenus lors de ce suivi annuel des polluants. Il est consacré dans un premier temps à valider l'utilisation du  $^7\text{Be}$  comme traceur des aérosols. Ensuite une caractérisation des polluants dans les dépôts secs et humides sera développée, et enfin cette même caractérisation sera réalisée à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales.

La validation du  $^7\text{Be}$  comme traceur s'appuie sur la comparaison entre la distribution aérodynamique du  $^7\text{Be}$  vis à vis des éléments traces métalliques et des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les conditions météorologiques des deux sites d'étude, séparés d'une quinzaine de kilomètres, sont comparées afin de vérifier la pertinence d'utiliser les vitesses de dépôts mesurées sur le bassin versant du Pin Sec.

La caractérisation des dépôts sec et humides, suit une structure commune commençant par la présentation des campagnes d'acquisition des données, ensuite par un point sur la qualité globale de l'air ou des eaux de pluie et enfin par les calculs des flux de dépôts mensuels. Une conclusion reprenant l'évaluation des polluants dans chaque mode de dépôt sera décrite.

La caractérisation des polluants à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales est également traitée suivant une structure similaire, qui est complétée par un analyse hydrologique du bassin versant et des événements pluvieux.

### 3.1 Validation de l'utilisation du $^7\text{Be}$ comme traceur des aérosols

Afin d'améliorer nos connaissances sur le dépôt sec atmosphérique, nous avons fait le choix dans notre étude d'estimer ce dernier par un traçage à l'aide d'un radio élément naturellement présent dans l'air : le  $^7\text{Be}$ . Comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt d'une particule atmosphérique va dépendre principalement de sa taille, de la nature des surfaces de dépôt et enfin des conditions météorologiques. Les nombreuses études réalisées sur le  $^7\text{Be}$  ont montré que celui ci pouvait être utilisé comme un traceur des particules atmosphériques ([Chao \*et al.\*, 2012](#);

Dueñas *et al.*, 2009; Feely *et al.*, 1989; Ioannidou *et al.*, 2005; Ioannidou, 2011, 2012; Lange, 1994; Likuku, 2006; Winkler *et al.*, 1998).

Le travail effectué par la suite présente les campagnes de validation des granulométries des différents composés mesurés dans l'atmosphère ainsi que les validations des paramètres météorologiques pour pouvoir appliquer notre méthode de mesure du dépôt sec sur le bassin versant du Pin Sec.

### 3.1.1 Campagnes d'acquisition des données

En raison de nombreuses contraintes techniques, les mesures de granulométrie des aérosols et des composés associés n'ont pu être effectuées sur le même site que les prélèvements des concentrations dans les aérosols PM<sub>10</sub> et dans les précipitations. Nous avons fait le choix de mesurer ces distributions granulométriques sur le site de l'IFSTTAR où sont réalisées les mesures de dépôts sur surfaces urbaines (cf chapitre 2). Comme le montre la figure 3.1 le site de l'IFSTTAR est situé dans une zone rurale au sud est de la ville de Nantes et le bassin versant du Pin Sec au nord est, les deux sites étant distants d'environ une quinzaine de kilomètres.

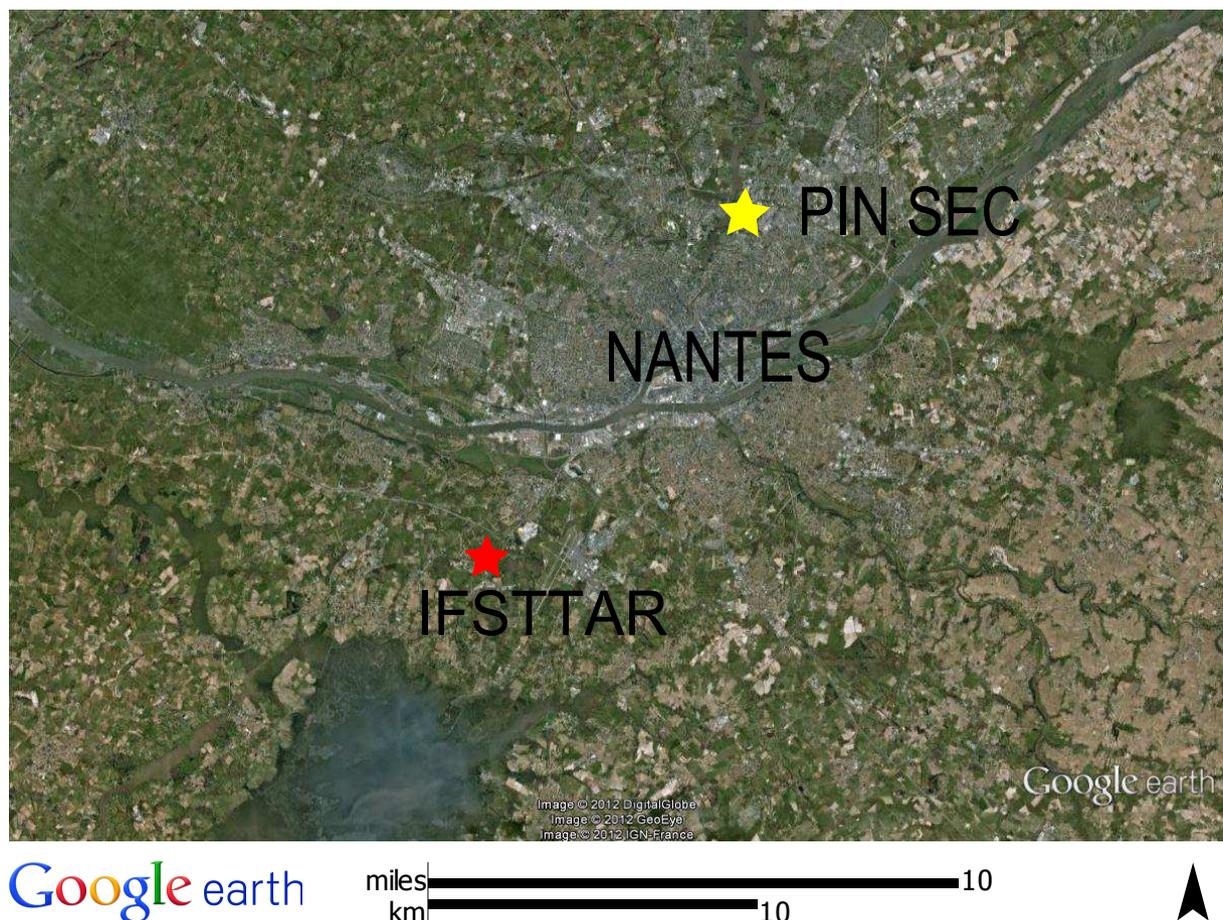


FIGURE 3.1: Position du site de l'IFSTTAR par rapport au bassin versant du Pin Sec

Sept campagnes au total ont été menées. Les durées étaient soit de 2 semaines, pour la mesure du <sup>7</sup>Be (du 17 juin au 2 juillet 2010, du 6 juillet au 20 juillet 2010 et du 18 avril au 3 mai 2012), mais également pour la mesure des ETM (du 17 Juin au 2 Juillet 2010, du 1er au

15 Septembre 2010 et du 18 avril au 3 mai 2012). Soit de 4 semaines (du 28 Septembre au 26 Octobre 2011 et du 5 Janvier au 9 Février 2012) pour la mesure des composés organiques (HAP et pesticides). Le choix d'une période plus longue pour les composés organiques a été fait afin de récolter plus de particules et de pouvoir ainsi détecter un maximum de composés.

Tableau 3.1: Récapitulatif des données météorologiques et des polluants recherchés ("✓" indique les composés détectés)

	17 juin - 2 juillet 10	6 juillet- 20 juillet 10	1 Septembre - 15 Septembre 11	28 septembre- 26 octobre 11	9 Janvier - 5 Février 12
Pression atmosphérique (hPa)		1014,41	1010,4	1016,31	
Humidité relative (%)	56	60,7	84	80,74	
Température (°C)	20	21	18	15	5
Précipitation (mm)	8,6	15,2	33,3	12,7	21,9
direction du vent (Deg)	N	S-SW	231,5	205	
Rafale (km h <sup>-1</sup> )	7,8	11,2	4,8	3,29	
Vitesse du vent (km h <sup>-1</sup> )	3,9	4,4	1,5	0,85	
Point de rosée	19,4	12,3	14,8	11,04	
Radiation solaire (wat m <sup>-2</sup> )	401	393	172	120,52	
<sup>7</sup> Be	✓	✓	—	—	—
ETM	✓	—	✓	—	—
HAP	—	—	—	✓	✓
Pesticides	—	—	—	✓	✓

En parallèle le collecteur de particules (Partisol) mis en place à coté a permis de mesurer la concentration en <sup>7</sup>Be dans les particules atmosphériques.

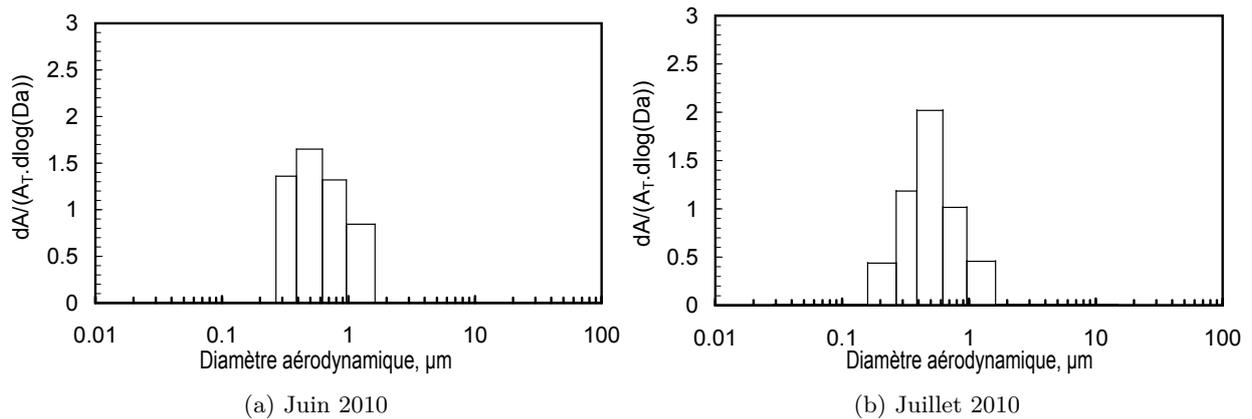
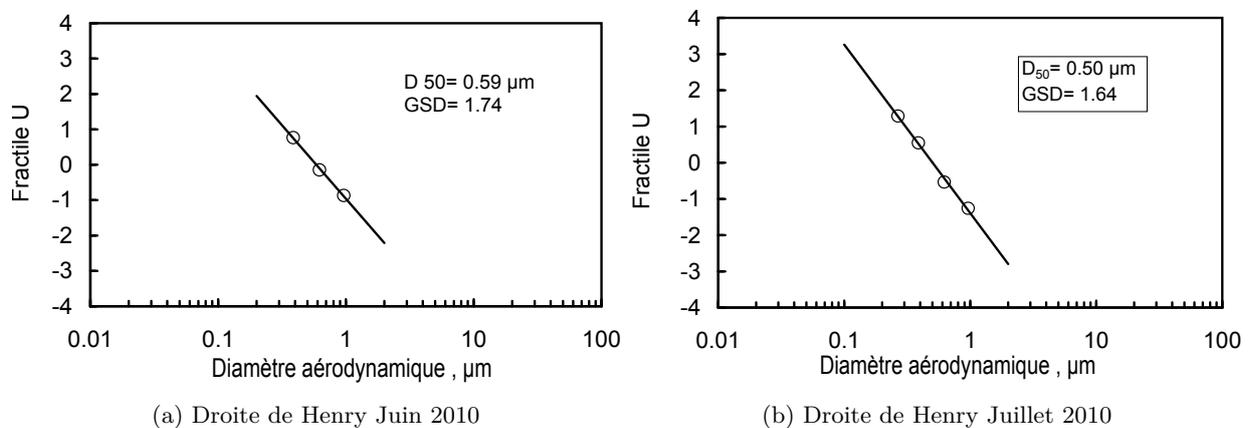
La station météorologique nous a permis d'obtenir les données de température, d'humidité relative, de pluviométrie, d'ensoleillement et de direction du vent. Les conditions météorologiques ainsi que les composés recherchés lors des différentes campagnes sont repris dans le tableau 3.1. Il est important de connaître les paramètres météorologiques car ils peuvent jouer un rôle sur la croissance des particules et donc modifier leurs distributions granulométriques (Ioannidou, 2011). Ils peuvent aussi avoir une incidence sur la teneur en particules dans l'atmosphère.

### 3.1.2 Distribution aérodynamique

#### 3.1.2.1 <sup>7</sup>Be

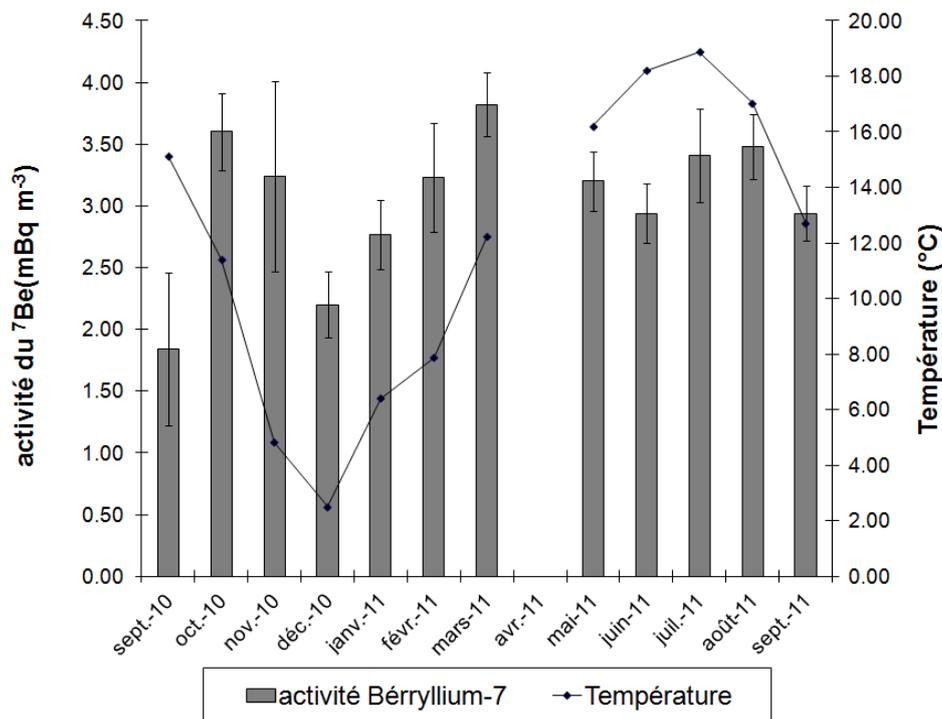
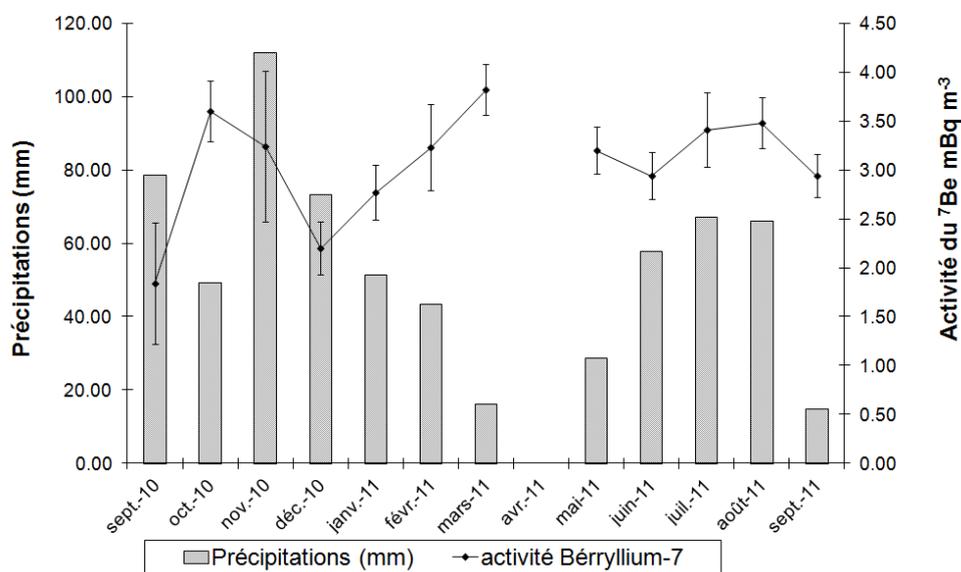
Les distributions différentielles granulométriques observées lors des campagnes de juin et juillet 2010 sont présentées sur la figure 3.2

On observe dans les 2 cas une distribution unimodale du <sup>7</sup>Be. Environ 85 % de l'activité sont concentrés sur les aérosols submicroniques, ces valeurs sont en accord avec la littérature (Ioannidou, 2011; Winkler *et al.*, 1998) et confirment la fixation du <sup>7</sup>Be sur les particules atmosphériques en mode accumulation. Ces résultats sont cohérents étant donné que l'aérosol radioactif se crée uniquement par attachement sur les particules et qu'il n'y a pas d'étape de nucléation (Renoux et Boulaud, 1998). Pour les campagnes de Juin et Juillet 2010 les diamètres d'activité aérodynamiques varient de 0,50 à 0,59  $\mu\text{m}$ , avec des écarts types géométriques allant de 1,74 à 1,64 (cf figure 3.3).

FIGURE 3.2: Distribution granulométrique différentielle du  $^7\text{Be}$ FIGURE 3.3: Paramètres granulométriques : droite de Henry du  $^7\text{Be}$ 

L'activité du  $^7\text{Be}$  durant la période d'échantillonnage, présentée en figure 3.4, varie entre 3,36 et 3,37  $\text{mBq m}^{-3}$ . Ces valeurs sont proches de l'activité médiane observée pendant 1 an sur le site et sont cohérentes avec les valeurs de la littérature ([Winkler \*et al.\*, 1998](#); [Pan \*et al.\*, 2011](#)). L'activité annuelle semble être stable (autour de 3,03  $\text{mBq m}^{-3}$ ). En revanche nous ne trouvons pas comme dans la littérature, par exemple chez [Dueñas \*et al.\* \(2009\)](#); [Papastefanou et Ioannidou \(1996\)](#), des variations franches inter saisonnières avec des activités maximales en été et minimales en hiver. Dans notre étude les valeurs les plus basses sont observées en septembre et décembre 2010, les maximums sont observés en octobre 2010 et mars 2011.

Pour expliquer cette répartition de l'activité annuelle du  $^7\text{Be}$  nous avons étudié les corrélations qui pouvaient exister avec les paramètres météorologiques ; aucune corrélation significative n'a été observée. Une corrélation positive (0,24) a été observée avec la température et une corrélation négative avec les précipitations (-0,33) et avec l'humidité relative (-0,27), ce qui est en accord avec la littérature ([Dueñas \*et al.\*, 2009](#)). La corrélation positive avec la température (cf figure 3.4a) peut s'expliquer par le fait que les températures élevées favorisent les courants de convection de l'atmosphère ce qui favorise les échanges avec les couches atmosphériques de haute altitude enrichies en  $^7\text{Be}$  ([Rogers et Nielson, 1991](#); [Dueñas \*et al.\*, 2009](#); [Feely \*et al.\*, 1989](#); [Ioannidou \*et al.\*, 2005](#)).

(a) Comparaison  $^7\text{Be}$  et température(b) Comparaison  $^7\text{Be}$  et précipitationsFIGURE 3.4: Évolution annuelle du  $^7\text{Be}$  en fonction des paramètres météorologiques

La corrélation négative avec la quantité de précipitation et l'accroissement significatif de l'activité dans des conditions climatiques sèches est due au non rabattement des particules de  $^7\text{Be}$  par les précipitations. Ce même mécanisme a été observé par [Dueñas \*et al.\* \(2009\)](#); [Monaghan \(1989\)](#); [Likuku \(2006\)](#). Cette faible corrélation montre que la quantité de précipitation n'est pas le seul paramètre contrôlant l'activité de cet isotope dans l'atmosphère. Le modèle de [Koch \*et al.\* \(1996\)](#) montre que le dépôt du  $^7\text{Be}$  troposphérique est contrôlé à 68% par les précipitations (wash out) et 3% par dépôt sec.

La corrélation négative avec le taux d'humidité relative s'explique par l'accroissement des particules atmosphériques par des processus de condensation lorsque l'humidité augmente, ce qui rend les particules plus susceptibles de se déposer rapidement ou de se faire rabattre plus facilement par la pluie. Ainsi, le taux de  $^7\text{Be}$  est beaucoup plus faible dans l'atmosphère ce qui a pour effet de réduire l'activité dans l'air (cf figure 3.4b).

### 3.1.2.2 Les éléments traces métalliques (ETM)

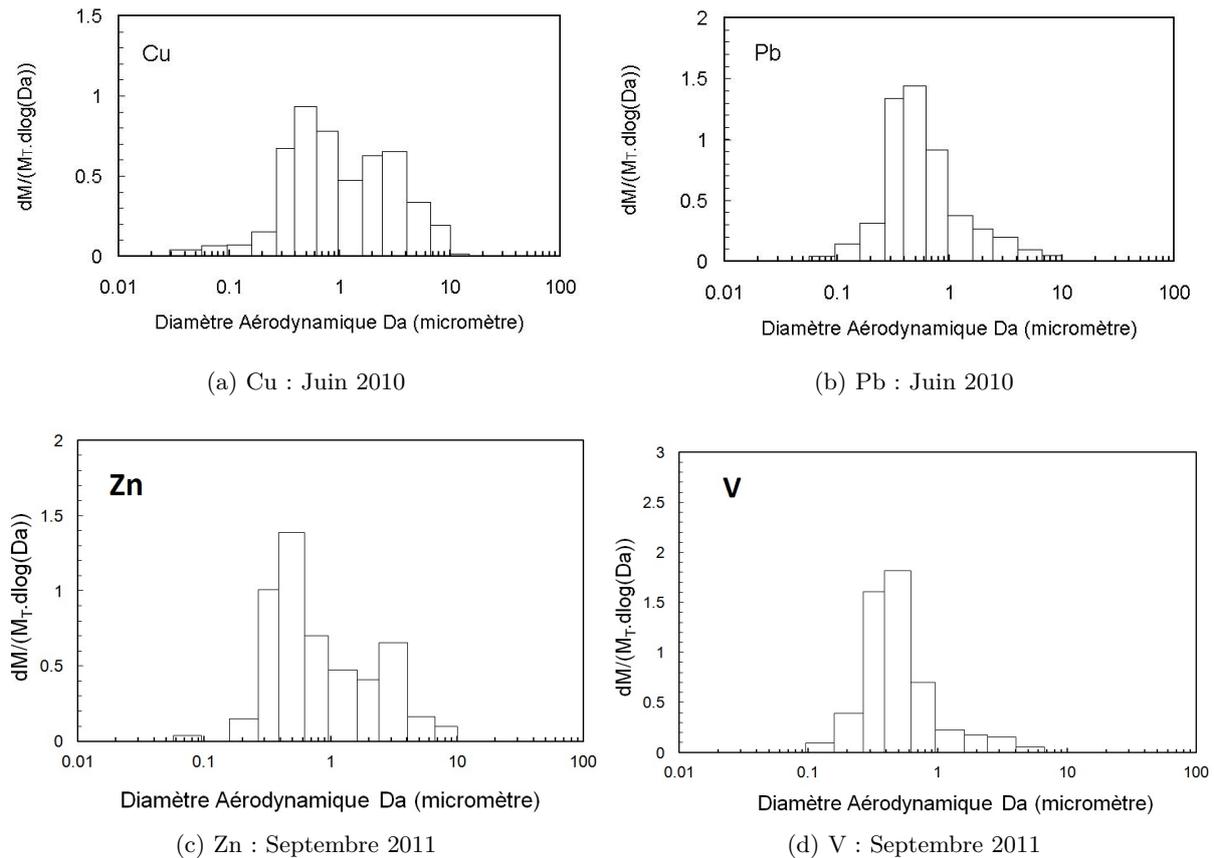


FIGURE 3.5: Spectres granulométriques des ETM

Tous les éléments traces recherchés ont été détectés pendant la période d'échantillonnage, et leurs distributions granulométriques ont été calculées (cf tableau 3.2). Les éléments comme le vanadium (figure 3.5d) et le plomb (figure 3.5b) présentent une distribution unimodale centrée sur la fraction submicronique avec des  $D_{50}$  respectivement de 0,51 et 0,60  $\mu\text{m}$  et un spectre compris entre 0 et 10  $\mu\text{m}$ . Le cuivre (figure 3.5a), l'arsenic mais également le vanadium (sur la campagne de juin 2010) ont une distribution bimodale avec une masse majoritairement présente sur la fraction fine. Pour ces éléments dans la fraction fine, le  $D_{50}$  varie de 0,42 à 0,60  $\mu\text{m}$ ; pour la fraction grossière le diamètre médian en masse varie de 3,82 à 4,34  $\mu\text{m}$ . Un processus de remise en suspension des particules pourrait expliquer la présence de ces éléments dans la fraction grossière. Ce spectre bimodal indique également que nous avons à la fois une contribution anthropique (fine) et naturelle (grossière). Les éléments comme le nickel, le cadmium et le chrome étant très proches des limites de quantification de l'ICP\_MS il est difficile de définir une

tendance pour ces éléments. Néanmoins la distribution semble majoritairement centrée sur la fraction fine pour le nickel et le cadmium avec respectivement un  $D_{50}$  de 0,57 et 0,58  $\mu\text{m}$  tandis que le cadmium semble montrer une tendance bimodale avec un  $D_{50}$  proche de 0,57  $\mu\text{m}$ . Pour ces trois éléments, le spectre granulométrique est beaucoup plus large avec les écarts types géométriques allant de 6,67 à 7,50. Le Zn sur la campagne de juin 2010 présente une distribution unimodale, mais comme le montre le tableau 3.2 la concentration est élevée (20  $\text{ng m}^{-3}$ ) et peu cohérente avec les valeurs habituellement mesurées. Un problème lors de l'analyse pourrait expliquer cette forte concentration. La distribution bimodale de septembre 2011 semble la plus correcte (figure 3.5c)

Cette distribution submicronique peut être expliquée par des émissions de processus thermique, tandis que des émissions autres que celles issues des gaz d'échappement (comme les émissions de garnitures de freins (Thorpe et Harrison, 2008)) peuvent expliquer la fraction grossière. Cependant pour ce type d'émission une proportion significative peut également être émise dans la fraction fine (Wahlin *et al.*, 2006; Iijima *et al.*, 2007). Le cuivre et le zinc sont les éléments les plus abondants dans la composition des garnitures de freins (Legret et Pagotto, 1999; Westerkund et Johansson, 2002; Kennedy et Gadd, 2003), ce qui pourrait expliquer, principalement pour le cuivre, ce rebond granulométrique dans la fraction grossière. L'abrasion des pneus est une autre source potentielle de métaux dans l'atmosphère. Ces deux mécanismes expliquent majoritairement la présence d'une fraction grossière pour certains métaux, en effet Pierson et Brachaczek (1974) ont démontré que seulement 10% de la masse émise par l'abrasion des pneus aurait une taille  $<$  à 3  $\mu\text{m}$ . Le mode fin pourrait être expliqué par l'abrasion des surfaces des routes (Dahl *et al.*, 2006).

Même si le diamètre médian en masse des ETM semble stable, des variations sont à noter entre les campagnes de juin 2010 et septembre 2011. En effet le  $D_{50}$  a tendance à être plus petit pour Cr, Ni et Cd en septembre 2011. Des pluies plus abondantes associées à une humidité relative plus forte à cette période pourrait expliquer cette diminution du  $D_{50}$ . En effet un accroissement de l'humidité a tendance à accroître la taille des particules qui auront tendance à avoir une vitesse de dépôt sec beaucoup plus élevée et un rabattement plus important par les précipitations. Par ce processus, seul resteront dans l'atmosphère les particules les plus fines. De plus, les vents dominants venant du nord pendant la période de Juin 2010, apportent plus de composés avec une distribution unimodale plus caractéristique des activités anthropiques. Ceci est en accord avec la localisation de la ville de Nantes au nord de notre zone d'étude. À l'inverse, lorsque les vents viennent des zones plus rurales du sud-ouest, les particules ont tendance à avoir une distribution bimodale, caractéristique des sources mécaniques et naturelles.

Tableau 3.2: Répartition granulométrique des éléments traces métalliques

élément	date	Concentration (ng m <sup>-3</sup> )	% répartition en masse				mode fin		mode grossier	
			0,03-0,27 $\mu\text{m}$	0,27-1,62 $\mu\text{m}$	1,62-15 $\mu\text{m}$	D50 ( $\mu\text{m}$ )	ETG	D50 ( $\mu\text{m}$ )	ETG	
Zn	17juin -2 juillet 2010	21,86	—	90	10	0,60	2,72	—	—	
	1__15 Septembre 2011	4,20	4	69	27	0,47	1,43	2,33	1,82	
Pb	17juin -2 juillet 2010	4,04	11	77	12	0,65	2,43	—	—	
	1__15 Septembre 2011	1,14	14	77	9	0,55	2,26	—	—	
V	17juin -2 juillet 2010	1,44	12	72	17	0,42	1,65	3,82	1,24	
	1__15 Septembre 2011	0,83	11	82	8	0,56	2,15	—	—	
Cu	17juin -2 juillet 2010	6,85	8	56	37	0,49	2,60	4,34	1,33	
	1__15 Septembre 2011	1,71	6	39	55	0,42	1,75	2,89	1,88	
As	17juin -2 juillet 2010	0,25	6	51	42	0,60	1,62	3,99	1,24	
	1__15 Septembre 2011	0,13	11	61	28	0,45	1,73	—	—	
Cd	17juin -2 juillet 2010	0,12	—	82	18	0,51	3,24	—	—	
	1__15 Septembre 2011	0,02	—	100	—	0,43	1,14	—	—	
Ni	17juin -2 juillet 2010	5,17	28	42	30	0,65	5,03	—	—	
	1__15 Septembre 2011	0,43	20	77	3	0,35	1,84	—	—	
Cr	17 juin -2 juillet 2010	3,11	32	38	31	0,62	5,27	—	—	
	1__15 Septembre 2011	0,67	40	36	24	0,21	2,23	2,75	1,76	

### 3.1.2.3 Les HAP

Au cours des deux campagnes de mesure des HAP menées à la fin de l'été 2011 et durant l'hiver 2012, seuls les HAP "lourds" ont été détectés (Benzo[a]pyrène, Benzo[b]fluoranthène, Benzo[g,h,i] perylène et Fluorène). Il est assez bien connu que les HAP "légers" sont distribués entre la phase gazeuse et la phase particulaire (Nielsen, 1996). Les concentrations restent faibles, allant de  $0,04 \text{ ng m}^{-3}$  à  $0,29 \text{ ng m}^{-3}$  sans observer de grandes différences entre la période d'été et la période d'hiver, ces résultats montrent qu'il n'y a pas sur le site de prélèvement, d'influence directe de sources telles que le chauffage et le trafic automobile. Les  $D_{50}$  et les ETG sont résumés dans le tableau 3.3.

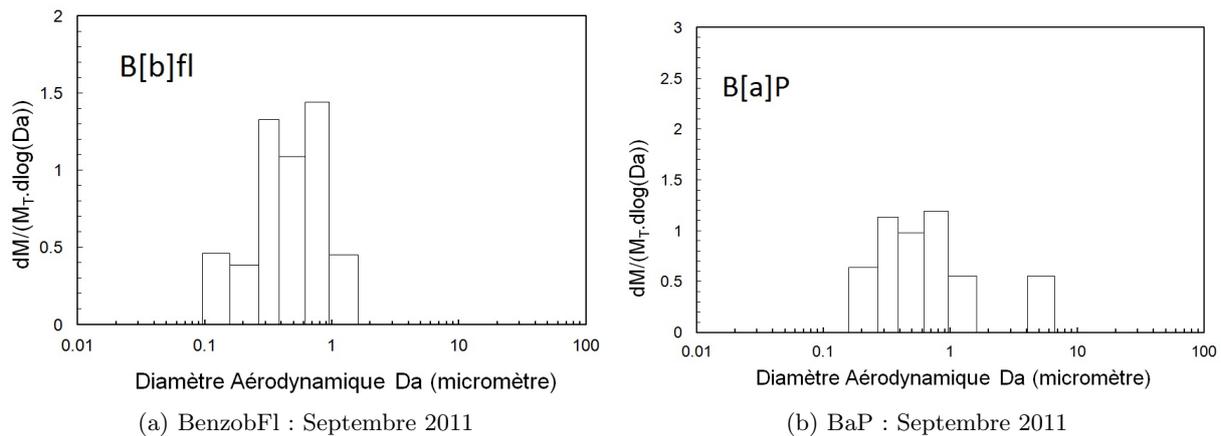


FIGURE 3.6: Spectres granulométriques des HAP

La distribution granulométrique montre la même tendance que celle observée pour les métaux; les HAP ont tendance à se fixer sur le mode accumulation des aérosols (figure 3.6) avec peu de variation entre les deux périodes ( $D_{50}$  compris entre  $0,31$  et  $0,67 \mu\text{m}$ (cf. tableau 3.3)). Les ETG sont similaires pour les HAP détectés (à l'exception du Benzo[g,h,i]perylène et du Benzo[k]fluoranthène) suggérant que les HAP ont la même distribution atmosphérique. Ces distributions sont en accord avec la littérature (Sanderson et Farant, 2005; Caricchia *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2006; Poster *et al.*, 1995; Allen, 1997) et sont caractéristiques des sources anthropiques des HAP.

Tableau 3.3: Répartition granulométrique des HAP

element	date	Concentration ( $\text{ng m}^{-3}$ )	% répartition en masse				Mode fin	
			0,03-0,27 $\mu\text{m}$	0,27-1,62 $\mu\text{m}$	1,62-15 $\mu\text{m}$	D50 ( $\mu\text{m}$ )	ETG	
B[a]p	28 septembre- 26 octobre 11	0,07	14	74	12	0,50	1,91	
	9 Janvier - 5 Février 2012	0,08	22	78	—	0,5	2,33	
B[b]f	28 septembre- 26 octobre 11	0,05	19	81	—	0,45	2,04	
	9 Janvier - 5 Février 2012	0,13	20	80	—	0,52	2,09	
B[g,h,i]p	28 septembre- 26 octobre 11	0,15	11	89	—	0,68	2,16	
	9 Janvier - 5 Février 2012	0,29	31	69	—	0,67	4,8	
B[k]f	28 septembre- 26 octobre 11	0,07	31	44	25	0,53	4,94	
	9 Janvier - 5 Février 2012	0,04	24	76	0	0,44	2,12	
Fluorene	28 septembre- 26 octobre 11	0,06	39	61	0	0,31	2,10	

### 3.1.2.4 Conclusion sur les granulométries des polluants

La majorité des polluants que nous avons observés présente une granulométrie unimodale centrée sur des diamètres médians en masse ainsi que des écarts types géométriques similaires à ceux du <sup>7</sup>Be. Sachant que le <sup>7</sup>Be est un traceur des particules atmosphériques, et compte tenu des résultats obtenus nous pouvons dire que les polluants présentant une granulométrie similaire à celle du <sup>7</sup>Be auront les mêmes vitesses de dépôt sec.

En revanche il convient de se poser la question sur les composés présentant des granulométries de forme bimodale. En effet le mode grossier n'est pas présent pour le <sup>7</sup>Be mesuré. Des expérimentations faites en soufflerie par [Roupsard \*et al.\* \(2012\)](#) en utilisant un traceur (fluorescéine) présentant un spectre granulométrique similaire à celui du <sup>7</sup>Be ont montré que les vitesses de dépôt obtenues en soufflerie étaient inférieures à celles obtenues sur le site de l'IFSTTAR. L'hypothèse qui a été émise, est que sur des périodes d'un mois en conditions réelles, il existe des phénomènes de grossissement des particules pendant les épisodes de condensation ayant pour effet une augmentation des vitesses de dépôt. Pour notre étude nous avons donc considéré que les composés présentant une granulométrie bimodale auront les mêmes vitesses de dépôts que le <sup>7</sup>Be. Il conviendrait cependant de comparer entre le site de l'IFSTTAR et celui du Pin Sec les températures de point de rosée afin de regarder si les épisodes de condensation se produisent en même temps.

### 3.1.3 Validation inter-sites

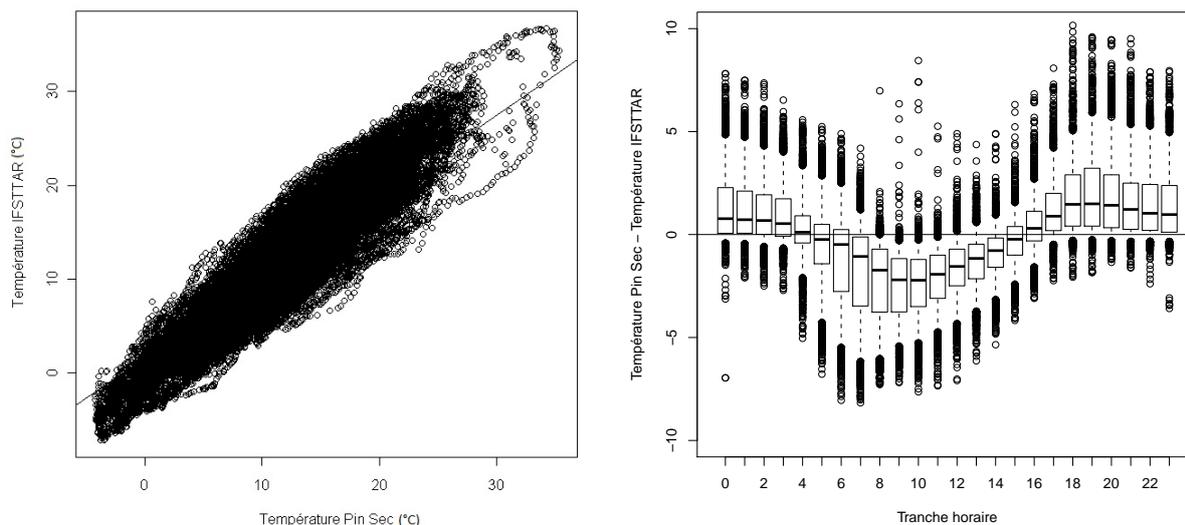
Les données de granulométrie et de vitesse de dépôt sur les surfaces n'ayant pu être mesurées que sur le site de l'IFSTTAR il a fallu vérifier que les vitesses de dépôt pouvaient être appliquées sur le bassin versant du Pin Sec. En effet, le dépôt des particules atmosphériques dépend fortement de leurs tailles mais également des conditions météorologiques. Les paramètres météorologiques ont été comparés afin de vérifier que les conditions étaient sensiblement identiques d'un site à l'autre, permettant ainsi d'appliquer cette méthode de mesure du dépôt sec sur un site urbain distant.

#### 3.1.3.1 Comparaison des températures

Les températures ont été mesurées sur le Pin Sec ainsi que sur le site de l'IFSTTAR du 09 septembre 2010 au 16 août 2011 au pas de temps de 10 minutes.

La figure 3.7a montre la variation inter sites avec une corrélation de 0,97. Globalement entre les deux sites nous n'avons pas de grosses différences de température, nous observons cependant que le nuage de points est relativement dispersé. Il est intéressant de savoir à quel moment ces disparités ont lieu, pour cela les variations horaires ont été répertoriées (cf figure 3.7b). Nous voyons que globalement le site de l'IFSTTAR présente des températures supérieures au Pin Sec la nuit et inférieures le jour. Ce phénomène est typique des "îlots de chaleur urbain" déjà observés par [Bagga \(2012\)](#). L'observation des températures est très importante, en effet le réchauffement des surfaces de dépôt peut avoir des conséquences sur le dépôt des particules atmosphériques par des phénomènes de thermophorèse, mais également déstabiliser l'atmosphère par des phénomènes de turbulence et de dilution des aérosols. Il est à noter également que la

température va avoir un effet important sur la condensation et donc la formation des aérosols liquides. En effet, nous avons vu que les aérosols liquides se condensent dans l'atmosphère sur des noyaux de condensation et que ce phénomène va dépendre essentiellement de la pression de vapeur saturante et de la pression partielle du gaz. Lorsque la pression partielle sera supérieure à la pression de vapeur saturante, l'atmosphère sera sursaturée et nous aurons de la condensation (Renoux et Boulaud, 1998). Dans notre cas d'étude les températures sont très comparables sur le site de l'IFSTTAR et sur le site du Pin Sec.



(a) Comparaison intersites de la température (°C)

(b) Différences horaires des températures (°C)

FIGURE 3.7: Températures sur le site du Pin Sec et de l'IFSTTAR

### 3.1.3.2 Comparaison des humidités relatives

L'étude des variations de l'humidité relative est également très importante, cette dernière pouvant avoir un effet sur la croissance des particules par des phénomènes de condensation à la surface de ces dernières (Renoux et Boulaud, 1998). Étant donné que la vitesse de dépôt est grandement influencée par la taille des particules, des différences d'humidité relative pourraient avoir des conséquences sur les vitesses de dépôt.

La distribution présentée sur la figure 3.8a montre une plus grande dispersion que celle obtenue pour la température (corrélation de 0,91), ces variations s'expliquent par la différence de nature du lieu de mesure, avec une humidité plus forte sur le site de l'IFSTTAR (milieu rural) que sur le site du Pin Sec (milieu urbain). En regardant les répartitions horaires annuelles (cf figure 3.8b) on voit que le site de l'IFSTTAR est plus humide lors des périodes nocturnes et à l'inverse plus sec lors des périodes diurnes. On note aussi des extrêmes forts de l'humidité vers 12 heures.

Ce même type d'observation est retrouvé dans les travaux de Bagga (2012), qui explique la différence d'humidité relative entre le site urbain du Pin Sec et un site rural à Bouguenais (non

loin du site de l'IFSTTAR) par des phénomènes d'évapotranspiration plus importants sur le site rural la nuit. L'humidité relative peut avoir des effets notables sur les bilans radiatifs, en effet quand elle est élevée, elle a tendance à limiter le refroidissement nocturne en absorbant plus de rayonnement infrarouge terrestre et en émettant du rayonnement atmosphérique vers la surface, elle agit par la suite sur la température de l'air en limitant le refroidissement nocturne (Bagga, 2012). De plus ce phénomène aura comme effet sur la granulométrie des aérosols des tailles plus importantes durant les périodes nocturnes et matinales sur le site de l'IFSTTAR que sur celui du Pin Sec. A la vue des variations sur des périodes de 24 heures nous pouvons en déduire que cette tendance s'inversera pendant les périodes diurnes, avec des grossissements d'aérosols plus importants sur le Pin Sec. Nous ferons l'hypothèse que travaillant sur des périodes mensuelles ces différences journalières pourront être négligeable vis à vis des vitesses de dépôt. Les conditions d'humidité relative sur les deux sites sont considérées comme étant similaires.

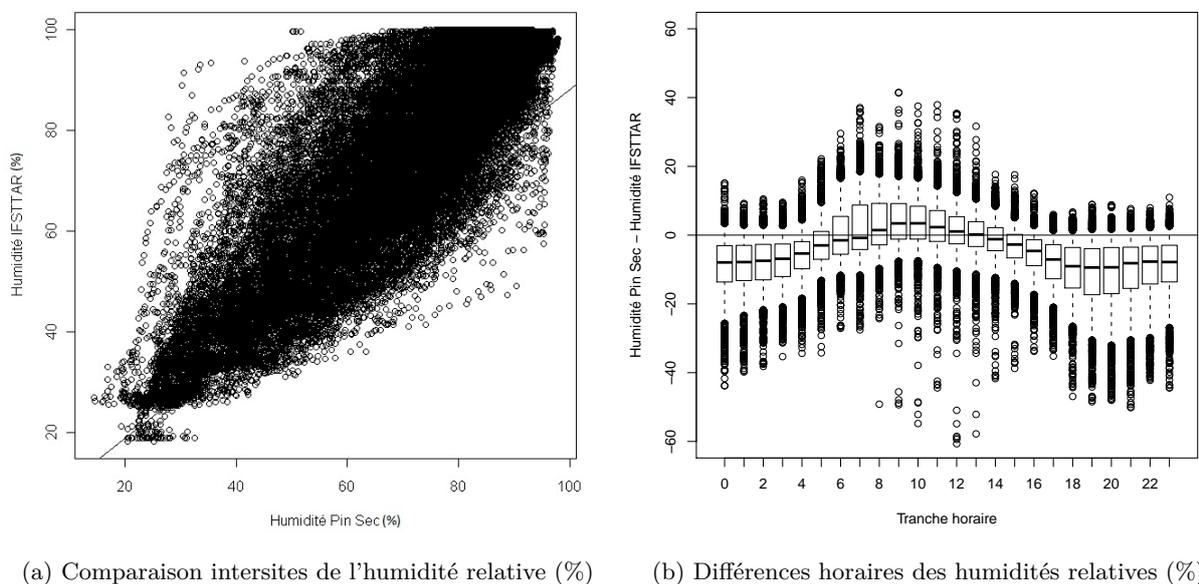
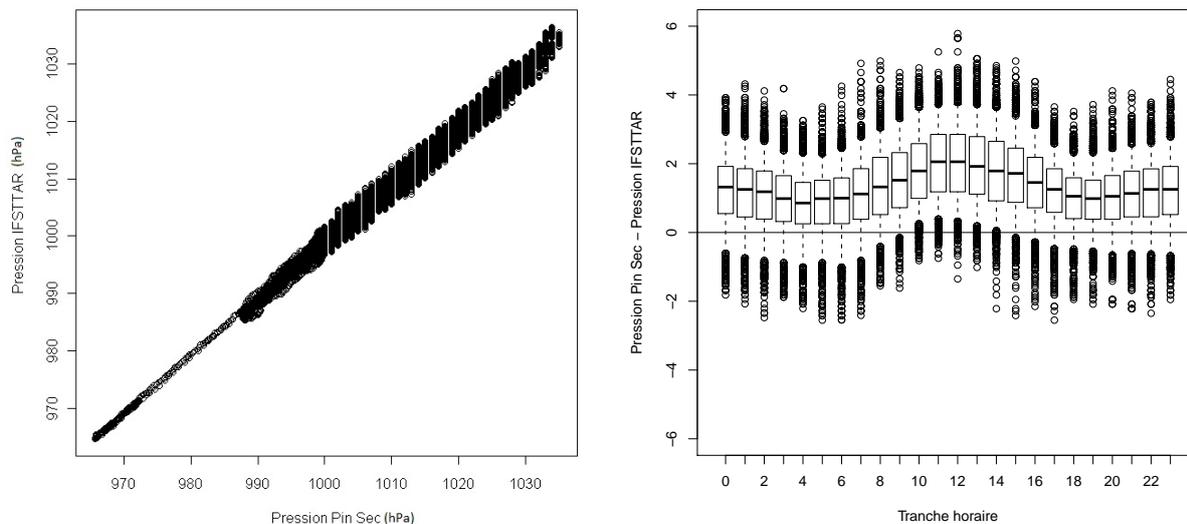


FIGURE 3.8: Humidités relatives sur le site du Pin Sec et de l'IFSTTAR

### 3.1.3.3 Comparaison des pressions atmosphériques

Il est important pour caractériser les masses d'air vecteurs des polluants, de bien identifier les pressions atmosphériques.

La distribution des pressions atmosphériques sur les deux sites est beaucoup moins éparse que celle observée pour les températures et l'humidité (cf figure3.9a) ; en effet nous obtenons une corrélation de 0,99. Les variations horaires (figure3.9b) montrent une pression globalement plus élevée sur le site du Pin Sec. Ces faibles variations peuvent être imputables aux incertitudes des instruments de mesures.



(a) Comparaison intersites de la pression atmosphérique (hPa) (b) Différences horaires des pressions atmosphériques (hPa)

FIGURE 3.9: Pressions (hPa) sur le site du Pin Sec et de l'IFSTTAR

### 3.1.3.4 Comparatif des vents

Les vitesses et directions de vent ont également été mesurées sur les deux sites pour détecter d'éventuelles différences dans les sources de polluants. En effet nous avons vu que la nature des aérosols peut avoir un effet sur la vitesse de dépôt. De plus il est bien connu que la direction et la vitesse des vents peuvent avoir une influence sur la masse des polluants présents dans l'atmosphère (Garnaud *et al.*, 2001).

La figure 3.10 montre la fréquence de direction des vents ; majoritairement ceux-ci viennent du nord ouest et du sud ouest mais également de l'ouest et très peu du sud est. La rose des vents montre également les vitesses de vents mesurées en  $\text{m s}^{-1}$ , globalement les vitesses vont jusqu'à  $12 \text{ m s}^{-1}$ . En rouge nous voyons que les vents les plus fréquents sont associés à des vitesses de 2 à  $3 \text{ m s}^{-1}$ , et sont plus grandes sur les directions nord ouest et sud ouest, plus rarement de 3 à  $5 \text{ m s}^{-1}$  (en vert) et encore plus rarement au delà de  $5 \text{ m s}^{-1}$  (en bleu).

Sur le site de l'IFSTTAR (cf. figure 3.11) les vents mesurés sont plus étalés sur une direction ouest et est, les vents de secteur nord sont beaucoup plus rares ce qui n'est pas étonnant étant donné la proximité du bâtiment juste au nord du site de prélèvement. Les vitesses de vents sont globalement plus faibles que sur le Pin Sec allant au maximum jusqu'à  $7 \text{ m s}^{-1}$  et majoritairement de 0 à  $3 \text{ m s}^{-1}$  avec un maximum dans la direction ouest. Il est très difficile également de comparer ces deux sites car les pas de temps de mesures ne sont pas les mêmes, en effet sur le site du Pin Sec les données de vents sont au pas de temps de la minute tandis que les données à l'IFSTTAR sont au pas de temps de 10 minutes.

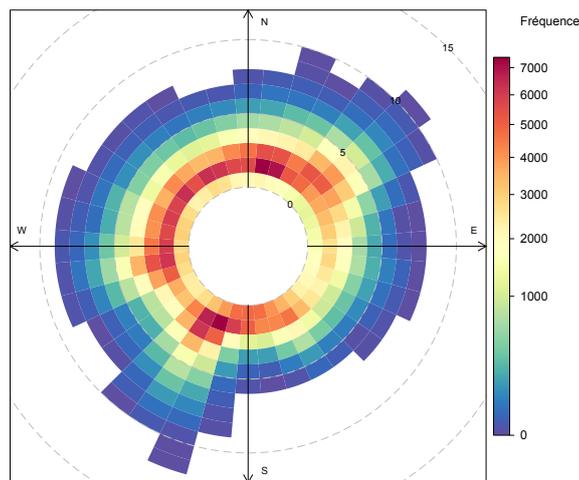


FIGURE 3.10: Distribution des directions et vitesses de vents sur le bassin versant du Pin Sec du 09/09/10 au 16/08/11

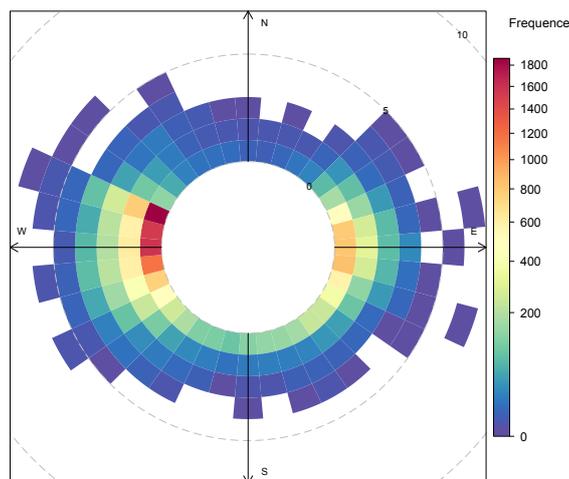


FIGURE 3.11: Distribution des directions et vitesses de vents sur le site de l'IFSTTAR du 09/09/10 au 16/08/11

### 3.1.3.5 Conclusion sur les paramètres micrométéorologiques des deux sites

Les paramètres micro météorologiques influençant grandement la vitesse de dépôt, ils ont été observés à la fois sur le site de l'IFSTTAR et sur le site du Pin Sec. En ce qui concerne les humidités relatives nous avons vu que les valeurs mesurées étaient les mêmes sur les deux sites malgré de faibles variations journalières. L'humidité plus importante sur le site de l'IFSTTAR en début de journée aura tendance à faire croître les particules, celles ci présenteront donc des vitesses de dépôts beaucoup plus importantes (sédimentation). Toutefois dans la journée ce

phénomène s'inverse. Au final intégré sur des périodes mensuelles, l'effet de l'humidité relative sera le même sur les deux sites et les diamètres des particules identiques.

Les températures mesurées sur les 2 sites montrent clairement l'effet d'îlot de chaleur sur la ville de Nantes visible en fin de journée et sur les périodes nocturnes. La température peut avoir un effet sur la stabilité de l'atmosphère mais également sur les vitesses de dépôt ; des effets de thermophorèse sur les surfaces peuvent ralentir voir bloquer le dépôt atmosphérique (Renoux et Boulaud, 1998). Globalement nous voyons que les températures sont corrélées sur les deux sites, il n'y aura pas de différences notables au niveau du dépôt concernant la température.

La pression atmosphérique est également très comparable sur les deux sites. Les seules mesures qui diffèrent sont les directions et vitesses des vents, en raison des différences des conditions de mesure de ces paramètres.

Globalement, sur notre année de suivi les paramètres micrométéorologiques sont très proches, les vitesses de dépôts seront donc similaires sur le site du Pin Sec et sur le site de l'IFSTTAR ce qui nous permet d'appliquer au bassin versant du Pin Sec les vitesses de dépôt sec atmosphérique mesurées sur le site de l'IFSTTAR.

### 3.1.4 Vitesses de dépôt

Les vitesses de dépôts ont été mesurées dans la thèse de Pierre Roupsard à l'aide des mesures de concentrations de  $^7\text{Be}$  dans l'air (cf. figure 3.12).

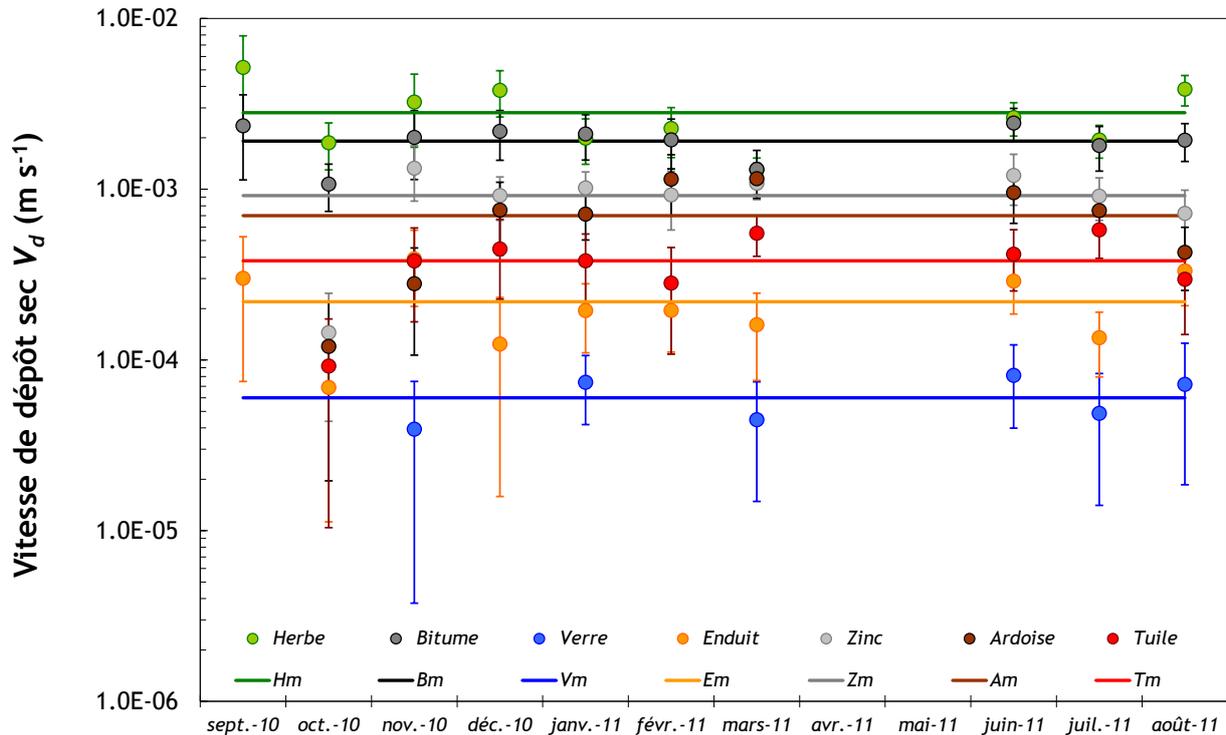


FIGURE 3.12: Vitesses de dépôt mensuelles et moyennes annuelles sur différents substrats urbains (Roupsard)

Les surfaces sont soumises au dépôt sec atmosphérique sur des périodes de 1 mois. À la fin de chaque période les surfaces sont collectées et des attaques acides sont effectuées afin de récupérer le  $^7\text{Be}$ , qui est ensuite dosé au laboratoire de radioécologie de Cherbourg-Octeville. La

teneur en radio élément déposé, intégrée sur une durée de 1 mois, permet d'obtenir la valeur de flux de dépôt sec de <sup>7</sup>Be. Cette valeur est ensuite divisée par la valeur de concentration mesurée dans l'air et permet ainsi d'obtenir les valeurs de dépôt du <sup>7</sup>Be sur différentes surfaces que l'on rencontre en milieu urbain.

Nous voyons bien que les vitesses de dépôt dépendent fortement des natures des surfaces, en effet l'herbe avec sa rugosité la plus élevée représente un puit atmosphérique important avec une vitesse de dépôt en moyenne de  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ . Viennent ensuite le bitume ( $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ), les toitures en zinc ( $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ), ardoise ( $7 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ) et tuile ( $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ), les enduits de façade ( $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ) et enfin la surface la plus lisse le verre ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ). Ces valeurs de vitesses de dépôt sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature (Roed, 1983, 1987; Maro *et al.*, 2010) et prennent en compte les paramètres de turbulence se formant à proximité des surfaces urbaines ainsi que les vitesses de friction des surfaces urbaines. Il est intéressant de noter que les vitesses obtenus par Roupsard sur le site de l'IFSTTAR sont supérieures à celles obtenues en soufflerie. Dans le cas d'une exposition de longue durée la turbulence intervient de façon moindre sur le dépôt, ce qui nous permet de conclure que les vitesses ne seront pas différentes sur surfaces expérimentales, mises en place sur les bâtis de l'IFSTTAR, que celles mesurées en milieu urbain au Pin Sec. Roupsard *et al.* (2012) expliquent que le dépôt sec pourrait être favorisé par des phénomènes phorétiques ou d'intervention de grossissement des aérosols par condensation.

Ces valeurs de vitesse de dépôt vont par la suite servir dans le calcul des flux de dépôt sec atmosphérique des polluants mesurés dans les PM<sub>10</sub> sur le site du Pin Sec.

### 3.1.5 Conclusion sur l'utilisation du <sup>7</sup>Be pour tracer les particules atmosphériques

Ce travail initial de caractérisation physique du dépôt sec a permis de déterminer la granulométrie du <sup>7</sup>Be ainsi que les micropolluants associés aux aérosols.

L'utilisation du <sup>7</sup>Be comme traceur des particules atmosphériques a été validée. Les polluants étudiés ont globalement un comportement identique à celui du béryllium ; les faibles différences observées pour certains métaux pouvant être négligées par la suite du fait que les vitesses de dépôt sont déterminées à l'échelle mensuelle.

Les travaux menés en collaboration avec l'IRSN de Cherbourg montrent l'influence de la nature des surfaces sur les vitesses de dépôt et l'importance bien moindre de la turbulence.

Les paramètres micrométéorologiques tels que l'humidité relative et la température jouant également un rôle important, les conditions climatiques ont été comparées sur le site expérimental de mesure de vitesse de dépôt et sur le bassin versant urbain. Les faibles différences observées autorisent à conclure que les vitesses de dépôt seront les mêmes sur les deux sites.

Ce travail va nous permettre par la suite de calculer des flux de dépôt sec atmosphérique sur le bassin versant urbain du Pin Sec.

## 3.2 Caractérisation et variation saisonnière des dépôts secs atmosphériques

### 3.2.1 Campagnes d'acquisition des données

Afin de compléter nos informations, nous avons utilisé les données de Air Pays de la Loire relatives à la qualité globale de l'air. Les aérosols atmosphériques ont été prélevés avec les dispositifs présentés dans le chapitre 2. Nous avons sur l'atmosphère un an de données à savoir de septembre 2010 à octobre 2011 (avec une interruption de 2 mois (février et mars 2011) due à un incendie survenu sur le toit). Pendant cette période les paramètres météorologiques ont également été mesurés (température, vents, ensoleillement,...). Les températures ainsi que les pressions atmosphériques ont été mesurées à l'aide des 2 partisols, nous avons confirmé ces valeurs à l'aide de capteurs déjà installés sur le toit de l'immeuble. Les concentrations en polluants sont calculées en fonction du volume prélevé lors des campagnes d'échantillonnage. Le tableau 3.4 récapitule les campagnes de prélèvement des aérosols.

Tableau 3.4: Paramètres d'échantillonnage des aérosols sur le Pin Sec

	Période de collecte	Volume m <sup>3</sup>	Température moyenne (°C)	Pression (mm Hg)
2010	septembre 2010	879	17	759,6
	octobre 2010	671	12	761
	novembre 2010	595	8	753,5
	décembre 2010	831	3	757
2011	janvier 2011	618	6	762
	avril 2011	789	14	763,2
	mai 2011	667	16	764,75
	juin 2011	793	17	763,4
	juillet 2011	643	18	760,75
	août 2011	595	18	761
	septembre 2011	765	18	763,75

Globalement, pendant les périodes de prélèvement, le débit est resté constant assurant une erreur quasi nulle sur les volumes prélevés. Les filtres ont été pesés ; les masses étant très faibles et la manipulation n'assurant pas de garder l'intégrité physique, nous avons fait le choix de raisonner en termes de volume et non en termes de masse par la suite. L'ensemble des données du Partisol est repris dans l'annexe E.

Les vents ont également été mesurés ainsi que les vitesses de vents associés comme dans le paragraphe 3.1.3.4.

Les roses des vents présentées sur la figure 3.13 montrent les variations des directions et vitesses des vents. Majoritairement, les vents sont de direction sud-ouest nord-est avec des vents beaucoup plus forts sur la période hivernale. Au printemps, les vents dominants viennent du nord est avec des vitesses allant jusqu'à 10 m s<sup>-1</sup> et des fréquences plus élevées entre 1 et 2 m s<sup>-1</sup>. Sur la période estivale, les vents sont dominants du sud ouest et du nord est, avec des vitesses plus importantes venant de l'ouest et du nord ouest. À l'automne 2010, on observe des vents majoritairement du sud ouest pouvant aller jusqu'à 12 m s<sup>-1</sup> et enfin l'hiver 2010-2011 est

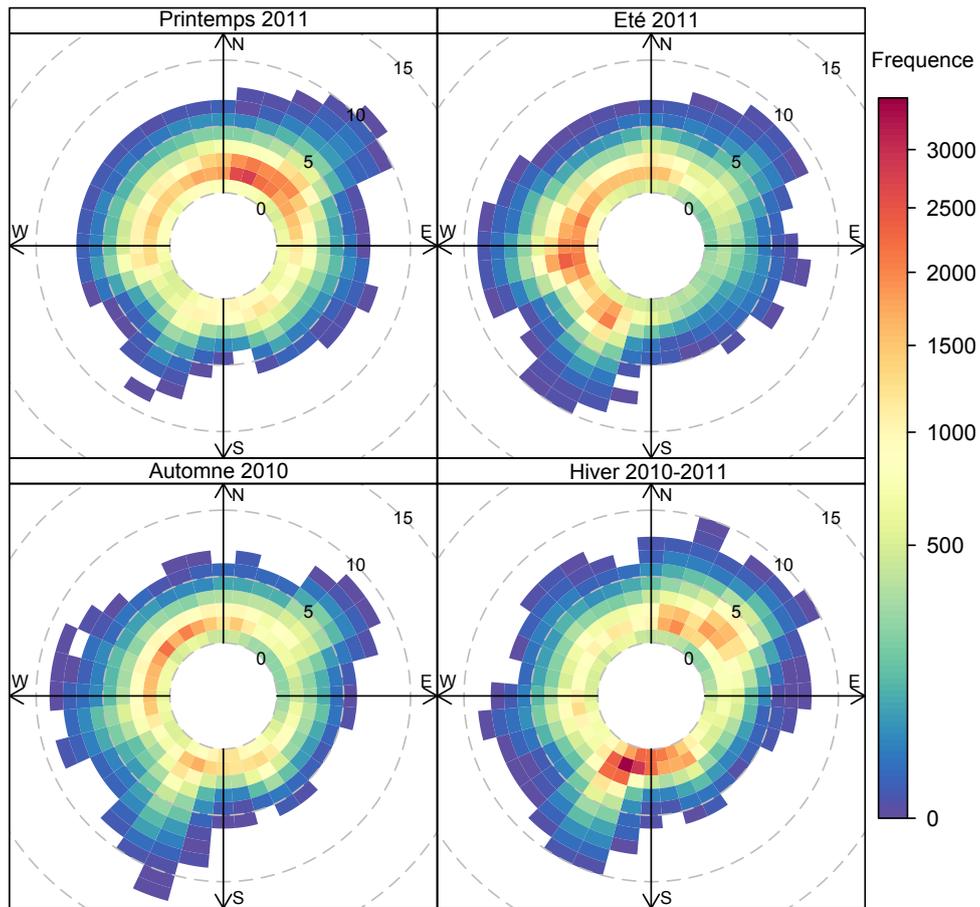


FIGURE 3.13: Distribution des directions et vitesses de vents sur le site du Pin Sec par saisons du 09/09/10 au 16/08/11

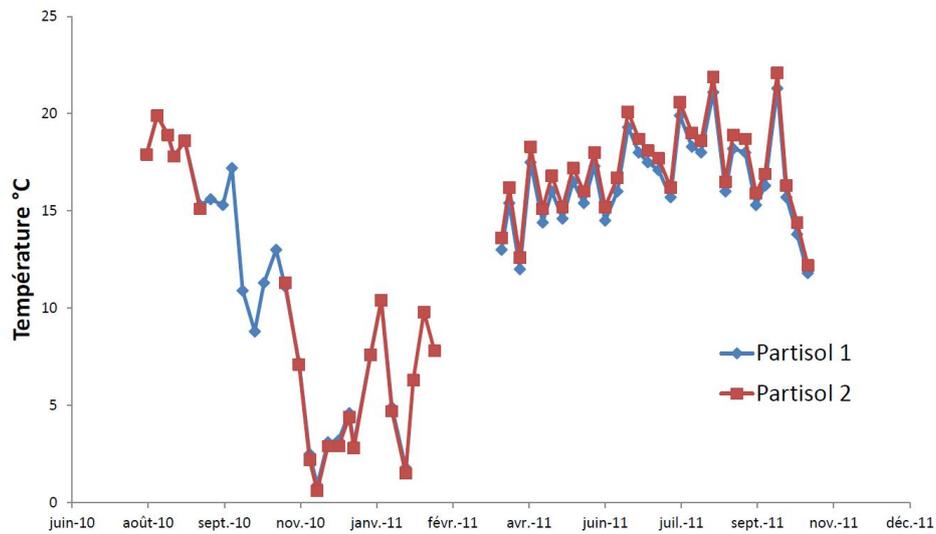
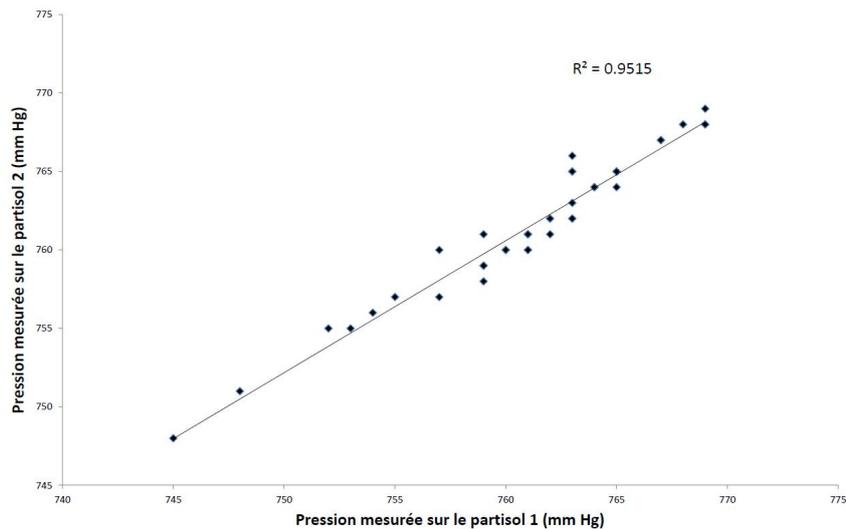


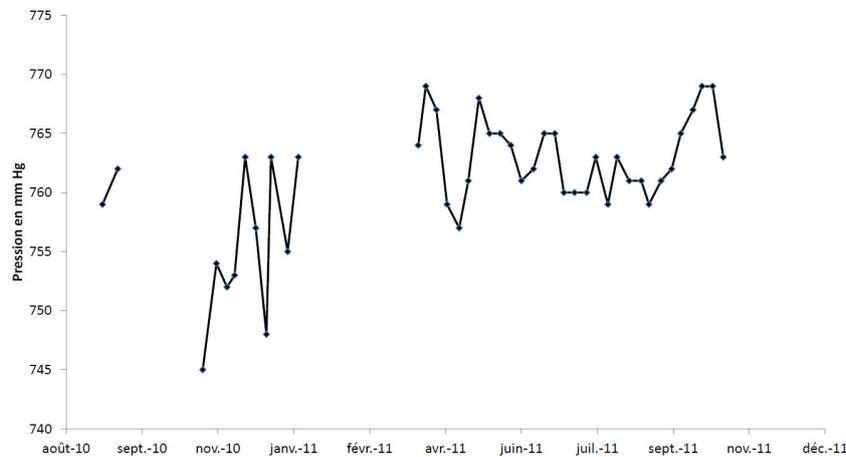
FIGURE 3.14: Températures moyennes relevées sur le site du Pin Sec

marqué par l'axe sud ouest nord est avec des fréquences de vitesses très importantes entre 1 et 3 m s<sup>-1</sup>.

La figure 3.14 montre bien que les deux capteurs de températures donnent des valeurs similaires, il est à noter l'interruption de deux mois des mesures des valeurs due à l'incident survenu sur le toit du Pin Sec. Le minimum de température est observé en novembre 10 et nous constatons que la fin d'année 2010 est beaucoup plus froide que l'année 2011. Nous pouvons nous attendre à avoir une atmosphère beaucoup plus stable pendant l'hiver 2010. De plus, comme cela a été observée sur la figure 3.7b, la ville de Nantes présente un effet d'îlot de chaleur (Bagga, 2012) avec des températures nocturnes plus faibles en campagne que dans la ville.



(a) Comparaison inter appareils de la pression



(b) Evolution annuelle de la pression atmosphérique

FIGURE 3.15: Pressions atmosphériques sur le site du Pin Sec

Les pressions sont également mesurées par les deux partisols, les valeurs enregistrées ont été comparées (cf. figure 3.15a) et montrent une corrélation de 0,95 avec des valeurs ayant varié d'environ 745 à 770 mm Hg. La figure 3.15b montre l'évolution annuelle de la pression atmosphérique, nous pouvons voir également comme le signale [Bagga \(2012\)](#) que la pression est plus élevée pendant l'été que pendant l'hiver. Ces travaux mettent aussi en évidence une évolution journalière de la pression atmosphériques ; en effet, cette dernière augmente le matin pour décroître en fin de journée suite au réchauffement diurne.

Sur l'ensemble de notre suivi, les ETM ont été recherchés en revanche pour les composés organiques nous avons alterné entre les HAP et les différents pesticides. Compte tenu des pratiques d'utilisation déjà répertoriées sur le Pin Sec ([Lamprea, 2009](#)), les pesticides ont principalement été mesurés entre mai et octobre.

### 3.2.2 Qualité globale de l'air

Les données mises à disposition par Air Pays de la Loire ont permis de caractériser des polluants atmosphériques considérés comme traceurs de la pollution de l'air. Les polluants sui-

vis sont les particules fines ( $PM_{10}$ ), l'ozone, le dioxyde d'azote, le dioxyde de soufre, chacun représentatif d'un type de pollution. Le monoxyde de carbone (CO) provient de la combustion incomplète de matières organiques et représente la pollution émise par les industries, le transport et le chauffage. Le monoxyde d'azote (NO) est lui d'origine anthropique et est émis lors de processus de combustion à haute température principalement de combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel). Le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) est un polluant secondaire formé à partir du NO, on admet en général que tous les oxydes d'azote sont issus du trafic automobile. L'ozone ( $O_3$ ) est un polluant issu de la transformation photochimique de polluants primaires, tels que NO, CO, et autres composés organiques volatils (COV), dans l'atmosphère sous l'action des rayons ultraviolet. Le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) provient d'activités industrielles (centrales thermiques, raffineries, etc...). Enfin les particules fines en suspension ( $PM_{10}$ ) représentent la fraction des particules respirables provenant de toutes les activités humaines et naturelles.

Tous ces paramètres mis en commun vont permettre de caractériser la pollution globale atmosphérique de la ville de Nantes et de mieux comprendre les interactions qu'ils peuvent avoir sur les concentrations des micropolluants recherchés.

### 3.2.2.1 Situation géographique des points de mesure

Le réseau mis en place par Air Pays de la Loire permet d'assurer la surveillance de la qualité de l'air sur l'ensemble de la région et plus spécifiquement sur la ville de Nantes. Les sites de surveillance sur l'agglomération nantaise sont aux nombres de 4 avec le site du cimetière de la bouteille et du boulevard de la chauvinière caractéristiques d'un milieu urbain. Le site de la rue des Épinettes à Bouaye qui est représentatif d'un milieu péri-urbain et enfin le site du boulevard Victor Hugo et le site à l'angle de la rue des Forges à Rezé pour la mesure en proximité d'une voie de circulation. À partir d'une comparaison avec les données d'Air Pays de la Loire, [Lamprea \(2009\)](#) a montré que globalement les concentrations en micropolluants sur le bassin du Pin Sec sont comparables à celles des sites à faible trafic automobile. Ces travaux ont de plus souligné l'homogénéité dans la qualité de l'air des zones résidentielles à Nantes et la représentativité des données acquises sur le bassin du Pin Sec.

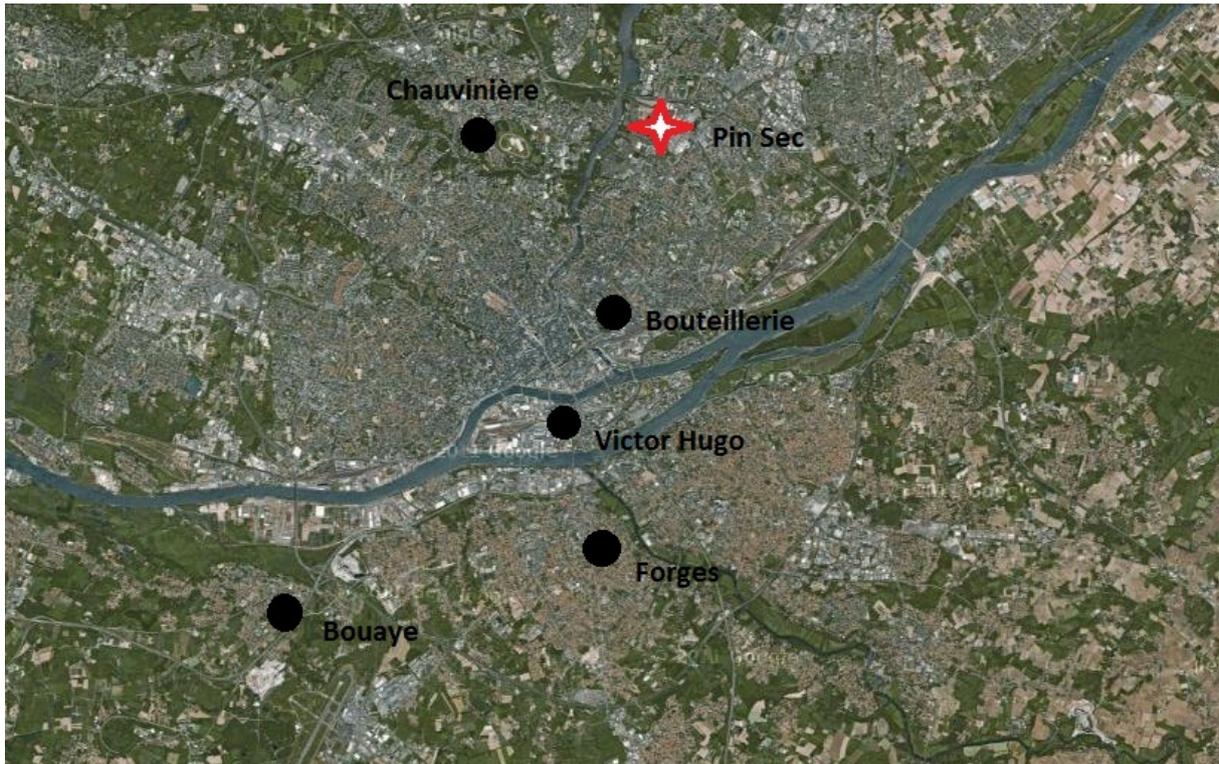


FIGURE 3.16: Localisation des sites de surveillance de l'air par Air Pays de la Loire

### 3.2.2.2 Évolution des PM<sub>10</sub>

Sur la fin de l'année 2010 les valeurs de PM<sub>10</sub> sont restées faibles au niveau de 20  $\mu\text{g m}^{-3}$ , en revanche l'année 2011 est marquée par un épisode de pollution aux particules fines (cf. figure 3.17). Ce dernier a été favorisé par des conditions anticycloniques fin février et début mars 2011 favorisant l'accumulation de polluants. L'épisode de début mars a présenté une envergure assez inhabituelle, qui selon [Air Pays de la Loire \(2011\)](#), a touché une partie de l'Europe et était majoritairement constitué d'aérosols secondaires, issus de transformations chimiques de composés agricoles, en provenance de l'est de l'Europe.

FIGURE 3.17: Evolution annuelle des teneurs en PM<sub>10</sub>

En moyenne journalière comme nous le voyons sur la figure 3.18 le seuil de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  (Décret n°2002-213, 2002) a été dépassé, favorisé, en plus des conditions anticycloniques, par des températures douces pour la saison ainsi qu'un temps ensoleillé favorisant la production d'aérosols secondaires qui alimentent le panache de particules, voire d'ozone.

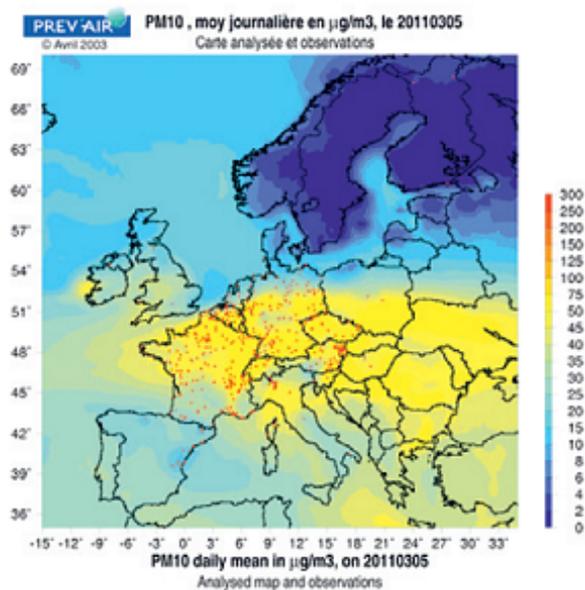


FIGURE 3.18: Episode de pollution par les particules fines de mars 2011 (source Prev'air)

### 3.2.2.3 Évolution des teneurs en oxydes d'azote

Au cours de l'année (cf. figure 3.19a et 3.19b), les teneurs en oxydes d'azote ont fortement varié tout au long de l'année, elles ont été maximales et supérieures au seuil limite de  $41 \mu\text{g m}^{-3}$  sur le site trafic du boulevard Victor Hugo. Les maximums sont en novembre 2010 et en janvier 2011 pour le  $\text{NO}_2$  avec  $52 \mu\text{g m}^{-3}$  et en Novembre 2010 avec également  $52 \mu\text{g m}^{-3}$  pour le  $\text{NO}$ . Les concentrations ont tendance à diminuer lors des périodes estivales puis à augmenter au mois de septembre 2011. Les valeurs plus fortes des oxydes d'azote en hiver montre bien l'influence des chauffages.

Les variations horaires sur une journée hivernale beaucoup plus polluée (cf. figure 3.19c et 3.19d) que les autres journées de l'année, l'influence du trafic automobile apparaît clairement. Les deux pics caractéristiques à l'échelle journalière sont visibles, avec un pic maximal lors du trafic matinal où les conditions atmosphériques favorisent l'accumulation des polluants, et un le soir. Le seuil de recommandation information fixé à  $200 \mu\text{g m}^{-3}$  pour le  $\text{NO}_2$  (moyenne horaire glissante) n'a pas été dépassé, mais un maximum de  $191 \mu\text{g m}^{-3}$  a été atteint le 16 décembre 2011.

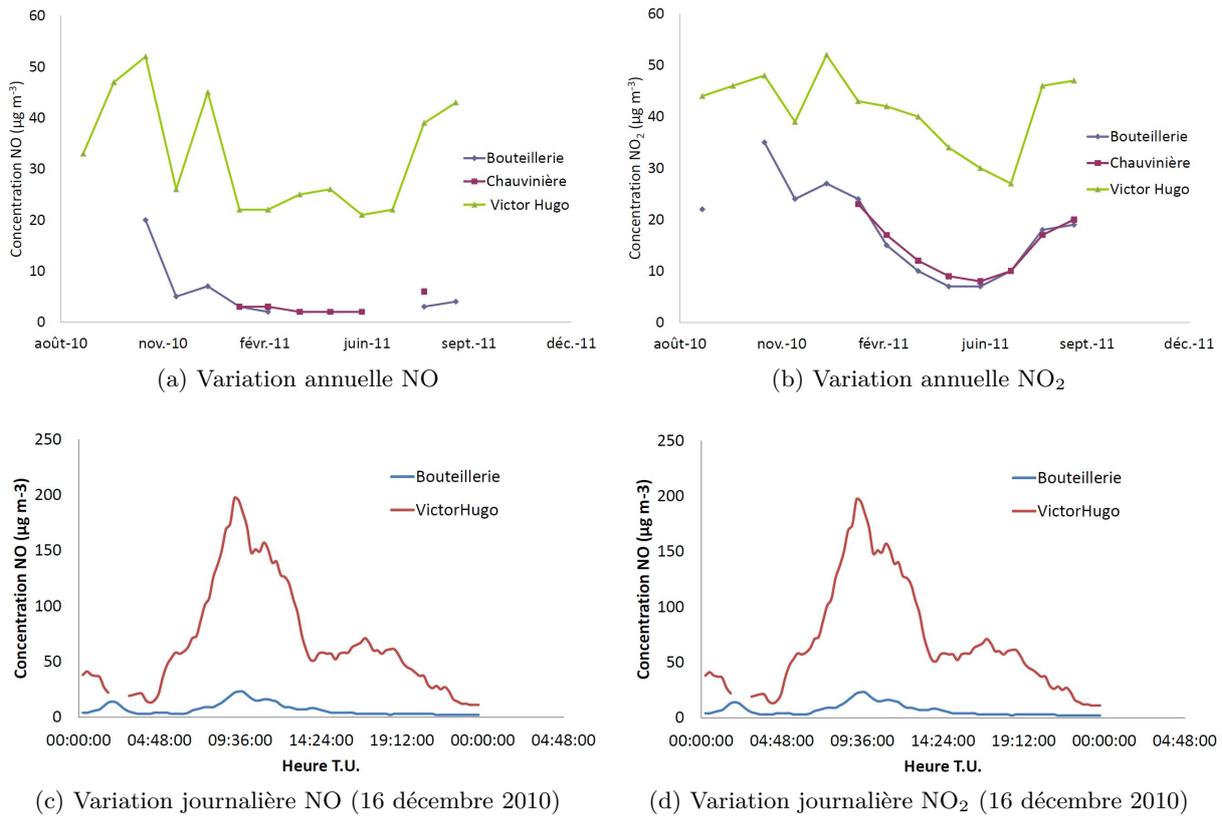


FIGURE 3.19: Evolution des oxydes d'azote sur la ville de Nantes. a et b variation annuelle , c et d variation journalière

### 3.2.2.4 Évolution des teneurs en ozone

Les teneurs en ozone ont été mesurées sur un site rural (Bouaye) et un site urbain (Bouteillerie). La concentration minimale a été atteinte en novembre 2010 sur le site de la Bouteillerie ( $28 \mu\text{g m}^{-3}$ ), et la valeur maximale en mars 2011 ( $89 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Les niveaux moyens mensuels ont été maximums au printemps et en été 2011, favorisés en plus par un printemps et un début d'automne 2011 très ensoleillés. [Air Pays de la Loire \(2011\)](#) note qu'en termes de pic de pointe les seuils pour la protection de la santé ( $120 \mu\text{g m}^{-3}$ ) ont été dépassés (le 25 avril 2011).

### 3.2.2.5 Évolution du monoxyde de carbone

En moyenne les teneurs en monoxyde de carbone sur notre période d'étude sont de  $347 \mu\text{g m}^{-3}$ , avec des minimums observés pendant les périodes hivernales et des maximums en périodes estivales (cf. figure 3.21). La valeur limite de  $10\,000 \mu\text{g m}^{-3}$  (moyenne 8-horaire) n'a pas été dépassée, et a tendance à diminuer depuis plusieurs années en raison des progrès technologiques apportés aux véhicules automobiles ([Air Pays de la Loire, 2011](#)).

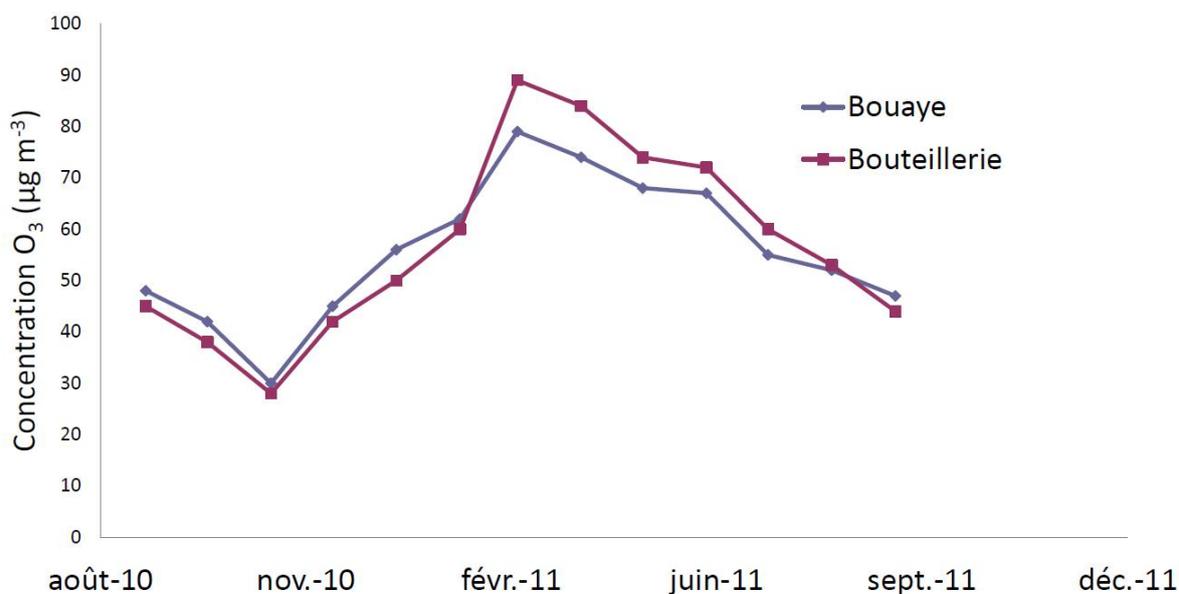


FIGURE 3.20: Évolution annuelle des teneurs en ozone sur la région nantaise

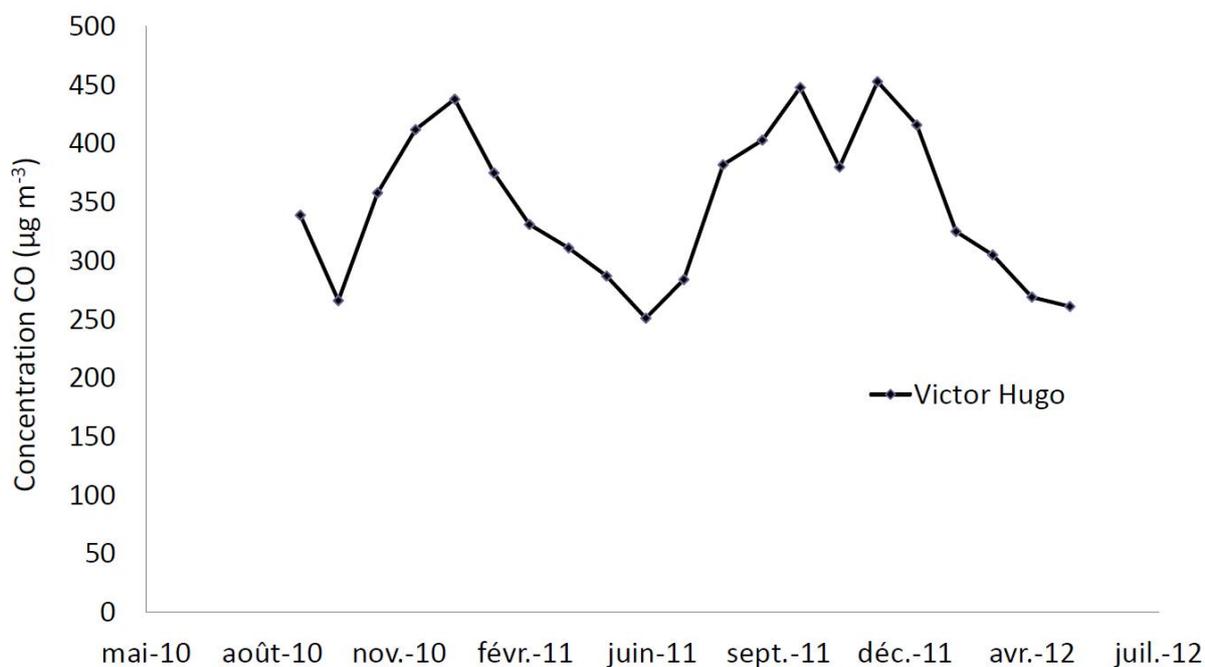


FIGURE 3.21: Évolution annuelle des teneurs en monoxyde de carbone sur la région nantaise

### 3.2.2.6 Evolution du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>)

Les données sur les concentrations en SO<sub>2</sub> ne sont pas disponibles sur la ville de Nantes en revanche le rapport de [Air Pays de la Loire \(2011\)](#) permet de se faire une idée de la pollution à proximité. Globalement les seuils de recommandations de 300 µg m<sup>-3</sup> (moyenne horaire glissante) ont été dépassés à quelques reprises notamment sur les sites industriels de la raffinerie de Donges, à l'ouest de Nantes. L'étude précédente menée par [Lamprea \(2009\)](#) montre des faibles valeurs qui s'expliquent par l'absence d'usines rejetant ce polluant à proximité.

### 3.2.2.7 Conclusion sur la qualité globale de l'air sur le bassin versant du Pin Sec

Sur l'agglomération nantaise à l'exception d'un pic de pollution au printemps 2011, les teneurs en particules fines sont restées faibles et en dessous des seuils réglementaires. Les niveaux d'ozone ont été observés pendant les situations ensoleillées du printemps et de l'été 2011. Les concentrations en oxydes d'azote ont été importantes sur les sites trafic ce qui montre bien l'importance des émissions automobiles comme source de ce polluant. Le monoxyde de carbone continue de diminuer sur l'agglomération nantaise ce qui traduit l'amélioration des systèmes d'échappement automobiles, quant au dioxyde de soufre celui-ci n'est pas présent sur le site du Pin Sec ce qui montre qu'il n'y a pas d'influence majeure d'activités industrielles. Globalement, le trafic automobile ainsi que le chauffage individuel sont les principales sources de pollution sur le bassin versant du Pin Sec.

### 3.2.3 Les éléments traces métalliques dans les PM<sub>10</sub>

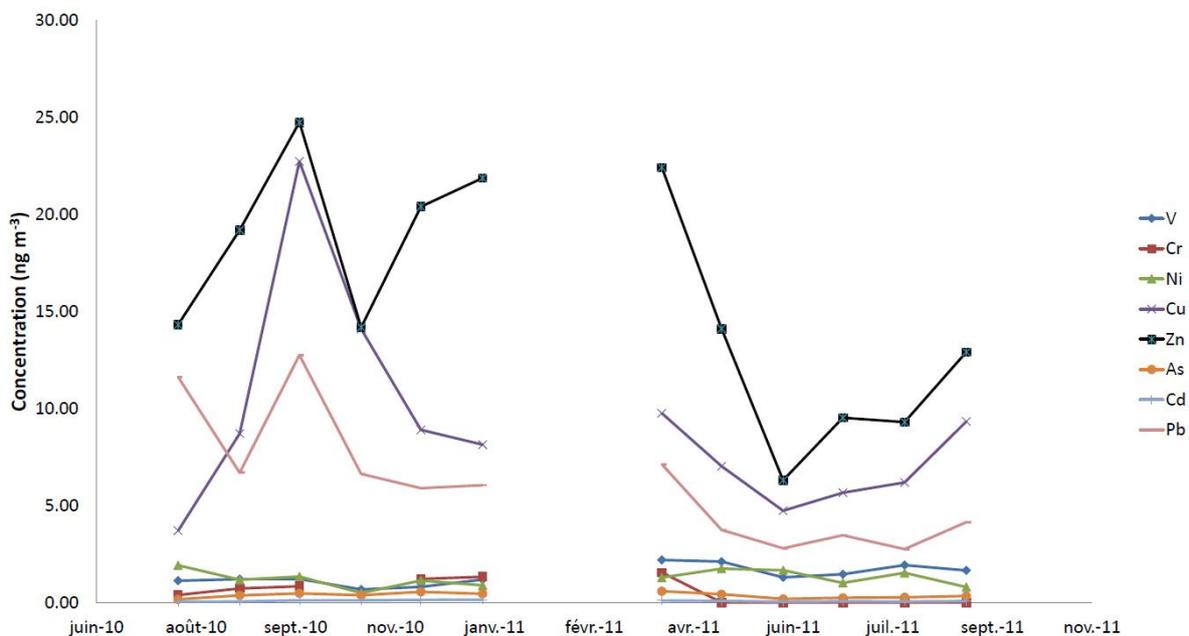


FIGURE 3.22: Évolution mensuelle des concentrations en ETM dans les PM<sub>10</sub>

Tous les éléments traces métalliques recherchés ont été détectés à l'exception du cadmium qui était parfois en dessous des limites de quantification. Globalement, les concentrations restent faibles et inférieures aux limites réglementaires. Comme nous pouvons le voir sur l'évolution annuelle présentée sur la figure 3.22, montre de grandes fluctuations. On note des pics de concentrations en septembre 2010 avec une baisse au mois de Janvier 2011 (sauf pour le zinc). Puis semble se poursuivre jusqu'au mois de juin 2011. Les concentrations remontent en fin de période estivale.

La figure 3.23 confirme la grande disparité en termes de concentration, existant pour un même élément. En prenant toutes les concentrations hebdomadaires obtenues nous voyons bien l'abondance relative des éléments avec les trois éléments majoritaires que sont le zinc, le cuivre et

le plomb. Pour les autres éléments afin de mieux les visualiser sur le graphique leurs teneurs ont été multipliées par 10. On constate que par rapport aux études antérieures de Lamprea (2009) sur le dépôt total atmosphérique l'abondance relative des métaux est légèrement différente ; avec par ordre décroissant  $Zn \gg Cu > Cr \approx Ni > Pb > Cd$ . Le plomb semble donc être plus abondant par rapport aux autres éléments que dans les retombées totales.

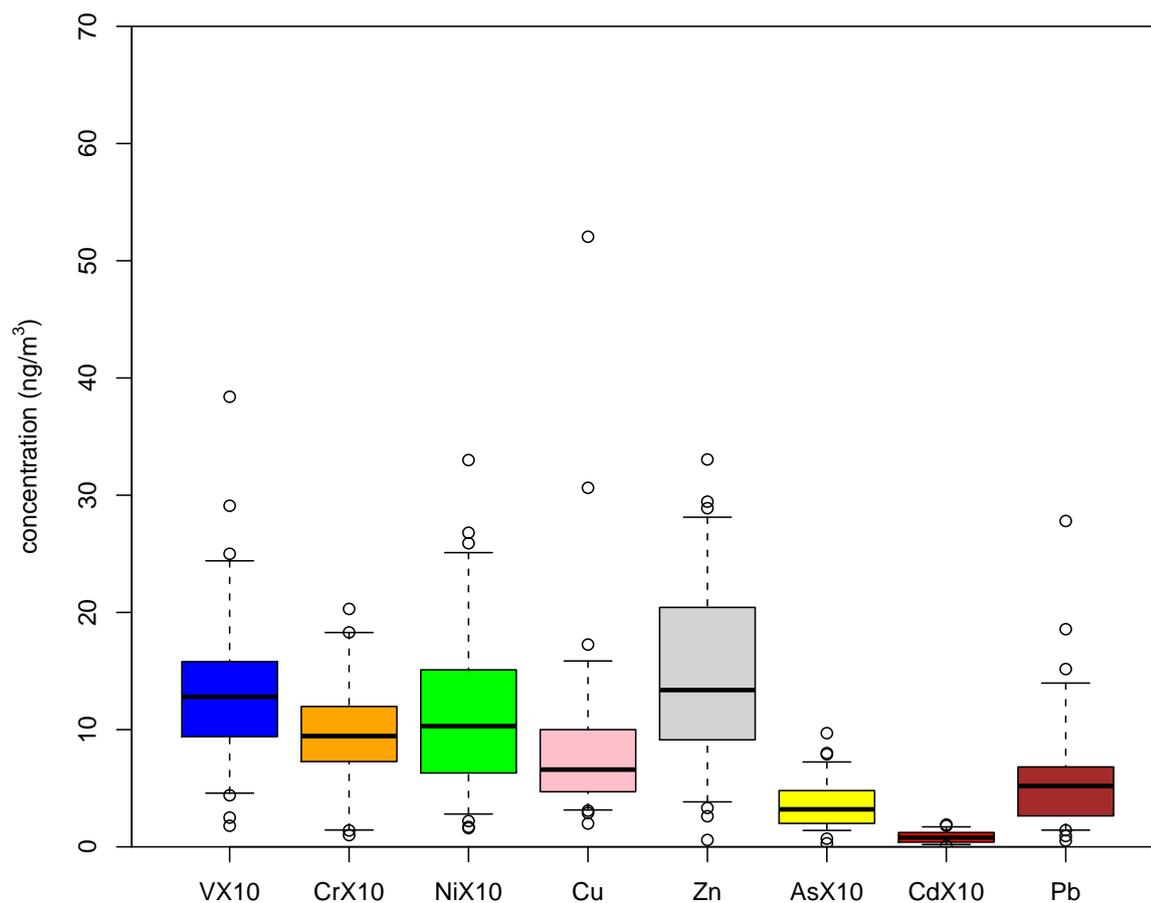


FIGURE 3.23: Concentrations en métaux dans les PM<sub>10</sub>

Une analyse en composantes principales des distributions des teneurs en métaux dans les particules atmosphériques a été réalisée afin de dégager des tendances des corrélations pouvant exister. Une première analyse prenant en compte tous les mois a été réalisée montrant le caractère particulièrement exceptionnel du mois d'avril 2011, nous avons donc par la suite supprimé ce mois. L'analyse présentée sur la figure 3.24 montre bien que le zinc, le cuivre et le plomb sont les trois éléments qui vont contribuer de manière importante à l'établissement de l'analyse. On remarque aussi que la répartition des individus (mois) montre un effet de saisonnalité surtout pour les 3 mois d'été juin, juillet et août qui sont regroupés.

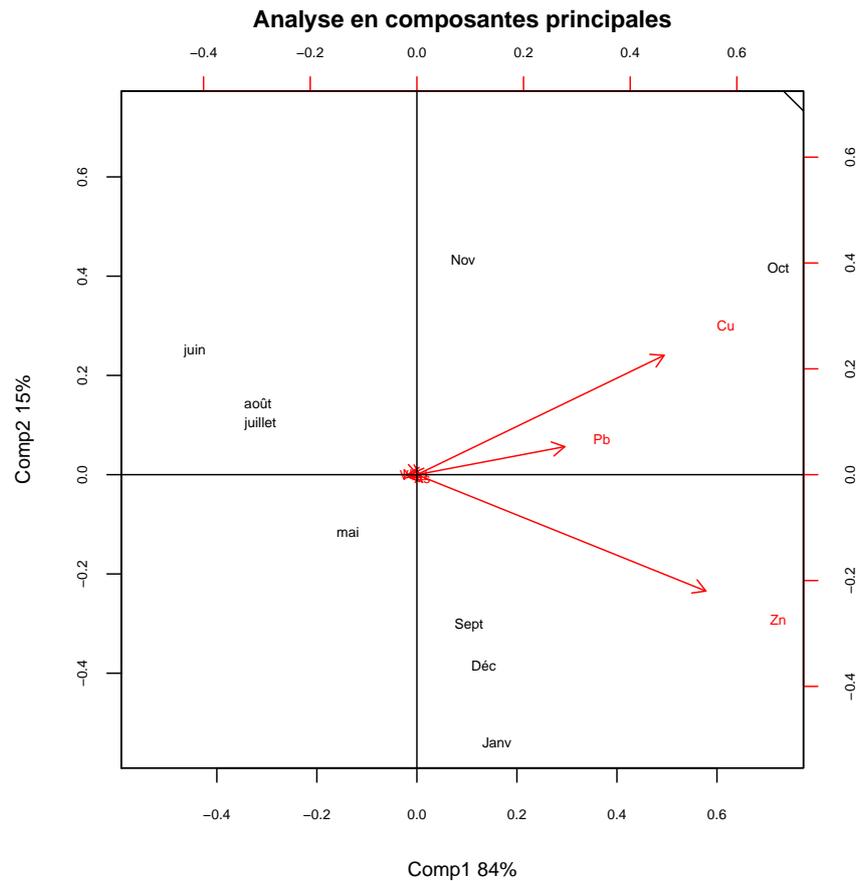
FIGURE 3.24: Analyse en composantes principales des teneurs en métaux dans les  $PM_{10}$ 

Tableau 3.5: Corrélations des métaux avec différents paramètres

	pression atmosphérique	température	precipitation	$PM_{10}$	humidité relative
<i>V</i>	0.75	0.65	-0.77	0.15	-0.44
<i>Cr</i>	-0.10	-0.35	-0.26	0.93	-0.10
<i>Ni</i>	0.70	0.41	-0.74	-0.02	-0.92
<i>Cu</i>	-0.19	-0.31	0.39	0.30	0.48
<i>Zn</i>	-0.32	-0.58	-0.01	0.81	0.63
<i>As</i>	-0.23	-0.64	-0.04	0.97	0.62
<i>Cd</i>	-0.64	-0.88	0.46	0.73	0.70
<i>Pb</i>	-0.23	-0.40	0.19	0.47	0.56

L'influence des conditions météorologiques et des teneurs en particules ( $PM_{10}$ ) sur les concentrations en métaux dans l'air a été recherchée.

Un certain nombre de corrélations sont mises en évidence, en particulier entre métaux et  $PM_{10}$  : As (0,97), Cr(0,93), Zn (0,81), Cd (0,73), ce qui montre l'affinité des métaux avec les  $PM_{10}$ . En revanche, les faibles corrélations pour les autres métaux pourraient s'expliquer par des apports beaucoup plus locaux de polluants se fixant sur des particules grossières se déposant rapidement. Il est donc possible que ces particules ne soient pas mesurées par les dispositifs de mesure des

PM<sub>10</sub> de Air Pays de la Loire, expliquant ces faibles corrélations.

Une forte corrélation négative existe entre le nickel et le taux d'humidité relative (-0,92), tandis que le zinc, l'arsenic et le cadmium sont corrélés positivement avec ce paramètre. Nous avons vu précédemment, dans le paragraphe 3.1.2.1, que l'humidité relative est généralement corrélée négativement avec le taux de particules en effet plus l'humidité augmentera et plus la taille de la particule augmentera ce qui aura pour effet d'accroître sa vitesse de dépôt et de réduire son temps de séjour dans l'atmosphère. En ce qui concerne la pression atmosphérique des corrélations positives sont observées avec le vanadium (0,75) et le nickel (0,70) et une négative avec le cadmium (-0,64).

Une corrélation négative avec la température est observée pour le cadmium (-0,88) et l'arsenic (-0,64) alors que le vanadium est corrélé positivement.

Il est surprenant par ailleurs d'observer des corrélations faibles entre métaux et taux de précipitation ; en effet on aurait pu s'attendre à avoir de fortes corrélations négatives étant donné que la pluie a tendance à lessiver l'atmosphère. Or il apparaît que seuls le vanadium et le nickel présentent des corrélations négatives assez fortes respectivement -0,77 et -0,74. On observe aussi des corrélations positives faibles et non expliquées pour Cu, Cd et Pb. Nous avons voulu savoir si la pluie pouvait avoir une influence significative sur les concentrations en métaux dans les particules atmosphériques. Pour cela nous avons séparé les semaines sèches (c'est à dire où le cumul des précipitations hebdomadaires est inférieur à 5 mm) des semaines humides ( cumul hebdomadaire supérieur à 5mm). Nous avons choisi ce seuil de 5 mm car nous avons remarqué qu'à cette valeur les intensités horaires pluvieuses étaient très faibles et ne constituaient pas un événement pluvieux. Nous avons examiné les écarts des moyennes des concentrations des métaux dans les particules atmosphériques sur les semaines sèches et pluvieuses. Les résultats des moyennes des concentrations avec leurs intervalles de confiance sont présentés sur la figure 3.25.

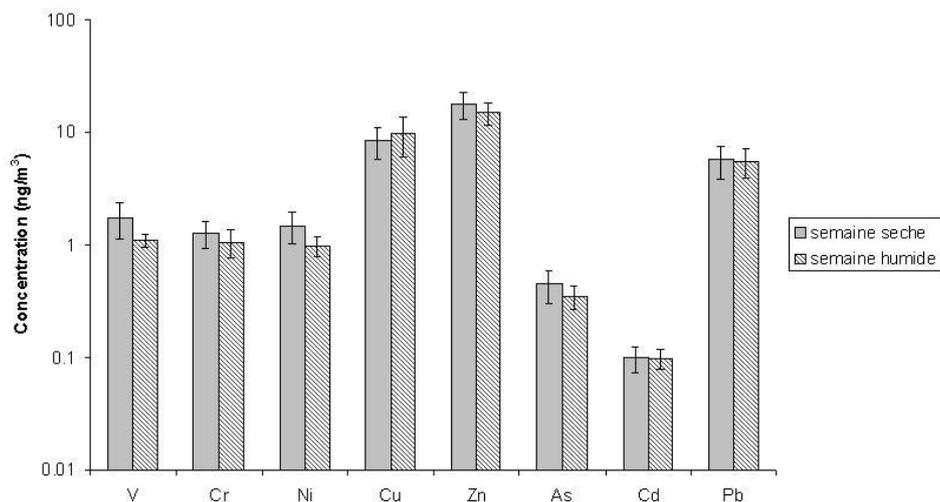


FIGURE 3.25: Répartition des métaux dans les PM<sub>10</sub> en fonction des semaines humides et sèches

De manière générale, nous voyons que la pluie n'explique pas de manière significative la teneur des ETM dans les PM<sub>10</sub>, sauf peut être pour certains éléments comme le vanadium et le nickel. Afin de confirmer cette tendance, nous avons réalisé un test de Mann-Whitney (ou Mann-Whitney-Wilcoxon) ; ce test non paramétrique permet de tester si deux échantillons ont la même

moyenne. Les valeurs-P ont été testées au seuil de 5%, l'hypothèse  $H_0$  est "les échantillons ont la même moyenne". Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6: Valeurs-P obtenues par le test de Wilcoxon

Eléments	Valeurs-P
V	0.02614
Cr	0.1847
Ni	0.07793
Cu	0.9893
Zn	0.3983
As	0.221
Cd	0.8798
Pb	0.8202

Le test nous permet de voir qu'il y a une différence significative entre les moyennes des teneurs en vanadium entre les semaines sèches et humides puisque le test montre qu'au seuil de 5% il y'a 3% de chance que l'hypothèse que les distributions des teneurs de vanadium entre semaine sèche et humide soient identiques. Ils semblent que la même tendance se dégage pour le nickel mais avec une valeur-P beaucoup plus élevée. Ce résultat très intéressant montre qu'il sera complexe de déterminer des taux de rabattement des aérosols par les eaux de pluie. En effet la pluie n'influe pas sur l'abaissement des concentrations des métaux dans la phase particulaire des aérosols, mais cependant pour le nickel et le cadmium une différence significative apparaît, il est possible que sur ces éléments la pluie ait un rôle prépondérant dans leurs teneurs dans l'atmosphère.

### 3.2.4 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides dans les $PM_{10}$

Les HAP ont été suivis à la fois dans la fraction particulaire mais également dans la fraction gazeuse. Tous les HAP recherchés initialement n'ont pas été détectés. En effet nous n'avons détecté que le naphthalène, le fluorène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo[a]anthracène, le benzo[b] et benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène, le benzo[g,h,i]perylène, le dibenzo[a,h]anthracène, le phénanthrène et enfin l'anthracène. Les concentrations restent basses et bien souvent sous les limites de quantification, voir même des limites de détection. Les teneurs les plus fortes sont obtenues pour le naphthalène avec une concentration au mois de novembre 2010 de  $4,27 \text{ ng m}^{-3}$ , mais également pour le phénanthrène, avec toujours sous forme gazeuse, des teneurs allant jusqu'à  $3,32 \text{ ng m}^{-3}$ .

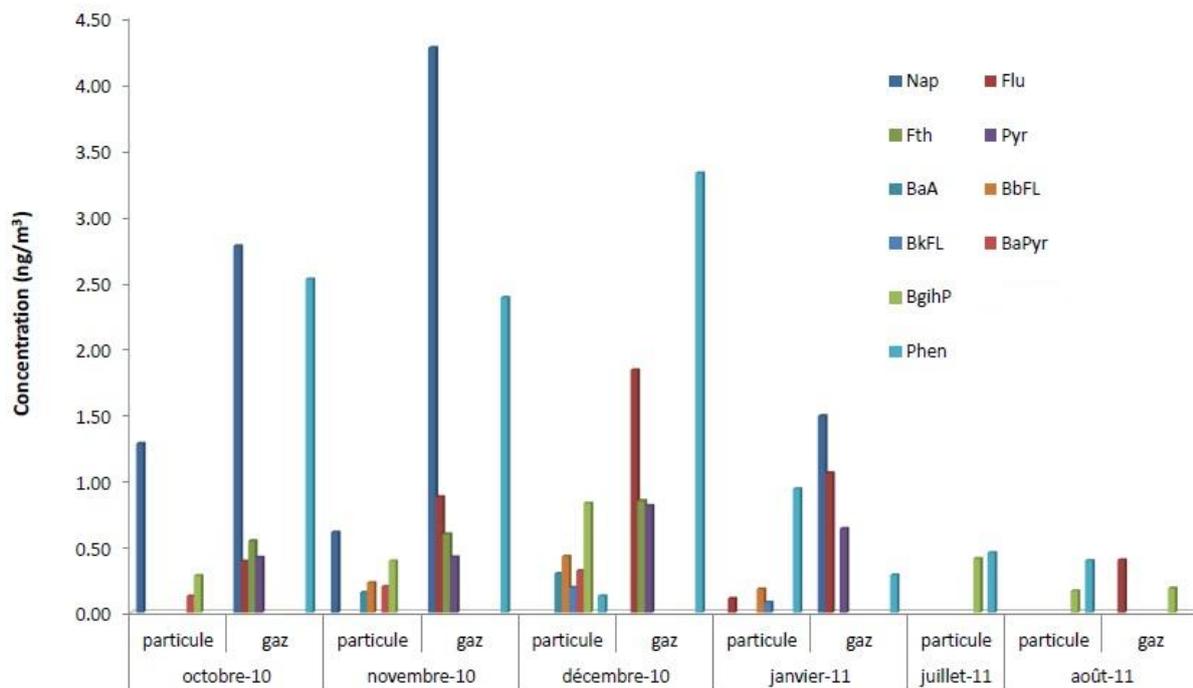


FIGURE 3.26: Concentration et répartition des HAP dans la phase particulaire et gazeuse des aérosols

La figure 3.26 montre bien que les concentrations en HAP sont maximales durant les périodes hivernales, ces fluctuations ont également été montrées dans d'autres études (Lamprea, 2009; Azimi *et al.*, 2005; Golomb *et al.*, 1997; Motelay-Massei *et al.*, 2007). Ce maximum observé en hiver s'explique par :

- Les émissions par les chauffages qui peuvent représenter jusqu'à 85% des émissions de HAP.(Motelay-Massei *et al.*, 2007),
- L'augmentation de la consommation des combustibles lors du démarrage des voitures,
- La plus grande stabilité des couches atmosphériques durant la période hivernale,
- Les mécanismes de dégradation beaucoup moins importants, en effet l'ozone qui participe à la dégradation des HAP est beaucoup moins abondant durant les mois de novembre et décembre 2010,

Les HAP se répartissent entre les phases particulaire et gazeuse (cf. figure 3.26). Comme décrit dans le chapitre 1 nous constatons que les HAP légers sont majoritairement en phase gazeuse, tandis que les HAP lourds sont principalement sous forme particulaire (naphtalène 18 %, fluorène 2 %, fluoranthène 0 %, phénanthrène 18 %, pyrène 0 %, benzo[a]anthracène 100%, benzo[b]fluoranthène 100%, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrene 100 % et enfin benzo[g,h,i]perylène 98 %). Par la suite, pour le calcul du dépôt sec nous ne prendrons en compte que les concentrations des HAP associés aux particules.

En ce qui concerne les pesticides aucune des molécules recherchées n'a été détectée dans les aérosols. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'absence de ces composés dans l'atmosphère.

- Une tendance à la diminution de l'utilisation des produits phytosanitaires avec l'application d'un plan 0 pesticide par les services de la municipalité de Nantes, le desherbage des surfaces urbaines étant réalisé maintenant par chalumeau. L'inventaire des pesticides

utilisés sur le bassin versant du Pin Sec fait par [Le Barbu \(2012\)](#) a montré une tendance à la baisse de l'utilisation des produits phytosanitaires.

- Les pesticides, au vu des études de [Lamprea \(2009\)](#), sont beaucoup plus présents lors des périodes printanières. Cependant nous avons observé que le printemps 2011 a été anormalement chaud, avec des teneurs en ozone et avec un ensoleillement plus fort que la normale, ce qui probablement a favorisé la dégradation des pesticides transportés sur des longues distances. Les pesticides provenant des cultures de la région nantaise (vignes, maraichages) n'ont pu être détectés; de plus les études menées par [Air Pays de la Loire \(2005\)](#) ont montré qu'en milieu urbain ces composés sont 8 à 10 fois moins concentrés qu'en zone rurale.

De ce fait les flux de dépôt sec des pesticides n'ont pas pu être calculés.

### 3.2.5 Calcul des flux de dépôt sec atmosphérique

Les flux mensuels de dépôt sec ont été obtenus en multipliant les vitesses de dépôt sec mesurées sur différentes surfaces urbaines, par les concentrations en polluants dans les particules en suspension dans l'atmosphère. Les flux obtenus sont rapportés aux surfaces estimées sur le bassin versant, ce qui nous permet de calculer la masse de polluant déposée par mois et par type de surface. Par la suite, afin de déterminer le flux pour chaque élément, les flux par surface ont été sommés.

Dans cette partie, nous n'exprimerons que les flux par surface, les masses rapportées aux dimensions de chaque surface sur le bassin seront utilisées par la suite afin de réaliser le bilan massique des polluants.

#### 3.2.5.1 Les flux mensuels de dépôt sec des métaux

Les concentrations moyennes en métaux dans les particules en suspension mesurées lors de ce suivi annuel sont présentées dans le tableau 3.7, les vitesses de dépôt moyennes sur différents types de surfaces sont présentées dans le tableau 3.8.

Tableau 3.7: Concentrations moyennes en métaux dans les PM<sub>10</sub> (ng m<sup>-3</sup>)

	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
sept-10	1,2	0,7	1,2	8,7	19,2	0,4	0,05	6,7
oct-10	1,2	0,8	1,3	22,7	24,7	0,5	0,1	12,7
nov-10	0,7	<LD	0,5	14,1	14,2	0,4	0,1	6,6
déc-10	0,8	1,2	1,1	8,9	20,4	0,6	0,1	5,9
janv-11	1,2	1,3	0,9	8,1	21,9	0,5	0,1	6,0
févr-11	1,5	1,4	1,0	8,7	22,1	0,5	0,1	6,4
mars-11	1,9	1,5	1,2	9,2	22,2	0,5	0,1	6,8
avr-11	2,2	1,5	1,3	9,8	22,4	0,6	0,1	7,1
mai-11	2,1	<LD	1,7	7,0	14,1	0,4	0,1	3,7
juin-11	1,3	<LD	1,7	4,7	6,3	0,2	0,0	2,8
juil-11	1,5	<LD	1,0	5,7	9,5	0,2	0,1	3,5
août-11	1,9	<LD	1,5	6,2	9,3	0,3	0,1	2,8

Nous avons extrapolé linéairement pour les mois manquants de février et mars 2011 les valeurs des concentrations afin de pouvoir par la suite calculer un flux de dépôt sec annuel.

Tableau 3.8: Vitesses de dépôt moyennes ( $\text{m s}^{-1}$ )

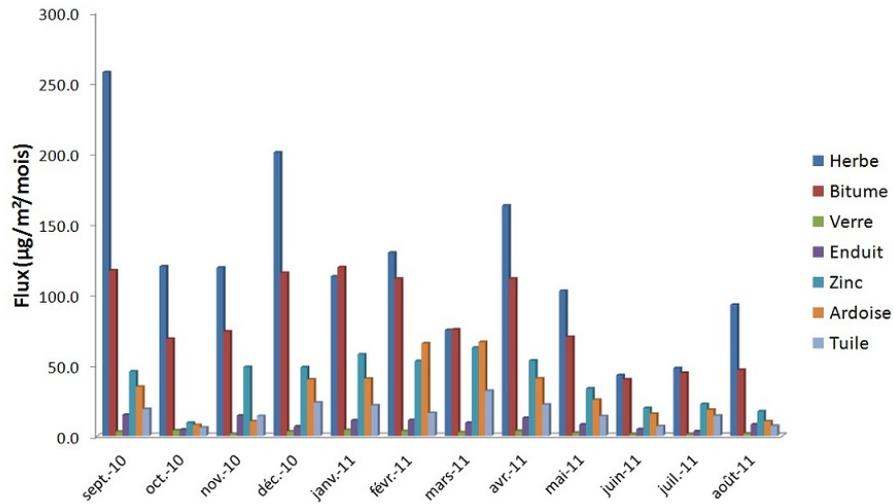
	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	5,17E-03	2,35E-03	5,99E-05	3,01E-04	9,17E-04	7,00E-04	3,81E-04
oct-10	1,87E-03	1,07E-03	5,99E-05	6,90E-05	1,45E-04	1,20E-04	9,21E-05
nov-10	3,24E-03	2,01E-03	3,93E-05	3,91E-04	1,33E-03	2,80E-04	3,80E-04
déc-10	3,80E-03	2,18E-03	5,99E-05	1,24E-04	9,19E-04	7,55E-04	4,47E-04
janv-11	1,99E-03	2,11E-03	7,40E-05	1,95E-04	1,02E-03	7,15E-04	3,81E-04
févr-11	2,3E-03	1,9E-03	6,0E-05	2,0E-04	9,3E-04	1,1E-03	2,8E-04
mars-11	1,3E-03	1,3E-03	4,5E-05	1,6E-04	1,1E-03	1,2E-03	5,5E-04
avr-11	2,81E-03	1,92E-03	5,99E-05	2,19E-04	9,17E-04	7,00E-04	3,81E-04
mai-11	2,81E-03	1,92E-03	5,99E-05	2,19E-04	9,17E-04	7,00E-04	3,81E-04
juin-11	2,63E-03	2,44E-03	8,12E-05	2,90E-04	1,20E-03	9,55E-04	4,16E-04
juil-11	1,94E-03	1,80E-03	4,87E-05	1,35E-04	9,11E-04	7,50E-04	5,78E-04
août-11	3,86E-03	1,94E-03	7,19E-05	3,32E-04	7,22E-04	4,27E-04	2,97E-04

Comme indiqué précédemment, le flux pour chaque surface est obtenu en multipliant les concentrations moyennes (tableau 3.7) par les vitesses de dépôt moyennes ( tableau 3.8). Les graphiques présentés ici concernent les 3 métaux les plus abondants, à savoir le zinc (figure 3.27a), le cuivre (3.27b) et le plomb (3.27c).

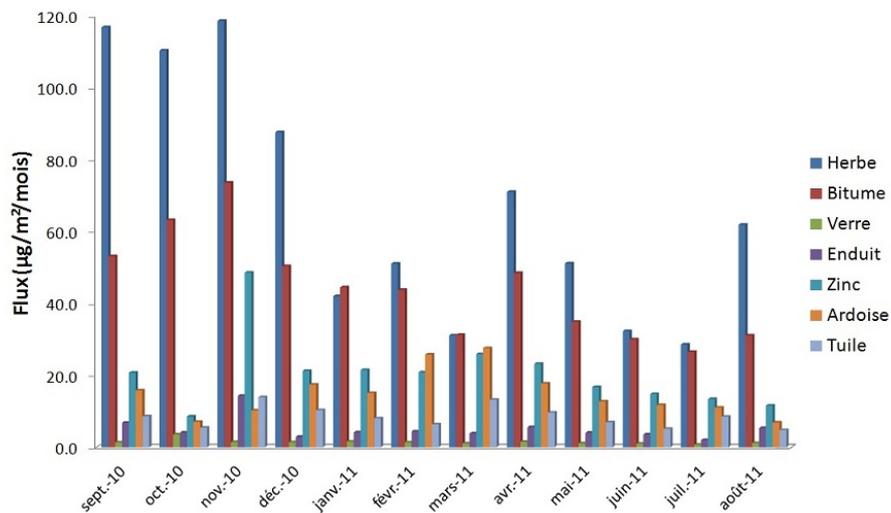
Les flux sont extrêmement variables d'un mois à l'autre et dépendent fortement de la nature des surfaces de dépôt. Pour l'ensemble des métaux étudiés, l'herbe représente la surface pour laquelle les flux de métaux sont les plus importants. Pour le zinc le flux peut atteindre jusqu'à  $258 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ . Le bitume représente la deuxième surface urbaine pour laquelle le flux de dépôt sec est le plus important, avec parfois des flux supérieurs (au mois de janvier 2011) à ceux obtenus sur l'herbe. Les flux sont de 120, 44 et  $33 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le zinc, le cuivre et le plomb, respectivement. Les toitures en zinc et en ardoise sont les surfaces qui représentent des puits atmosphériques moindres avec des flux allant au maximum de 41 à  $58 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le zinc, et au minimum de 2 à  $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le plomb. Les flux sur les tuiles restent légèrement inférieurs à ceux observés sur les toitures en ardoise et en zinc ( $16 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le cuivre). Les surfaces verticales présentent des flux beaucoup moins importants avec par exemple pour l'enduit de façade  $15 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le zinc en septembre 2010. De même sur le verre, surface lisse, le flux de zinc n'est que de  $4 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  en janvier 2011.

Au vu de ces résultats, il apparaît que la rugosité des surfaces semble être un paramètre important ; en effet nous avons vu que pour les aérosols concernés le dépôt se fait dans le domaine de l'interception.

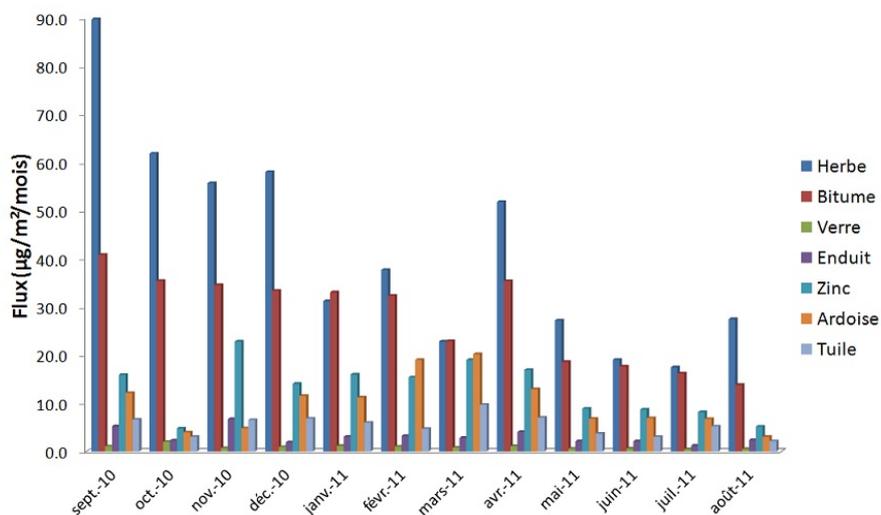
Nous voyons par ailleurs que les fluctuations inter saisons sont importantes et sont majoritairement dues aux variations des concentrations atmosphériques étant donné que les expérimentations de Rouspard *et al.* (2012) ont montré que les vitesses de dépôt atmosphérique variaient peu.



(a) Flux moyens de dépôt sec du zinc



(b) Flux moyens de dépôt sec du cuivre



(c) Flux moyens de dépôt sec du plomb

FIGURE 3.27: Flux moyens mensuels de dépôt sec de trois métaux en fonction des différentes surfaces

Tableau 3.9: Flux de dépôt sec atmosphérique calculés toutes surfaces confondues ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	sept-10	oct-10	nov-10	déc-10	janv-11	févr-11
V	9	3	3	5	4	6
Cr	5	2	0	7	5	5
Ni	8	4	2	7	3	4
Cu	63	64	70	51	31	31
Zn	139	69	71	118	83	80
As	3	1	2	3	2	2
Cd	0	0	1	1	1	0
Pb	48	36	33	34	23	23

	mars-11	avr-11	mai-11	juin-11	juil-11	août-11
V	5	10	10	6	5	11
Cr	4	7	0	0	0	0
Ni	3	6	8	8	4	9
Cu	24	43	32	22	20	36
Zn	57	99	64	29	34	53
As	1	3	2	1	1	2
Cd	0	0	0	0	0	0
Pb	17	31	17	13	12	16

Les flux par éléments sur chacune des surfaces pondérées ont été additionnés, les valeurs sont reprises dans le tableau 3.9.

Tableau 3.10: Comparatif des flux obtenus avec ceux de la littérature

	Flux journalier de dépôt sec ( $\text{mg ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ )		Flux annuel de dépôt sec ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ )	
	Cette étude	Chassieu (Becouze, 2010)	Cette étude	Los Angeles (péri-urbain) (Sabin <i>et al.</i> , 2005)
Zn	25	632	896	4900 - 22000
Cu	14	173	487	1800 - 4600
Ni	2	8	65	0 - 2700
Cr	1	6	35	250 - 620
Pb	8	48	304	390 - 3600
V	2	2	76	
As	1	1	22	
Cd	0,1	0,2	5	—

La comparaison des flux de retombée sèche atmosphérique des métaux faite dans le tableau 3.10, montre des valeurs très inférieures à celles de Chassieu (Lyon). Cela est observé notamment pour le zinc le cuivre et le plomb où nos valeurs sont largement inférieures. Il est vrai que le site de Chassieu est industriel contrairement à celui du Pin Sec qui est urbain et plutôt résidentiel. Nos estimations de flux annuels se situent généralement dans la fourchette basse des valeurs rapportées par Sabin *et al.* (2005), avec des flux pour le zinc et le chrome inférieurs à ces données. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où les données de Sabin *et al.* (2005) concernent un contexte assez différent du Pin Sec. Globalement nos valeurs de flux, sont cohérentes avec les observations de Lamprea (2009) qui avait montré la similitude des flux de dépôt total des métaux sur le site du Pin Sec et sur un site rural de l'île d'Yeu. Les valeurs sur le Pin Sec correspondent au bruit de fond.

Nous avons analysé l'influence des directions et vitesses des vents (cf. figure 3.28) sur les flux de dépôt des ETM, en effet 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). Nous n'avons pas détecté de corrélation entre les directions moyennes et les vitesses moyennes de vent. Nous voyons que sur la totalité de notre suivi les vents restent faibles à modérés compris entre 2 et 5 m s<sup>-1</sup>. Les vents les plus forts (supérieurs à 10 m s<sup>-1</sup>) sont enregistrés au cours des mois de novembre 2010 et mars 2011 respectivement de direction sud ouest et nord est. Globalement les directions sont majoritairement de secteur sud à sud ouest avec des tendances fortes nord est pour les mois de décembre 2010 et mars et avril 2011. Globalement nous constatons une certaine homogénéité, déjà observée par Lamprea (2009), et qui ne devrait pas influencer la variabilité des flux.

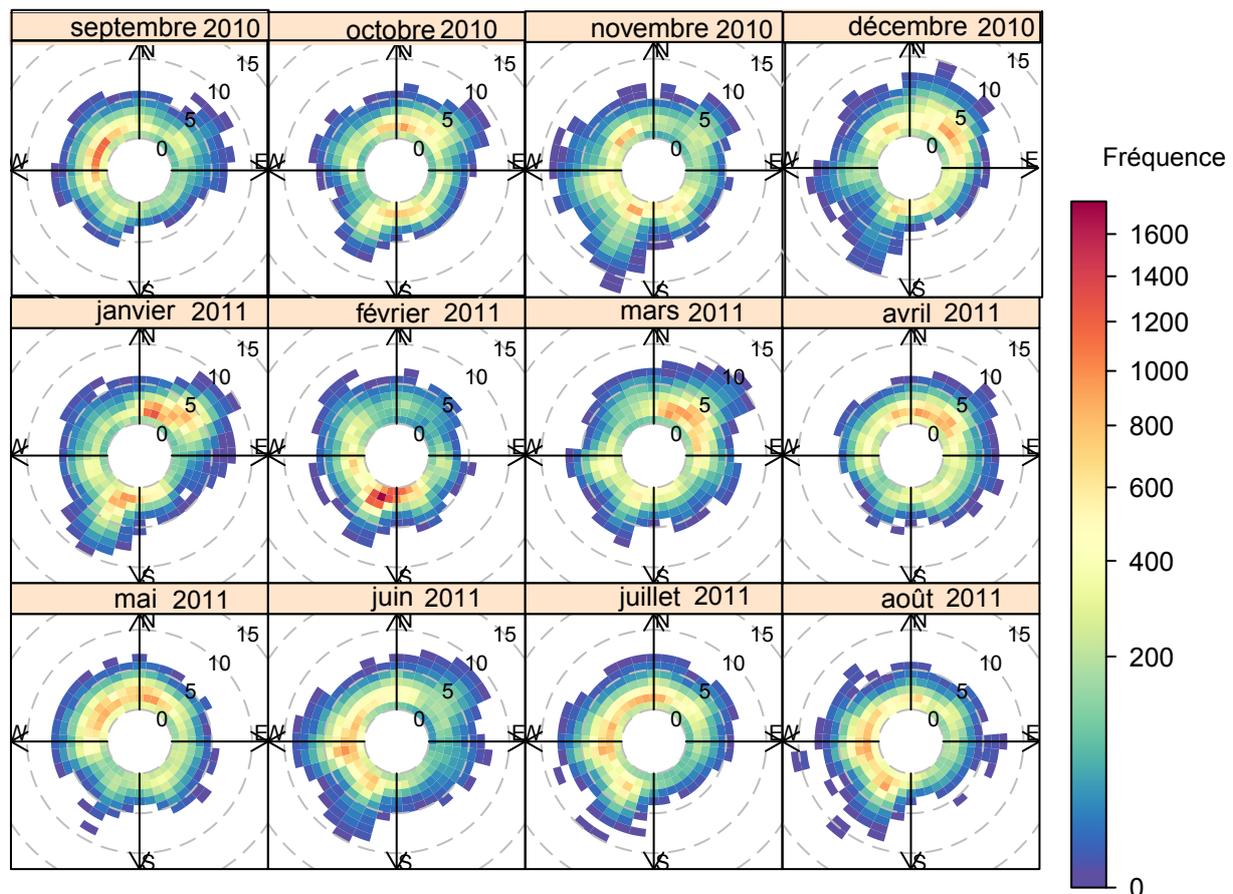


FIGURE 3.28: Roses des vents mensuels sur le bassin versant du Pin Sec

### 3.2.5.2 Les flux mensuels de dépôt sec des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Pour le calcul des flux de dépôt des HAP nous n'avons pris en compte que la fraction particulaire de ces composés, notre méthode ne s'appliquant qu'au dépôt des particules des aérosols atmosphériques. Nous n'avons donc pris en compte que les concentrations obtenues sur les filtres en fibre de quartz du préleveur "Partisol". Les concentrations particulaires (cf. figure 3.11) ont été multipliées par les vitesses de dépôt (cf. tableau 3.8). Les HAP sous formes particulaires sont principalement les HAP "lourds", beaucoup sont sous les limites de quantification. Il est à noter que certains HAP comme le phénanthrène n'ont pas été identifiés dans les mesures de

granulométrie, nous avons donc fait l'hypothèse que tous les HAP avaient des distributions centrées sur le mode accumulation des aérosols, ce qui se retrouve bien dans la littérature (Allen, 1997).

Tableau 3.11: Concentrations mensuelles particulières des HAP en  $\text{ng m}^{-3}$

	oct-10	nov-10	déc-10	janv-11	juil-11	août-11
Nap	1,28	0,61	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Flu	<LQ	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	<LQ
Fth	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD
Pyr	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
BaA	<LQ	0,15	0,30	<LQ	<LQ	<LQ
Chr	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
BbFL	<LQ	0,23	0,43	0,18	<LD	<LD
BkFL	<LQ	<LQ	0,19	0,08	<LD	<LD
BaPyr	0,12	0,20	0,32	<LQ	<LQ	<LQ
BgihP	0,28	0,39	0,83	<LQ	0,41	0,16
DibahA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Phen	<LQ	<LQ	0,13	0,94	0,45	0,39
Anth	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cor	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

L'examen des flux de HAP sur les différentes surfaces étudiées montre que l'on a la même tendance que celle observée pour le flux de dépôt sec des éléments traces métalliques. L'herbe représente toujours la surface où le dépôt sec atmosphérique est le plus important, on observe des maximums pendant les périodes hivernales en raison des concentrations beaucoup plus élevées pendant cette saison (plus grande stabilité atmosphérique avec moins d'effets de dilution des polluants et des conditions favorables au dépôt avec moins d'effets de thermophorèse). On observe un flux mensuel maximal pour le Benzo[g,h,i]Pérylène avec  $8 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ . La surface en bitume présente ensuite le flux le plus important avec un rapport flux sur herbe / flux sur bitume de 1,7. Comme pour les métaux on retrouve ensuite les surfaces de type toiture avec respectivement par ordre décroissant ; le zinc ( $2 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ), l'ardoise ( $1,60 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) et la tuile ( $> 1 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ). Les verres et les enduits de façade sont les surfaces pour lesquelles les flux sont vraiment peu importants ( $> 0,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ). On observe un cas particulier pour le naphthalène qui présente des flux de dépôt (toutes surfaces confondues) très importants en octobre 2010 ( $11,74 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) un peu plus en novembre 2010 ( $12,10 \mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ ) et plus rien en septembre. Le naphthalène étant un HAP très ubiquiste et très volatil il est très difficile de définir son comportement atmosphérique et ces données doivent être considérées avec prudence. C'est pour quoi par la suite nous ne considérerons plus ce HAP.

La figure 3.29 présente la distribution des flux mensuels du Benzo[a]pyrène (figure 3.29a), du Benzo[b]fluoranthène (figure 3.29b) et enfin du Benzo[g,h,i]pérylène (figure 3.29c), sur les différentes surfaces étudiées. Nous voyons bien la prédominance du dépôt sur les surfaces telles que l'herbe et le bitume suivis en termes d'abondance par les toitures (zinc, ardoise, tuile) et enfin par les surfaces verticales (enduit de façade et verre). Par la suite, lorsque nous estimerons l'apport massique de la retombée atmosphérique sèche sur le bassin versant du Pin Sec, l'herbe représentera une part importante des apports, car rappelons que cette surface représente environ

51% de la surface totale du bassin.

Tableau 3.12: Flux mensuels de dépôt sec atmosphérique des HAP ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

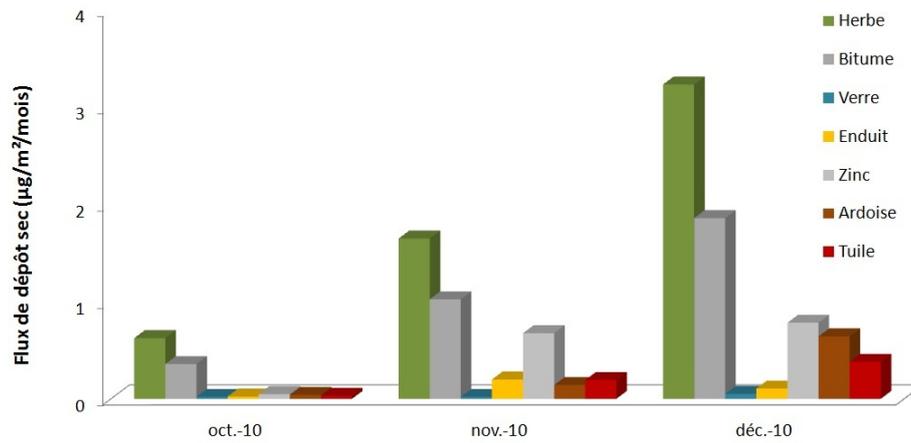
	oct-10	nov-10	déc-10	janv-11	juil-11	août-11
Nap	10	2	—	—	—	—
Fluo	—	—	—	1	—	—
BaA	—	0,4	2	—	—	—
BbFl	—	0,002	0,01	0,002	—	—
BkFl	—	—	0,004	0,001	—	—
BaP	0,002	0,002	0,01	—	—	—
BghiP	2	1	4	—	2	1
Phen	—	—	1	5	2	2

Les résultats des flux mensuels toutes surfaces confondues, ont été comparés à ceux observés dans la littérature (cf. tableau 3.13). Il est très difficile de retrouver des études portant uniquement sur le dépôt sec atmosphérique, la majorité concerne le dépôt total (sec et humide). Rappelons qu'il est important de connaître les valeurs de dépôt atmosphérique, car ceux ci sont prévus dans l'article 4 de la directive ([Directive n°2004/107/CE, 2004](#)). Nos valeurs sont en général plus faibles de celles obtenues par [Becouze \(2010\)](#). Toutefois nous observons des valeurs de flux journalier de benzo[b]fluoranthène et benzo[k]fluoranthène ce qui est assez surprenant car nous sommes sur un site moins pollué. Il est possible la différence de collecte soit à l'origine de cette différence. L'ensemble des flux de dépôt sec des polluants sur les différentes surfaces est repris dans l'annexe F.

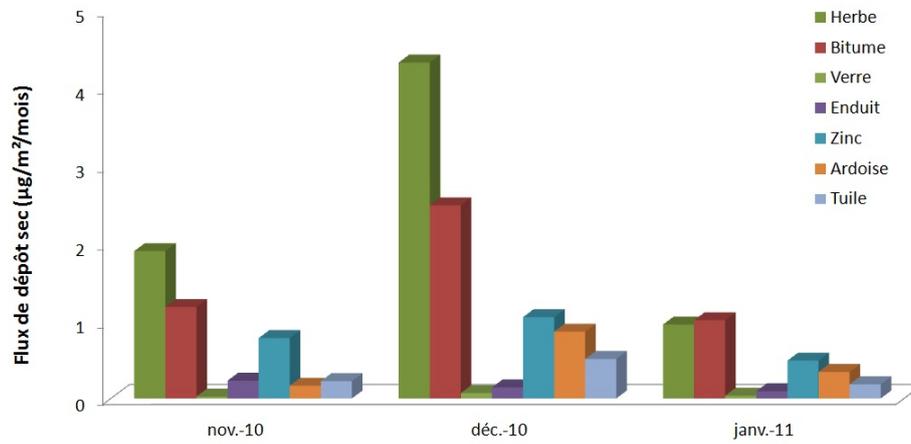
Tableau 3.13: Comparatif des flux secs atmosphériques des HAP avec les données de la littérature

	Flux de dépôt sec ( $\mu\text{g ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ )	
	Cette étude <sup>1</sup>	Chassieu ( <a href="#">Becouze, 2010</a> )
Fluo	197	410
BbFl	1 _ 3	129
BkFl	0,3 _ 1	101
BaP	1 _ 2	—
BghiP	213 _ 1378	—
Phen	211 _ 1740	—

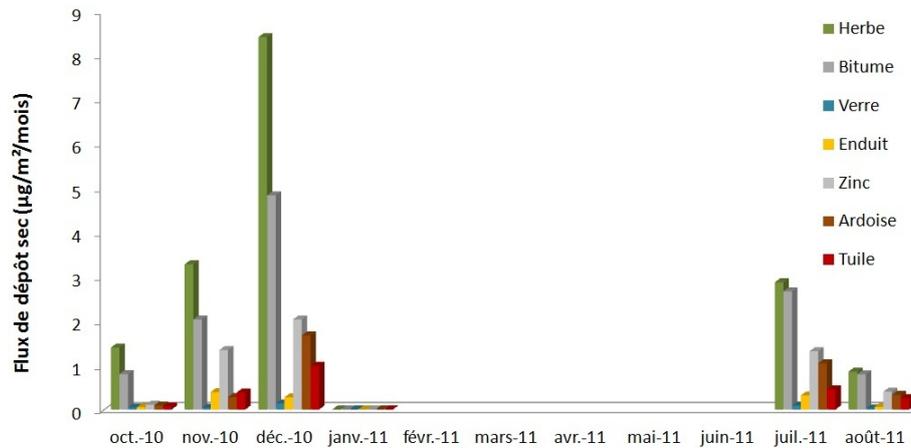
<sup>1</sup> Les valeurs données sont les minimales et maximales



(a) Flux moyens de dépôt sec du Benzo[a]pyrène



(b) Flux moyens de dépôt sec du Benzo[b]fluoranthène



(c) Flux moyens de dépôt sec du Benzo[g,h,i]perylène

FIGURE 3.29: Flux moyens mensuels de dépôt sec de trois HAP en fonction de différentes surfaces

#### 3.2.6 Conclusion sur les polluants dans les retombées atmosphériques sèches

Un suivi d'un an des dépôts atmosphériques a été effectué sur le bassin versant du Pin Sec, considéré comme représentatif d'un site urbain résidentiel en région nantaise.

Au cours de cette période, les métaux ont presque toujours été détectés avec par ordre d'abondance décroissante :  $Zn > Cu > Pb > Ni > V > Cr > As > Cd$ . La concentration en métaux dans les  $PM_{10}$  est très variable tout au long de l'année et ne semble pas dépendre des paramètres météorologiques. En revanche les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont majoritairement détectés pendant la période hivernale où les conditions atmosphériques favorisent l'accumulation de ces polluants. Les pesticides quant à eux n'ont jamais été détectés, sans doute en raison de la réduction de leur utilisation et des conditions printanières très favorables à une dégradation forte dans l'atmosphère.

Les flux de métaux ont été calculés sur les différentes surfaces urbaines étudiées et restent globalement faibles. L'ordre d'abondance relative des dépôts secs sur les surfaces est le suivant : Herbe > Bitume > Zinc > Ardoise > Tuile > Enduit de façade > Verre. Nos résultats se situent dans la fourchette des bassins versants urbains ; en revanche en termes de flux journalier pour le zinc, le cuivre et le plomb nos valeurs sont très inférieures à celles observées sur chassieu (Lyon) en 2010. Les flux de dépôt des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont beaucoup plus élevés pendant les périodes hivernales, et se déposent préférentiellement sur le même type de surface que les métaux.

### 3.3 Caractérisation et variation saisonnière des dépôts humides atmosphériques

#### 3.3.1 Caractéristiques pluviométriques des campagnes

La pluviométrie dans notre étude a été suivie de septembre 2010 à septembre 2011 à l'aide des trois pluviomètres présentés dans le chapitre 2. La pluviométrie moyenne mensuelle a été comparée à celle de [Météo France \(2000\)](#) de 1970 à 2000. Nous voyons sur la figure 3.30 que globalement notre année de suivi est resté dans l'ordre de grandeur de la moyenne de [Météo France \(2000\)](#), cependant sur tous les mois, à l'exception de novembre 2010 (et août 2011, nous sommes en dessous des normales saisonnières, mais ces deux mois ont connu de fortes précipitations et contribuent fortement à une hausse de la pluviométrie. Sur la fin de l'année 2010 nous restons dans les normales saisonnières malgré un mois de septembre plus sec (40 mm contre 68 mm pour météo france). Un maximum est détecté au mois de novembre 2010 avec une hauteur précipitée de près de 168 mm. La baisse se fait ressentir à partir de février et pendant toute la période printanière de l'année 2011 avec un minimum atteint au mois d'avril (3,43 mm). Cette période sèche se poursuit jusqu'au début de l'été mais le mois d'août sera beaucoup plus pluvieux avec une hauteur précipitée de 80,8 mm. Le mois d'août est également marqué par un événement orageux le 22 qui a eu pour conséquence des dégâts au niveau des préleveurs à l'exutoire du bassin versant. Au total sur l'année un total de 809 mm a précipité sur le bassin versant urbain du Pin Sec, ce qui est très comparable aux données de [Météo France \(2000\)](#) avec une moyenne annuelle sur les 30 dernières années de 797 mm.

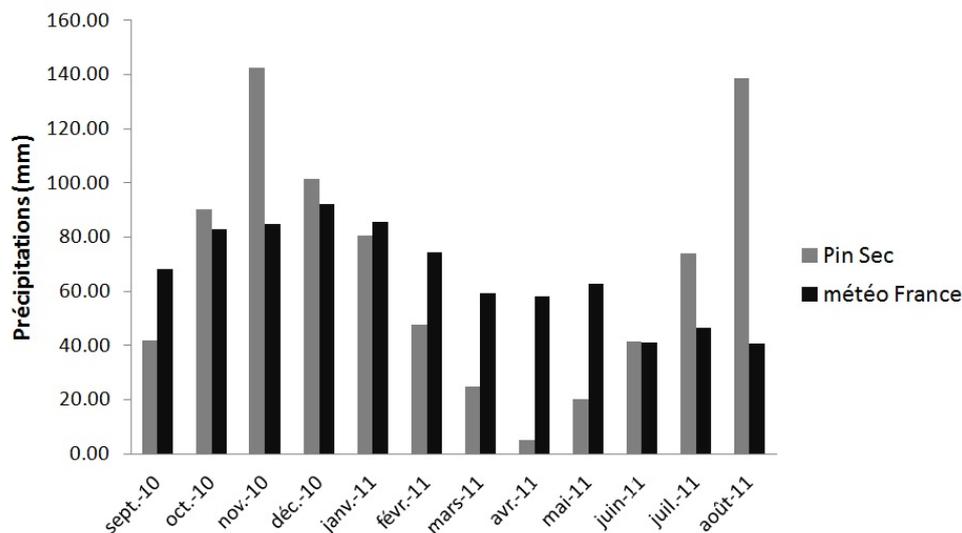


FIGURE 3.30: Comparatif des cumuls mensuels de précipitations entre le suivi sur le Pin Sec de septembre 2010 à août 2011 et les données de météo France de 1970 à 2000

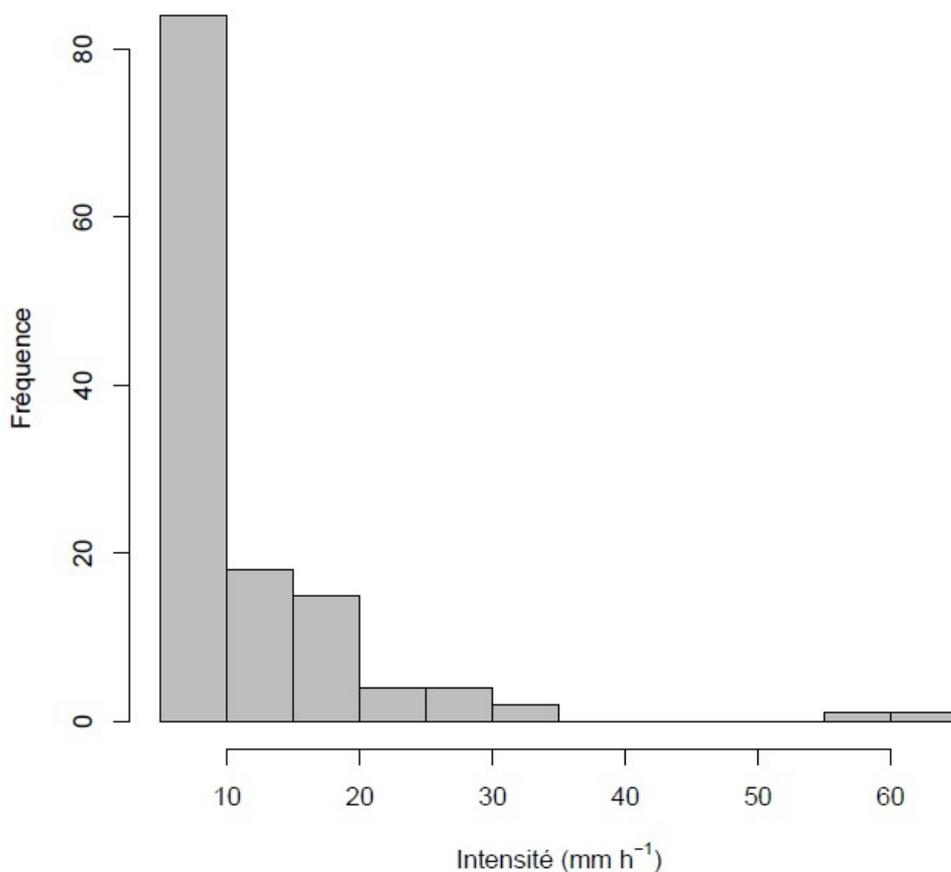


FIGURE 3.31: Intensités maximales au pas de temps de 2 minutes des pluies de septembre 2010 à août 2011

Les intensités maximales des pluies ont été caractérisées au pas de temps de 2 minutes afin de visualiser les caractéristiques pluviométriques (cf. 3.31). Nous avons considéré comme seuil

### 3.3. CARACTÉRISATION ET VARIATION SAISONNIÈRE DES DÉPÔTS HUMIDES ATMOSPHÉRIQUES

d'existence d'un événement pluvieux une intensité de  $2 \text{ mm h}^{-1}$ , ce paramètre est choisi par rapport aux études précédentes sur le bassin du Pin Sec (Lamprea, 2009), mais également sur les autres bassins versants urbains de l'agglomération nantaise (Berthier, 1999; Mosini, 1999). Il est considéré qu'en dessous de cette valeur les pluies ne contribuent pas au ruissellement sur le bassin versant. Globalement les précipitations sont fréquentes mais peu intenses avec une valeur médiane de  $8,01 \text{ mm h}^{-1}$ ; le premier quartile est de  $6,01 \text{ mm h}^{-1}$ , le troisième de  $13,74 \text{ mm h}^{-1}$ . L'intensité minimale ( $5,39 \text{ mm h}^{-1}$ ) est atteinte le 7 mai 2011, le maximum est atteint le 7 septembre 2010 avec une valeur de  $60,14 \text{ mm h}^{-1}$ . Ce type de précipitation (à l'exception de l'événement du 7 septembre) est typique du climat océanique de la région nantaise.

#### 3.3.2 Campagne d'acquisition des données

La collecte des retombées humides a été réalisée à l'aide d'un pluviomètre découvrant. Les volumes ont été contrôlés à chaque fois ce qui nous a permis de calculer sur un mois le cumul de pluie collecté. Nous appellerons par la suite ce terme  $P_c$  (Pluie collectée). Nous avons comparé cette valeur aux données obtenues par la moyenne de hauteur précipitée de 3 pluviomètres, disposés autour du bassin versant. Nous nommerons cette valeur pluie totale ( $P_t$ ). Il est à noter que sur le mois d'août nous n'avons pas considéré le dernier événement pluvieux du 22 août 2011 en raison des dommages causés à l'exutoire du bassin, en effet n'ayant pas de données à l'exutoire sur cet événement il était impossible de réaliser un bilan.

Tableau 3.14: Composés suivis dans les retombées humides

	PT (mm)	PT <sub>c</sub> (mm)	Paramètres globaux	Métaux	Pesticides	Glyphosate	HAP
septembre-10	40	34	✓	✓	✓	—	—
octobre-10	84	72	✓	✓	✓	—	—
novembre-10	168	135	✓	✓	✓	—	—
décembre-10	101	79	✓	✓	✓	—	—
janvier-11	85	63	✓	✓	✓	—	✓
avril-11	3	5	✓	✓	—	✓	—
mai-11	23	20	✓	✓	—	✓	—
juin-11	33	42	✓	✓	—	✓	—
juillet-11	39	55	—	—	✓	—	✓
août-11	39	60	✓	✓	✓	—	✓

PT : pluie totale tombée (moyenne sur 3 pluviomètre)

PT<sub>c</sub> : pluie totale collectée dans le pluviomètre découvrant)

Le tableau 3.14 montre les différents composés qui ont été recherchés chaque mois. Afin de couvrir le plus de composés possibles nous avons fait le choix de changer de configuration de réceptacle pour les mois d'avril à juin (utilisation de flacons en configuration plastique). Par ce changement les pesticides tels que le glyphosate, l'AMPA et le gluphosinate ont été recherchés. Rappelons en effet que ces composés ont tendance à s'adsorber sur le verre. Par ce choix nous abandonnons le suivi des HAP et des autres pesticides, mais sur les précédents suivis de Lamprea (2009) ces composés sont peu présents à cette période.

Nous exprimerons par la suite les teneurs en micropolluants en concentrations normalisées

comme décrit par [Becouze \(2010\)](#); [Lamprea \(2009\)](#); [Scheyer et al. \(2007\)](#). 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 notée ( $C_N$ ) est calculée selon l'équation 3.1 :

$$C_N = C * \frac{PT_c}{PT} \quad (3.1)$$

avec C la concentration mesurée dans l'échantillon collecté (en enlevant les valeurs de blancs).

### 3.3.3 Qualité des eaux de pluie

#### 3.3.3.1 Les paramètres globaux

À la fin de chaque mois de prélèvement un moyen de toutes les pluies est constitué, sur cet échantillon les paramètres globaux (pH, conductivité, matières en suspension, chlorures, carbone organique total) ont été dosés. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3.15.

Tableau 3.15: Valeurs des paramètres globaux sur les échantillons moyens de retombées humides

Campagne	pH	Conductivité $\mu\text{S cm}^{-1}$	MES $\text{mg L}^{-1}$	$\text{Cl}^-$ $\text{mg L}^{-1}$	COT $\text{mgC L}^{-1}$
nov-10	6,1	10	<1	2,3	0,7
déc-10	5,8	20	<1	2,2	0,7
janv-11	4,8	20	1	2,3	1,0
avril-11	—	—	—	—	—
mai-11	6,1	10		0,3	0,7
juin-11	5	20		6,0	1,9
juil-11					
août-11	5,6	10	<1	0,1	1,0

Les valeurs de pH restent légèrement acides au cours de l'année de suivi et sont comprises entre 4,8 à 6,1. Il est assez normal d'avoir toujours un pH légèrement acide dans les eaux de pluie en raison du  $\text{CO}_2$  présent dans l'atmosphère ambiante. La conductivité reste faible, allant de 10 à 20  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . La conductivité plus forte en janvier et juin peut s'expliquer par des teneurs plus importantes en chlorures sur ces mois. Les apports de chlorure peuvent être principalement expliqués par des apports maritimes ([Celle-Jeanton et al., 2009](#)). C'est le cas notamment en juin 11 avec des taux de chlorures importants qui correspondent à des vents dominants d'ouest, donc d'origine maritime. Lors du paragraphe précédent sur l'analyse de la qualité de l'air nous avons vu que sur ces mois là les teneurs en oxydes d'azote liées au trafic automobile étaient élevées ce qui pourrait expliquer également des conductivités plus fortes.

Les teneurs en matières en suspension sont très faibles et régulièrement inférieures à 1  $\text{mg L}^{-1}$ , ces faibles valeurs de MES vont nous obliger pour les analyses de micropolluants à ne considérer que la fraction totale de l'échantillon.

Les teneurs en matière organique (COT) sont très faibles, variant de 0,7 à 1,9  $\text{mgC L}^{-1}$ . Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues sur le dépôt atmosphérique total par [Lamprea \(2009\)](#).

## 3.3.3.2 Éléments traces métalliques

Les métaux ont été mesurés sur tous les échantillons moyens mensuels de septembre 2010 à août 2011, cependant nous avons, comme pour les micropolluants mesurés dans les  $PM_{10}$ , une interruption pour les mois de février et mars 11 et également une absence de données en juillet 2011. La distribution mensuelle des métaux est présentée sur la figure 3.32.

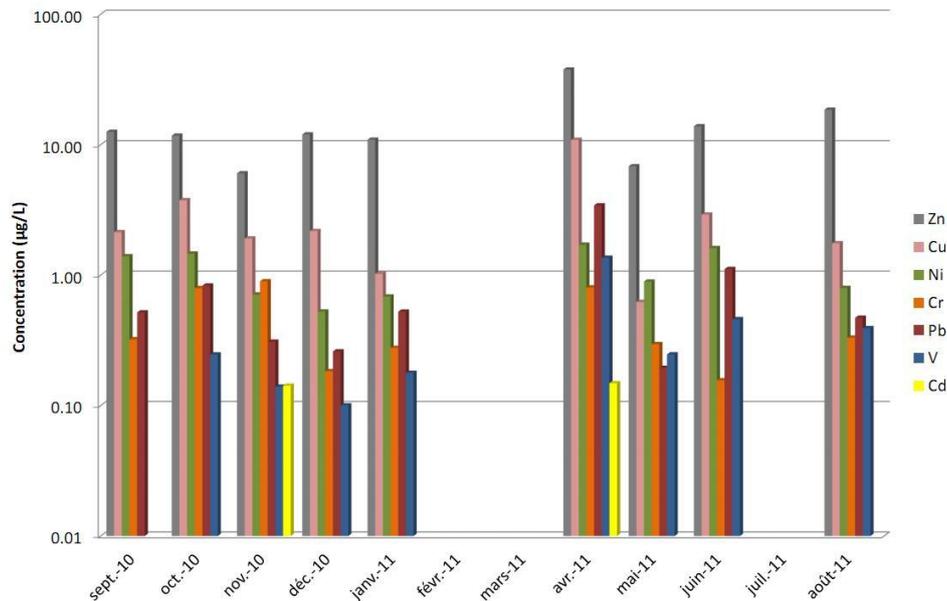


FIGURE 3.32: Variations mensuelles des concentrations en métaux dans les retombées humides entre septembre 2010 et août 2011

Tous les métaux ont été détectés à l'exception du vanadium (au mois de septembre 2010), du cadmium (aux mois de septembre, octobre, décembre 10, janvier et enfin de mai à août 2011) qui étaient sous les limites de quantification. L'arsenic quant à lui n'a jamais été détecté. Le zinc reste, comme pour les métaux dans l'air ambiant, l'élément majoritaire suivi du cuivre, du nickel, du plomb, du chrome, du vanadium et enfin du cadmium. Globalement, les concentrations ne dépassent pas  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le zinc, on observe des valeurs maximales pour l'ensemble des éléments traces métalliques au mois d'avril avec des valeurs extrêmes de  $37,7 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le zinc, de  $10,9 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le cuivre et de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le vanadium. Il est à noter que sur ce mois ci les précipitations ont été très faibles (seulement 5 mm de pluie collectée) il n'est donc pas étonnant d'avoir des concentrations élevées ; de plus ce mois correspond à un événement important de particules provenant de l'Europe de l'est. Globalement ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Lamprea (2009), avec une valeur médiane plus faible pour le zinc ( $11,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Nous avons, comme lors du prélèvement des  $PM_{10}$  une interruption pour les mois de Février et de Mars 2011, de même nous ne disposons pas de valeurs en juillet 2011. Pour compléter les concentrations sur les mois manquants nous avons réalisé une interpolation linéaire en se basant sur les mois les encadrant. Les valeurs des concentrations obtenues tout au long de l'année sont données dans le tableau 3.16.

Tableau 3.16: Concentrations en ETM dans les retombées humide ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb
sept-10	12,5	2,1	1,4	0,3	0,5
oct-10	11,7	3,8	1,5	0,8	0,8
nov-10	6,0	1,9	0,7	0,9	0,3
déc-10	12,0	2,2	0,5	0,2	0,3
janv-11	10,9	1,0	0,7	0,3	0,5
févr-11	19,8	4,3	1,0	0,5	1,5
mars-11	28,7	7,6	1,4	0,6	2,5
avr-11	37,6	10,9	1,7	0,8	3,4
mai-11	6,8	0,6	0,9	0,3	0,2
juin-11	13,8	2,9	1,6	0,2	1,1
juil-11	16,2	2,3	1,2	0,2	0,8
août-11	18,5	1,8	0,8	0,3	0,5

Il est intéressant d'observer que l'ordre est différent de celui des métaux dans les retombées sèches, en effet le nickel est le troisième élément trace métallique le plus abondant.

Les teneurs en éléments traces métalliques étant très faibles dans nos échantillons nous n'avons pas eu de résultats significatifs sur les analyses en composantes principales. De plus les concentrations élevées en zinc empêche de dégager des tendances significatives.

Des corrélations ont cependant été déterminées entre différents paramètres et sont présentées dans le tableau 3.17. Les corrélations sont faites entre la durée de la pluie (durée de l'événement pluvieux), la DTS (durée de temps sec entre 2 événements pluvieux), le I<sub>max</sub> moy (intensité maximale moyenne au pas de temps de 5 minutes sur l'événement pluvieux), et enfin le I<sub>max</sub> max (intensité maximale au pas de temps de 5 minutes sur l'événement pluvieux).

Tableau 3.17: Corrélations des métaux dans les retombées humides

	durée de la pluie	DTS	I <sub>max</sub> moy	I <sub>max</sub> max
Zn	-0,52	0,13	0,22	-0,09
Cu	-0,37	0,10	0,12	-0,28
Ni	-0,56	0,33	0,35	0
Cr	0,17	-0,34	0,01	-0,12
Pb	-0,48	0,12	0,12	-0,28
V	-0,69	0,03	0,66	-0,13

On observe dans l'ensemble peu de corrélations mais il faut tout de même souligner des corrélations négatives entre la durée de l'événement pluvieux et les métaux (-0,69 pour le vanadium, -0,52 pour le zinc, -0,56 pour le nickel). Il existe aussi une corrélation positive entre l'intensité max moyenne et le vanadium (0,66).

### 3.3.3.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP ont été recherchés dans la fraction totale des échantillons de pluie en raison de la faible teneur en MES. Suite à différents problèmes techniques (casse des flacons d'échantillon

### 3.3. CARACTÉRISATION ET VARIATION SAISONNIÈRE DES DÉPÔTS HUMIDES ATMOSPHÉRIQUES

lors du transport, notamment), le nombre de données est limité. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 3.18

Tableau 3.18: Teneurs en HAP dans les retombées humides (ng L<sup>-1</sup>)

	janv-11	juil-11	août-11
Naphtalène			
Acénaphène			<LD
Fluorène			4,8
Fluoranthène			
Pyrène		28,8	10,2
Benzo[a]anthracène	<LD	223,7	59,3
Chrysène		61	27,8
Benzo[b]fluoranthène	2,5	<LD	<LD
Benzo[k]fluoranthène	<LD	<LD	<LD
Benzo[a]pyrène		21,7	14,3
Benzo[g,i,h]pérylène		<LD	<LD
Dibenzo[a,h]anthracène		<LD	<LD
Phénanthrène			26,1
Anthracène			<LD
Benzo[e]pyrène		<LD	<LD
Coronène	5,7	<LD	<LD

Les concentrations restent faibles et souvent en dessous des limites de détection sur toute la durée du suivi, c'est le cas notamment du Benzo[k] et [b] fluoranthène, du benzo [g,i,h]pérylène, du Dibenzo [a,h]anthracène, de l'Anthracène et enfin du Benzo[e]pyrène. Il est à noter que les pluies du mois de janvier sont très faiblement chargées en HAP, seul le Benzo[b]fluoranthène (2,5 ng L<sup>-1</sup>) et le Coronène (5,7 ng L<sup>-1</sup>) ont été détectés. Ce type d'observation est assez inhabituel, en effet c'est généralement lors des périodes hivernales que les conditions sont les plus favorables à l'obtention de concentrations élevées (stabilité des couches atmosphériques, faible dégradation, chauffage) (Lamprea, 2009; Golomb *et al.*, 1997; Azimi *et al.*, 2005; Motelay-Massei *et al.*, 2007). Dans notre cas, nous voyons au contraire des concentrations fortes au mois de juillet avec un maximum pour le benzo[a]anthracène de 223,7 ng L<sup>-1</sup>. En raison du peu de données disponibles sur les HAP nous n'avons pas réalisé de test de corrélations avec différents paramètres météorologiques afin de voir ce qui pouvait expliquer ces concentrations fortes sur le mois de juillet. Cependant la présence du Benzo[a]anthracène et du pyrène peut traduire une origine liée au trafic automobile (Gasperi, 2006).

Afin de vérifier nos résultats nous avons comparé les teneurs de HAP dans le dépôt humide avec les valeurs obtenues lors de 4 campagnes INOGEV faites à partir du 25 octobre 2011 sur le Pin Sec, présentées dans le tableau 3.19. Les analyses de HAP pour les campagnes INOGEV ont été réalisées au service central d'analyse de Lyon. Nous remarquons que nos données sont supérieures aux teneurs obtenues lors des campagnes INOGEV, c'est le cas notamment du benzo[a]anthracène qui présente une valeur maximale au mois de juillet 2011 de 223,7 ng L<sup>-1</sup> alors que sur la campagne INOGEV du 11 juin 2012 la concentration était inférieure aux limites de détection, et en moyenne sur les campagnes INOGEV ce HAP n'est présent que sur la campagne du 25 octobre 2011 avec une concentration de 13,4 ng L<sup>-1</sup>. Lorsque nous comparons aux valeurs obtenues dans les PM<sub>10</sub> sur le mois de juillet 2011 ce HAP n'a pas été détecté.

Le même constat est fait pour le chrysène qui est maximal au mois de juillet (61 ng L<sup>-1</sup>) alors que sur les campagnes INOGEV sa concentration est en moyenne de 8,3 ng L<sup>-1</sup>. De plus lors des mesures dans l'air ce HAP n'a pas été détecté au mois de juillet 2011.

Le benzo[a]pyrène est quantifié au mois de juillet et d'août alors qu'il n'a jamais été détecté dans les campagnes INOGEV.

Les autres HAP sont dans les mêmes ordres de grandeur que les valeurs obtenues lors des campagnes INOGEV. Les valeurs que nous obtenons dans les eaux de pluie sont en désaccord avec les concentrations que nous avons obtenus dans les aérosols. Il se peut que notre méthode d'extraction des HAP dans les eaux présente des biais étant donné que nous n'avons pas eu le temps de vérifier la répétabilité de cette méthode et que les rendements obtenus étaient faibles. En revanche la méthode d'extraction des HAP sur les prélèvements d'air a montré sa robustesse lors des recherches de Schummer (2010). Il faudra donc considérer avec beaucoup de prudence les concentrations en HAP obtenues dans les eaux.

Tableau 3.19: Comparaison des concentrations obtenues lors de notre suivi et des teneurs obtenues lors de 4 événements pluvieux INOGEV (retombées totales) (ng L<sup>-1</sup>)

	Cette étude	Campagnes INOGEV				moyenne
	moyenne	25-oct-11	13 décembre 2011*	10-avr-12	11-juin-12	
Naphtalène		56,3	27,6	49,7	82,3	54,0
Acénaphène		4,1	5,0	5,7	7,0	5,4
Fluorène	4,8	7,8	3,9	4,2	<LQ	5,3
Fluoranthène		43,6	3,9	3,1	2,9	13,4
Pyrène	19,5	31,2	3,7	3,6	3,1	10,4
Benzo[a]anthracène	141,5	13,4	<LD	<LD	<LD	13,4
Chrysène	44,4	14,2	2,5	<LD	<LD	8,3
Benzo[b]fluoranthène	2,5	23,0	2,1	<LD	<LD	12,6
Benzo[k]fluoranthène		15,2	<LD	<LD	<LD	15,2
Benzo[a]pyrène	18,1		<LD	<LD	<LD	0,0
Benzo[g,i,h]pérylène		24,9	<LD	<LD	<LD	24,9
Dibenzo[a,h]anthracène			<LD	<LD	<LD	
Phénanthrène	26,1	65,0	4,9	6,6	4,8	20,3
Anthracène		3,4	<LD	<LD	<LD	3,4

\* fraction dissoute

### 3.3.4 Calcul des flux humides de dépôt atmosphérique

#### 3.3.4.1 Flux de métaux dans les retombées humides

Les flux de métaux dans les retombées humides ont été calculés selon l'équation 2.4, à partir des concentrations normalisées mesurées dans le pluviomètre découvrant et de la pluie totale tombée sur le bassin versant. Les flux calculés sont présentés sur la figure 3.33.

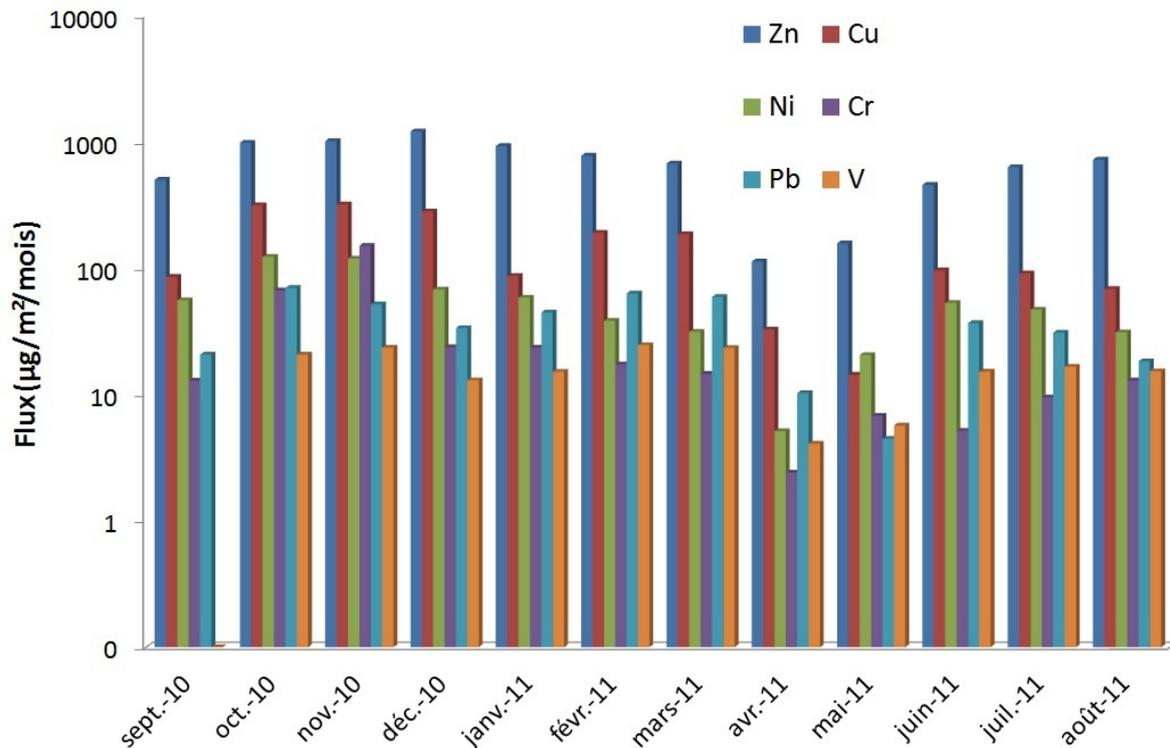


FIGURE 3.33: Variations mensuelles des flux de métaux dans les retombées humides sur l'année 2010-2011

Les flux de métaux sont variables au cours des mois et sont maximums pendant les périodes hivernales, nous observons au mois de décembre des valeurs maximales pour l'ensemble des ETM, d'ailleurs pendant ce mois l'ensemble des métaux est présent avec une valeur de  $1210 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le zinc jusqu'à  $1 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le cadmium. Les valeurs les plus faibles sont observées pour le mois d'avril, exceptée pour le cuivre qui présente une valeur minimale pour le mois de mai ( $14 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ), où les précipitations ont été les plus faibles. Les flux en avril vont de  $0,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le cadmium jusqu'à  $113 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$  pour le zinc, il est à noter que la valeur minimale est observée pour l'ensemble des ETM sur ce mois-ci. L'abondance relative moyenne des ETM est la suivante :

$$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} \simeq \text{Pb} > \text{V} > \text{As} > \text{Cd}$$

Cependant, cet ordre est parfois modifié c'est le cas notamment au mois d'avril où le flux humide de plomb est plus important que celui du nickel et du chrome. Nous avons vu dans l'étude menée dans le paragraphe 3.2.3 que la teneur en nickel dans l'atmosphère pouvait dépendre des précipitations et qu'en revanche ce n'était pas le cas pour les autres métaux. Cela pourrait expliquer sa plus forte abondance par rapport aux autres métaux. Cependant ce même phénomène avait été observé pour le vanadium bien que sa concentration soit toujours faible dans les retombées humides.

Afin de mieux comprendre ces différences sur l'année nous avons fait plusieurs tests de corrélation entre différents paramètres météorologiques. Les corrélations les plus fortes que nous avons observées sont celles avec les pluies totales avec un coefficient maximal de 0,88 pour le Cr. Malgré tout, les coefficients de corrélation sont faibles et ne nous permettent pas de déterminer de tendance. Ce même type d'observation avait été fait par [Azimi et al. \(2005\)](#); [Lamprea \(2009\)](#)

qui expliquent que les sources de métaux en milieu urbain étant constantes, les flux ne dépendent pas des saisons. Partant de ce constat nous avons estimé un flux annuel pour les mois manquants en remplaçant les mois manquants par la valeur moyenne. minimale et maximale de nos flux obtenus,

Tableau 3.20: Comparatif bibliographique des flux annuels de retombée humide atmosphérique en  $\text{mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$

	Cette étude	Paris <sup>1</sup>	Massachussets <sup>2</sup>	Los Angeles <sup>3</sup>	Nantes <sup>4</sup>
Zn	8,4	7,2	2,6	0 - 3,9	29
Cu	1,8	1,6	0,4	0 - 0,52	3,28
Ni	0,7	—	—	0 - 0,96	0,6
Cr	0,5	—	—	0 - 0,045	3,25
Pb	0,44	2,7	0,7	0 - 0,074	0,91

<sup>1</sup> Urbain : ([Garnaud et al., 1999](#))

<sup>2</sup> Mixte : ([Golomb et al., 1997](#))

<sup>3</sup> Péri\_urbain : ([Sabin et al., 2005](#))

<sup>4</sup> Pin Sec : Retombée totale ([Lamprea, 2009](#))

Les flux annuels de métaux dans les retombées humides présentés dans le tableau 3.20 sont proches des valeurs obtenues par [Garnaud et al. \(1999\)](#) à Paris, sauf pour le plomb ce qui est cohérent étant donné les diminutions d'émission dans l'environnement. Par contre nos flux sont supérieurs à ceux obtenus à Los Angeles et inférieurs aux retombées totales obtenues par [Lamprea \(2009\)](#) ce qui est normal étant donné que nous ne prenons en compte que le dépôt humide, en revanche nos valeurs sont supérieures à celles des milieux ruraux. Notre site présente donc les caractéristiques d'un bassin versant urbain au niveau des retombées humides.

### 3.3.4.2 Flux de HAP dans les retombées humides

Les flux de HAP ont été estimés en prenant en compte les concentrations dans les précipitations calculées dans le paragraphe 3.3.3.3, les résultats sont présentés sur la figure 3.34. Les valeurs estimées les plus fortes sont obtenues au mois de juillet où la somme des flux des HAP détectés est de  $13\,075 \text{ ng m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ , la plus faible est observée aux mois de janvier avec une somme des flux de HAP de  $701 \text{ ng m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ . On remarque que le benzo[a]anthracène est le plus abondant, avec une valeur maximale de  $8723 \text{ ng m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$  au mois de juillet 2011. On retrouve le chrysène également sur tout les mois avec un flux moyen de  $1732 \text{ ng m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ . Il convient de rester prudent sur ces valeurs de flux étant donné les teneurs obtenues dans les retombées humides.

### 3.3. CARACTÉRISATION ET VARIATION SAISONNIÈRE DES DÉPÔTS HUMIDES ATMOSPHÉRIQUES

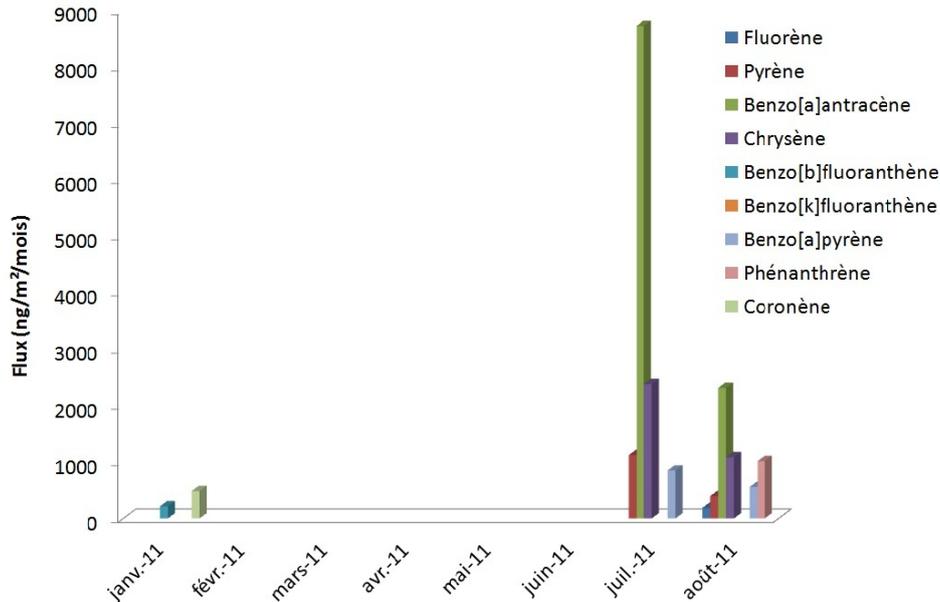


FIGURE 3.34: Flux des HAP dans les retombées humides

#### 3.3.5 Conclusion sur les polluants dans les retombées atmosphériques humides

Un suivi des retombées humides a été fait de septembre 2010 à août 2011 montrant une pluviométrie annuelle comparable à la moyenne donnée par Météo France sur 30 ans, malgré un printemps 2011 très sec. De plus, le régime pluviométrique est de type océanique avec des précipitations fréquentes mais peu intenses.

Les concentrations en métaux sont relativement faibles, avec une abondance relative des éléments différente de celle observée dans les retombées atmosphériques sèches ; à savoir  $Zn > Cu > Ni > Cr \simeq Pb > V > As > Cd$ .

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été dosés, montrant des concentrations faibles souvent inférieures aux limites de détection, avec des teneurs fortes au mois de juillet, en contradiction avec les valeurs généralement observées plus fortes pendant les périodes hivernales.

Les flux de retombées humides estimés pour les métaux sont inférieurs aux dépôts totaux mesurés antérieurement ce qui est cohérent. Les flux mensuels montrent des fluctuations saisonnières maximales en période hivernale et plus faibles le reste de l'année. Les flux annuels restent dans les ordres de grandeur de la littérature avec le plomb toujours en diminution en raison de la réduction des émissions (utilisation d'essence sans plomb).

Les flux de HAP n'ont été estimés que sur 3 mois ce qui ne permet pas de calculer une valeur annuelle.

### 3.4 Caractérisation des polluants à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

#### 3.4.1 Analyse hydrologique du bassin versant

Cette étape est très importante afin de caractériser la réponse du bassin versant en termes hydrologique par rapport à l'apport des précipitations. Les coefficients d'écoulement sur notre année de suivi ont été identifiés afin de connaître le rendement du bassin versant. La distribution de ces coefficients d'écoulement est présentée sur la figure 3.35 et montre des valeurs allant de 0,005 à 0,63 avec une moyenne de 0,24. La variabilité de ces valeurs s'explique en partie par l'état hydrique du sol lors des événements pluvieux ; en effet un sol déjà humide atteint plus rapidement la saturation favorisant le ruissellement sur les surfaces perméables qui représentent 50% du bassin versant (cf Chapitre 2). D'autre part, la durée de temps sec précédent les événements peut également influencer la capacité de stockage des surfaces perméables et imperméables.

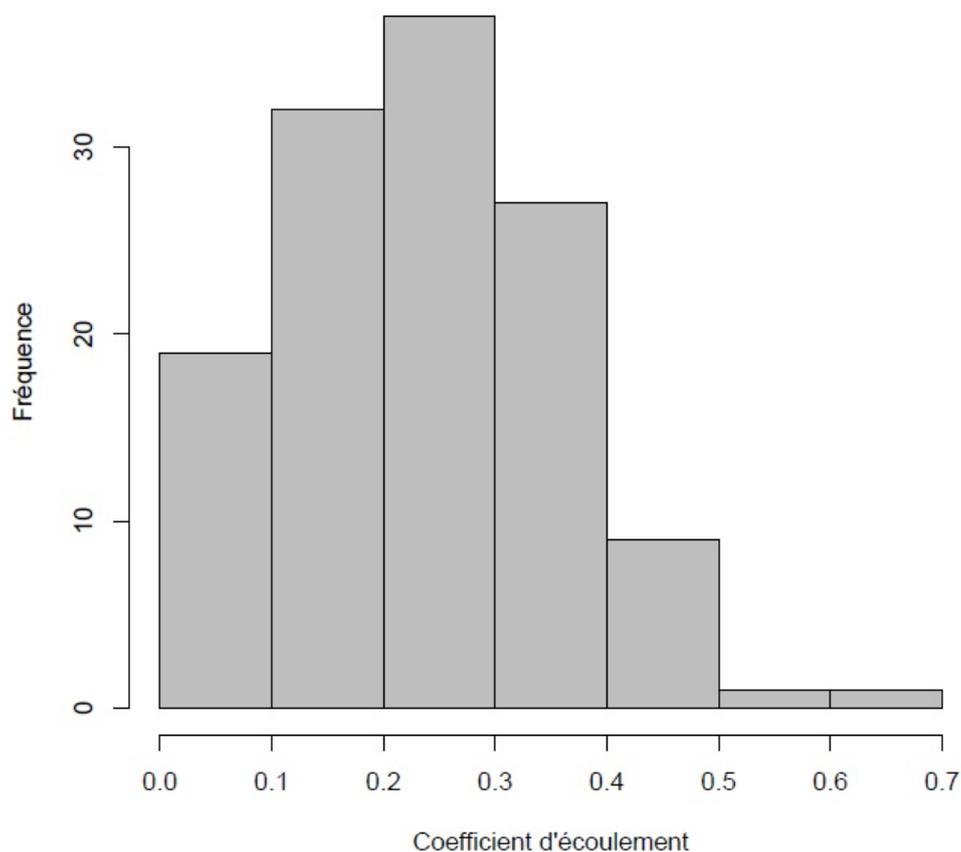


FIGURE 3.35: Coefficients d'écoulement sur le bassin versant du Pin Sec de septembre 2010 à août 2011

Pour le calcul de surface active (cf. Chapitre 2), le coefficient de ruissellement a été estimé en se basant sur la fonction de production ci-dessous :

$$V_r = C_r * V_p - L \quad (3.2)$$

Avec  $V_r$  le volume ruisselé,  $C_r$  le coefficient de ruissellement,  $V_p$  le volume précipité et enfin  $L$  les pertes initiales.

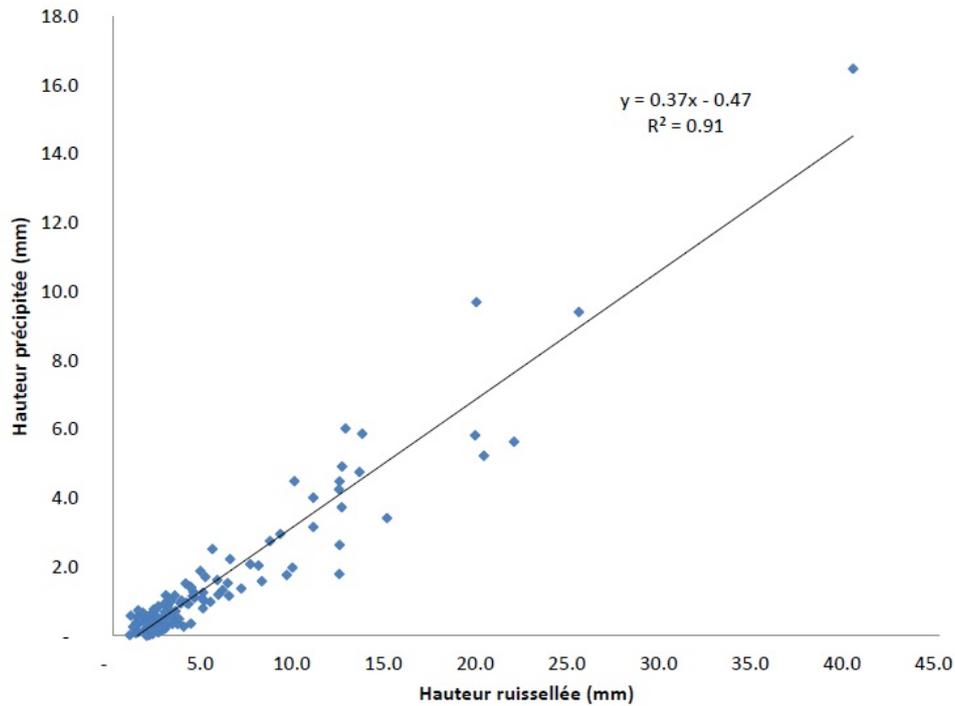


FIGURE 3.36: Rapport des hauteurs d'eau précipitée en fonction des hauteurs d'eau ruisselée sur le bassin versant du Pin Sec de septembre 2010 à août 2011

La figure montre que sur notre année de suivi le coefficient de ruissellement de 0,37 est peu différent de celui obtenu par [Lamprea \(2009\)](#) qui était de 0,30.

Cette valeur va nous permettre de calculer la surface active du bassin versant du Pin Sec, c'est à dire la surface qui va contribuer au ruissellement et donc intervenir dans les flux de polluants qui seront transportés jusqu'au réseau d'assainissement. Afin de calculer la surface active nous utiliserons l'équation 2.6 vue dans le Chapitre 2. Nous obtenons donc une valeur de 11,47 ha.

### 3.4.2 Qualité des eaux à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

#### 3.4.2.1 Caractéristiques des événements pluvieux

Au cours de notre suivi nous avons sur chaque échantillon moyen mensuel analysé les paramètres globaux et les métaux. En revanche, comme précisé dans le chapitre 2, des données manquent sur la fin de l'année 2010, pour les composés organiques. Une interruption pour les pesticides et les HAP a eu lieu en mars, avril, et mai 2011 en raison du passage en configuration plastique du préleveur. Sur le mois d'avril un seul événement a pu être collecté, insuffisant pour réaliser les mesures de glyphosate, AMPA et glufosinate, nous n'avons pu réaliser sur ce mois que le dosage des ETM.

Tableau 3.21: Récapitulatif des événements pluvieux et des analyses menées à l'exutoire du bassin versant. PG : paramètres globaux; ✓ : Analyse réalisée; \_ : Analyse non réalisée

	Nombre d'événements	Volume écoulé (m <sup>3</sup> )	PG	Métaux	HAP	Pesticides	Glyphosate
sept-10	4	2764	✓	✓	—	✓	—
oct-10	16	7919	✓	✓	—	✓	—
nov-10	18	14329	✓	✓	—	✓	—
déc-10	13	10120	✓	✓	—	✓	—
janv-11	14	7893	✓	✓	✓	✓	—
févr-11	13	4363	✓	✓	✓	✓	—
mars-11	5	1537	✓	✓	—	—	✓
avr-11	1	125	✓	✓	—	—	—
mai-11	4	1033	✓	✓	—	—	✓
juin-11	15	3134	✓	✓	—	✓	✓
juil-11	17	3224	✓	✓	✓	✓	—
août-11	10	3884	✓	✓	✓	✓	—

### 3.4.2.2 Paramètres globaux

Les paramètres globaux, comme pour les précipitations, ont été mesurés sur chacun des échantillons prélevés à l'exutoire. Ils n'ont cependant pas été mesurés sur les mois de septembre et d'octobre 10.

Tableau 3.22: Paramètres globaux mensuels mesurés à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

Campagne	pH	Conductivité $\mu\text{S cm}^{-1}$	MES $\text{mg L}^{-1}$	Cl <sup>-</sup> $\text{mg L}^{-1}$	COT $\text{mgC L}^{-1}$
nov-10	7,3	100	40	6,4	4,4
déc-10	7,0	160	119	22,4	6,1
janv-11	7,3	165	21	10,4	2,7
févr-11	7,1	120	60	7,9	4,4
mars-11	6,9	120	85	5,5	8
avr-11	6,8	245	386	11	—
mai-11	6,7	90	192	3,9	8
juin-11	7,2	170	211	11	27
juil-11	6,9	80	30	4,2	6,1
août-11	6,9	115	108	4,6	12,9

Les valeurs sont reportées dans le tableau 3.22 ; on constate qu'elles sont toujours supérieures aux valeurs obtenues dans les précipitations. Le pH est neutre (alors qu'il était plutôt acide dans les précipitations) avec des valeurs comprises sur l'année entre 6,7 et 7,3 ; cela peut s'expliquer par une dissolution des dépôts ou des matériaux constituant les surfaces urbaines ([Legret et Pagotto, 1999](#)).

La conductivité présente une moyenne de  $135 \mu\text{S cm}^{-1}$  avec un maximum de  $245 \mu\text{S cm}^{-1}$  au mois d'avril 11 qui correspond à la période la plus sèche de notre suivi, le seul événement de ce mois est donc très chargé en polluants. La valeur la plus faible est enregistrée pour le mois de juillet 2011.

Les teneurs en matières en suspension sont également très variables au cours du suivi, avec une moyenne de  $125 \text{ mg L}^{-1}$ , un minimum de  $21 \text{ mg L}^{-1}$  au mois de janvier et un maximum de  $386 \text{ mg L}^{-1}$  toujours au mois d'avril qui est un mois exceptionnel. Il faut noter cependant que des teneurs élevées caractérisent aussi les mois de mai ( $192 \text{ mg L}^{-1}$ ) et juin ( $211 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ces valeurs pourraient s'expliquer par des pollutions ponctuelles ; en effet, des travaux ont été réalisés dans le secteur du Pin Sec, entraînant des dépôts de sédiments dans les réseaux. De tels épisodes ont déjà été signalés sur ce même bassin par Lamprea (2009). Il faut noter enfin que les teneurs en MES, à l'exception de celle du mois de janvier, dépassent toujours la concentration maximale de  $35 \text{ mg L}^{-1}$  imposée par la directive européenne (Directive n°91/271/CEE (1991) modifiée par la Directive n°98/15/CE (1998)) pour les rejets des stations d'épuration des eaux urbaines résiduaires.

Des concentrations en chlorures plus élevées apparaissent aussi en avril et juin 2011. Le pic du mois de juin a déjà été mentionné pour les retombées atmosphériques et nous lui avons attribué une origine maritime (vents d'ouest).

Les teneurs en matière organique (COT) varient de  $2,7 \text{ mgC L}^{-1}$  en janvier, à  $27 \text{ mgC L}^{-1}$  en juin. Ce pic correspond aussi à de fortes valeurs de la conductivité et des MES ce qui pourrait suggérer des intrusions d'eaux usées.

On constate que les teneurs en ions et en MES sont plus fortes à l'exutoire du bassin versant que dans les retombées atmosphériques humides, ceci s'explique par un lessivage des surfaces urbaines du bassin versant (Bressy, 2010; Lamprea, 2009; Zgheib, 2009).

On peut noter enfin, concernant les paramètres globaux, que les valeurs mesurées dans cette étude sont du même ordre de grandeur que celles mentionnées par Lamprea (2009) sur le bassin versant du Pin Sec. Elles sont aussi comparables à celles de Ruban *et al.* (2005) pour un bassin versant situé non loin du Pin Sec.

### 3.4.2.3 Concentration en ETM dans les réseaux d'eaux pluviales

Les éléments traces métalliques ont été dosés dans la fraction totale des échantillons d'eau ; en effet, nous avons fait le choix de ne pas présenter les fractions dissoute et particulaire ne pouvant connaître l'évolution au sein de l'échantillon sur une période d'1 mois. Les résultats sont représentés sur la figure 3.37.

En termes d'abondance relative le zinc reste l'élément majoritaire avec un minimum de  $93,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , une médiane de  $176,5 \mu\text{g L}^{-1}$  et un maximum de  $878,1 \mu\text{g L}^{-1}$  au mois d'avril 2011. Les valeurs maximales sont observées au mois d'avril ce qui est le cas aussi dans les retombées sèches et humides et dans le ruissellement à l'exutoire du bassin versant. On trouve ensuite par ordre d'abondance moyenne décroissante le cuivre ( $45,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ), le plomb ( $30,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ), le vanadium ( $7,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ), l'arsenic ( $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), le nickel ( $6,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ), le chrome ( $4,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) et enfin beaucoup plus faiblement le cadmium ( $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Comme le montre le tableau 3.23, les concentrations en ETM restent en moyenne du même ordre de grandeur que celles d'autres études . Nos valeurs sont cependant supérieures à celles de l'étude précédente sur le bassin du Pin Sec, en raison de l'événement du mois d'avril très chargé en ETM avec des valeurs extrêmes notamment pour le zinc, le cuivre et le plomb.

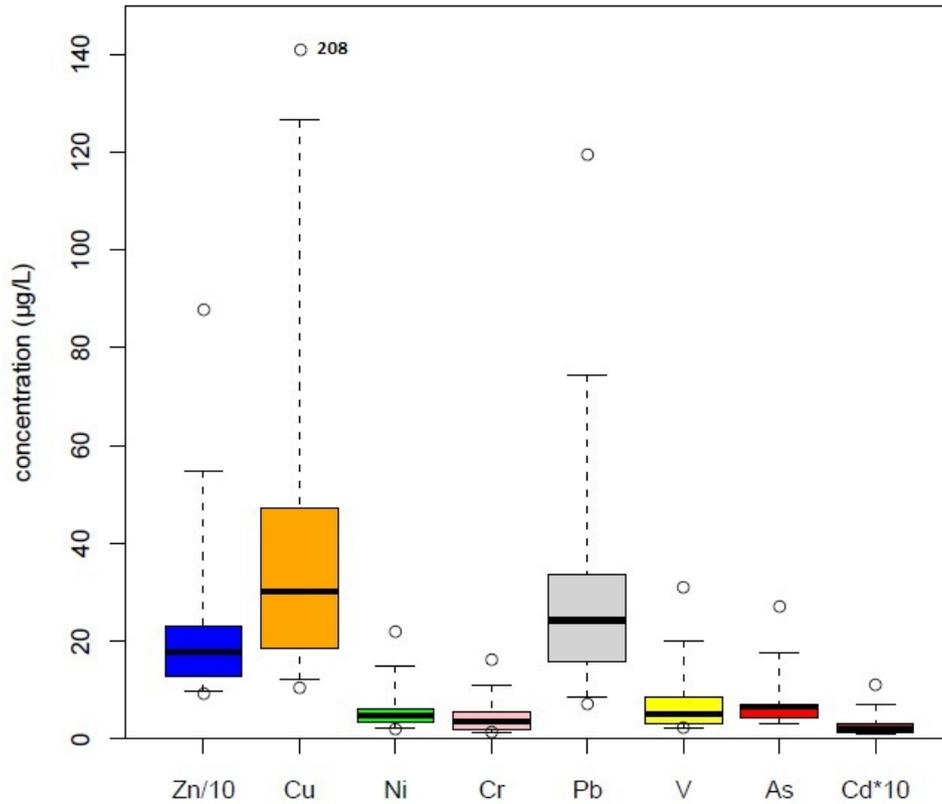


FIGURE 3.37: Concentrations en métaux à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

Tableau 3.23: Comparaisons des concentrations extrêmes mesurées dans les eaux pluviales à l'exutoire du Pin Sec avec les données de la littérature

	Cette étude	Nantes <sup>1</sup>	Paris <sup>2</sup>	Los Angeles <sup>3</sup>
Zn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	93,3 - 878,1	64 - 536	130 - 520	32 - 320
Cu ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	10,5 - 208,7	13 - 123	50 - 220	5,9 - 37
Ni ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2 - 22,15	2,2 - 32	—	2,1 - 8,5
Cr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1,3 - 16,2	2,1 - 14	—	2,1 - 20
Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	7,1 - 119,6	9,5 - 71	25 - 130	1,2 - 16
Cd ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,1 - 1,1	0,1 - 3,9	—	—

<sup>1</sup> (Lamprea, 2009)<sup>2</sup> (Zgheib, 2009)<sup>3</sup> (Sabin *et al.*, 2005)

Nous avons également essayer de comprendre la répartition des ETM dans les eaux pluviales par une analyse en composante principale.

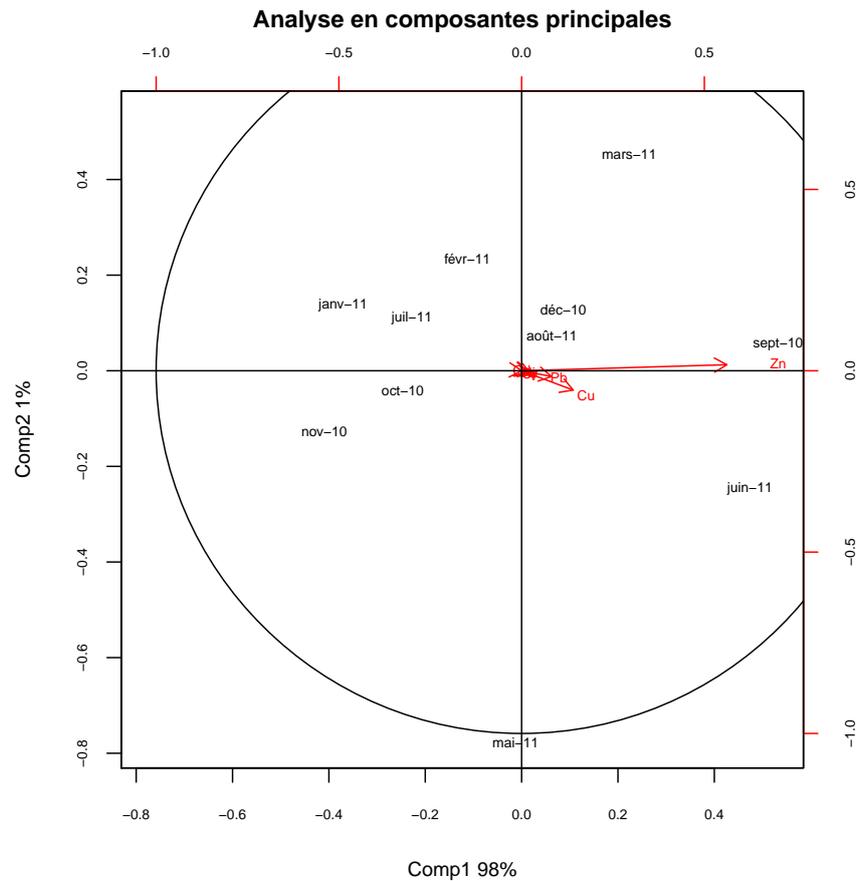


FIGURE 3.38: Analyse en composantes principales des éléments traces métalliques dans les eaux pluviales

Comme pour les retombées atmosphériques les facteurs pris en compte pour tracer l'ACP sont les teneurs en polluants en fonction des mois.

On note qu'il n'existe pas de saisonnalité dans la distribution des métaux à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales, puisque tous les mois sont regroupés. Une première ACP, reprenant tous les mois, a été réalisée montrant que le mois d'avril semble corrélé avec les teneurs en éléments traces métalliques, puisque ces derniers suivent le même axe où le mois d'avril est positionné. Cela confirme bien que ce mois reste exceptionnel du fait probablement des faibles volumes écoulés. De ce fait une autre ACP a été réalisée en retirant les données du mois d'avril (cf. figure 3.38).

Au vu de ces résultats, nous avons effectué d'autres analyses de corrélations en retirant les données du mois d'avril. Les corrélations avec les paramètres globaux ne montrent pas de tendance celles-ci ne sont donc pas présentées, en revanche le carbone organique total montre des corrélations positives avec les éléments traces métalliques. Ce résultat pourrait indiquer que le carbone est un vecteur de ces polluants.

Nous avons également étudié les relations entre les volumes écoulés à l'exutoire et les teneurs en métaux, mais aucune corrélation significative n'a été mise en évidence et les résultats ne sont pas présentés. Dans la littérature les corrélations avec les MES sont souvent étudiés (Zgheib, 2009; Lamprea, 2009; Becouze, 2010), cependant nous travaillons ici sur des échantillons moyens et le

taux de MES peut varier sur des durées mensuelles. L'ensemble des coefficients de corrélations obtenus est présenté dans le tableau 3.24. Les valeurs qui ont été comparées sont le carbone organique total (COT), la durée de temps de pluie (durée) la durée de temps sec (DTS), l'intensité maximale moyenne de pluie obtenues sur le mois (Imax moy), l'intensité maximale pluvieuse sur le mois (Imax max) et enfin la pluie totale (PT).

On remarque des corrélations positives avec les durées de temps sec et certains éléments comme le zinc (0,76), le nickel (0,7) et l'arsenic (0,72). En revanche concernant les autres paramètres il est difficile de définir des tendances ; cependant on peut observer que l'ensemble des ETM est corrélé négativement avec la pluie totale, celle-ci aurait un effet de dilution sur les teneurs à l'exutoire.

Tableau 3.24: Corrélations des ETM dans les eaux pluviales avec différents paramètres

	COT	durée	DTS	Imax moy	Imax max	PT
Zn	0,80	-0,49	0,76	-0,02	-0,04	-0,58
Cu	0,82	-0,56	0,56	0,11	-0,07	-0,60
Ni	0,75	-0,26	0,69	-0,09	-0,18	-0,44
Cr	0,76	-0,38	0,64	0,02	-0,11	-0,53
Pb	0,74	-0,48	0,54	0,34	0,32	-0,65
V	0,81	-0,46	0,59	0,10	-0,06	-0,59
As	0,85	-0,44	0,72	0,12	0,05	-0,60
Cd	0,68	-0,39	0,45	0,57	0,64	-0,64

#### 3.4.2.4 Concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le réseau d'eaux pluviales

Tableau 3.25: Comparatif des concentrations en HAP obtenues lors de notre suivi avec celles obtenues sur le Pin Sec par Lamprea (2009) et à Noisy le Grand par Zgheib (2009) (ng L<sup>-1</sup>)

	Cette étude				moyenne	Pin Sec <sup>1</sup>	Noisy le Grand <sup>2</sup>
	janvier-11	février-11	juillet-11	août-11			
Naphtalène	17,6	—	5,0	21,4	14,7	<10	131
Acénaphène	106,9	39,9	21,0	84,4	70,8	<2	23
Fluorène	18,8	89,8	9,9	24,2	17,6	<10	47
Fluoranthène	—	—	48,2	66,8	57,5	15	384
Pyrène	100,3	184,8	41,4	36,0	59,3	11	486
Benzo[a]anthracène	9,3	10,6	23,7	39,8	24,3	6	127
Chrysène	55,2	131,3	104,5	41,3	67,0	8	291
Benzo[b]fluoranthène	26,0	29,3	53,9	11,6	30,5	6	291
Benzo[k]fluoranthène	11,3	224	16,0	7,8	11,7	6	107
Benzo[a]pyrène	35,3	48,3	63,6	31,6	43,5	8	140
Benzo[g,i,h]pérylène	1044,9	105,2	233,3	15,1	431,1	8	238
Dibenzo[a,h]anthracène	—	32,7	—	22,5	22,5	<2	52
Phénanthrène	56,2	22,8	113,1	74,1	81,1	<10	339
Anthracène	1,8	<LD	3,4	—	2,6	—	43

<sup>1</sup> (Lamprea, 2009)

<sup>2</sup> (Zgheib, 2009)

Les teneurs en HAP obtenues dans le réseau d'eaux pluviales ont été analysées dans les fractions particulaire et dissoute. La somme des 2 fractions a été faite donnant les concentrations

totales présentées dans le tableau 3.25. La somme des 16 HAP est maximale en janvier (1483,6 ng L<sup>-1</sup>) puis minimale en août 2011 (755,2 ng L<sup>-1</sup>); ces valeurs retrouvent des niveaux plus élevés avec près de 913 ng L<sup>-1</sup> en juillet. Les mois de juillet et août sont les mois où le plus de HAP ont été détectés (13), en revanche au mois de janvier seulement 12 HAP sont présents.

Il est difficile de comparer tous les HAP mesurés avec les données de la littérature, en effet les auteurs présentent souvent directement les sommes des HAP mesurés. Nous avons cependant pu comparer nos résultats à l'étude de [Lamprea \(2009\)](#) sur le même bassin et celle de [Zgheib \(2009\)](#) sur le bassin de Noisy le Grand caractéristique d'un milieu urbain dense (cf. tableau 3.25).

Nos valeurs sont supérieures à celles de [Lamprea \(2009\)](#) obtenues pour 7 événements pluvieux avec une moyenne de 934 ng L<sup>-1</sup> contre 104 ng L<sup>-1</sup>. Bien que nous n'ayons que 4 mois de mesure, on peut remarquer que dans les eaux à l'exutoire les HAP sont aussi présents l'été que l'hiver. Cette constatation déjà faite par [Lamprea \(2009\)](#) s'explique par le fait qu'en milieu urbain la combustion des carburants, les fuites d'huile, l'abrasion de l'asphalte et des pneumatiques constituent des sources d'émissions permanentes et non négligeables de HAP. En revanche nos valeurs sont inférieures à celles observées sur le site de Noisy le Grand (2700 ng L<sup>-1</sup>).

Nos valeurs sont également supérieures à celles des campagnes INOGEV (cf. tableau 3.26) dont la somme des HAP est de 379 ng L<sup>-1</sup>, il est à noter que lors du suivi de [Lamprea \(2009\)](#) les valeurs extrêmes des sommes de HAP pouvaient aller jusqu'à 274 ng L<sup>-1</sup>.

Nous voyons que le benzo[g,h,i]pérylène est très important au mois de janvier (1045 ng L<sup>-1</sup>) ce qui paraît très important surtout lors d'un échantillonnage moyen. Il est étonnant de trouver des valeurs aussi importantes, lors de notre suivi; en effet les sources de HAP sur le Pin Sec (principalement le trafic automobile et en hiver le chauffage) n'ont pas évolué depuis les études de [Lamprea \(2009\)](#). Toutefois rappelons que la méthode d'extraction des HAP dans les eaux semblaient montrer des biais. Les mesures de HAP ne seront pas prises en compte dans l'établissement des bilans par la suite.

Tableau 3.26: Comparatif teneurs moyennes en HAP à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales au Pin Sec lors de notre étude, lors des campagnes INOGEV et lors de l'étude de [Lamprea \(2009\)](#)

	Cette étude	INOGEV	Pin Sec
Naphtalène	14,7	70,2	<10
Acénaphène	70,8	12,4	<2
Fluorène	17,6	11,8	10,0
Fluoranthène	57,5	40,0	15,0
Pyrène	59,3	35,2	11,0
Benzo[a]antracène	24,3	33,0	6,0
Chrysène	67,0	23,7	8,0
Benzo[b]fluoranthène	30,5	38,8	6,0
Benzo[k]fluoranthène	11,7	16,8	6,0
Benzo[a]pyrène	43,5	21,8	8,0
Benzo[g,i,h]pérylène	431,1	17,4	8,0
Dibenzo[a,h]antracène	22,5	5,5	<2
Phénanthrène	81,1	44,8	<10
Anthracène	2,6	7,5	—

### 3.4.2.5 Concentration en pesticides dans le réseau d'eaux pluviales

Les pesticides ont également été mesurés au cours de ce suivi de la qualité des eaux pluviales. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.27. Bien que les analyses aient été faites à la fois sur les fractions particulaire et dissoute de l'échantillon, les deux fractions sont ensuite additionnées afin d'obtenir la concentration totale. Nous ne présenterons que les concentrations totales, compte tenu de l'évolution de la répartition des phases dissoutes et particulaires à l'échelle mensuelle. Nous avons considéré qu'une substance était présente si elle l'était dans au moins une des deux fractions.

Tableau 3.27: Concentration en pesticides à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

	septembre-10	décembre-10	janvier-11	février-11	juillet-11	août-11
<b>Mecoprop-p</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Triclopyr</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>2,4-MCPA</b>		<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>benoxacor</b>	<LD	<LD	0,3	<LD	0,4	0,3
<b>lindane</b>	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD

Globalement les concentrations sont souvent inférieures aux limites de quantification voir même de détection pour certains pesticides. On retrouve, comme dans l'étude de [Lamprea \(2009\)](#), le Mecoprop qui est détecté en septembre et décembre 2010. Il est à rappeler que nous n'avons pas de données au mois d'octobre en raison d'une casse de l'échantillon lors du transport, ni en novembre puisqu'aucun pesticide n'a été détecté. Les pesticides détectés sont soit des herbicides (triclopyr, 2,4 MCPA), utilisés probablement par les particuliers pour le désherbage des surfaces, en effet les services municipaux n'utilisent plus de pesticide ([Le Barbu, 2012](#)), soit des insecticides (lindane).

Le benoxacor n'est pas à proprement parlé un herbicide, il n'est utilisé que comme phytoprotecteur de plantes (maïs par exemple) contre la phytotoxicité du s-metolachlor ou du metolachlor. Il n'est pas très étonnant de le voir tout au long de l'année étant donné que sa période de demie vie ( $DT_{50}$ ) dans les sols est de 50 jours, il est cependant étonnant de le retrouver en milieu urbain.

D'autres herbicides solubles en phase aqueuse (glyphosate, AMPA et glufosinate) ont été également détectés, les résultats sont présentés dans le tableau 3.28. Les concentrations de ces pesticides sur les 3 mois d'observation, choisis suite aux observations précédentes faites par [Lamprea \(2009\)](#), restent faibles et souvent en dessous des limites de quantification. Le seul pesticide qui a été détecté est le glufosinate avec une concentration maximale en juin ( $5,93 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Il est intéressant de noter que les concentrations en glyphosate et AMPA ont largement diminué par rapport aux données de [Lamprea \(2009\)](#) où le glyphosate atteignait des teneurs jusqu'à  $73 \mu\text{g L}^{-1}$  en temps de pluie et l'AMPA près de  $1,45 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Tableau 3.28: Concentrations en glyphosate, AMPA et glufosinate à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

	mars-11	mai-11	juin-11
glyphosate	<LD	<LD	<LD
AMPA	<LD	<LD	<LD
glufosinate	<LD	2,7	5,9

Les faibles teneurs en pesticides montrent bien la tendance à la diminution de l'usage des pesticides sur le bassin versant du Pin Sec déjà observée par Lamprea (2009) et confirmée par Le Barbu (2012). Vu les faibles teneurs et étant donné qu'un seul pesticide a été détecté, nous avons décidé par la suite de ne pas calculer les flux de pesticides à l'exutoire.

### 3.4.3 Les flux de substances polluantes par surface active à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

Par la suite, nous ferons l'hypothèse que nos échantillons sont représentatifs de l'événement pluvieux ; cependant il est possible que nos flux soient surestimés étant donné que dans certains cas la fin de l'événement n'a pas été collectée.

#### 3.4.3.1 Les flux mensuels d'ETM à l'exutoire

Les flux d'ETM estimés sont présentés dans le tableau 3.29. L'ordre d'abondance relative des ETM est par ordre décroissant le suivant : Zn ( $6618 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ )  $\gg$  Cu ( $1067 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ ) > Pb ( $829 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ ) > As ( $220 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ ) > V ( $196 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ ) > Ni ( $188 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ ) > Cr ( $131 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ ) > Cd ( $8 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$ ).

Tableau 3.29: Flux d'ETM par surface active à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales en  $\mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$

	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	V	As	Cd
sept-10	6 704	1 338	193	158	905	253	177	10
oct-10	8 665	1 330	279	131	1 098	219	208	10
nov-10	11 657	1 677	277	167	1 239	266	375	12
déc-10	16 884	2 755	442	437	2 374	573	604	18
janv-11	7 061	724	378	122	486	159	319	8
févr-11	5 838	816	123	99	590	144	166	4
mars-11	2 954	464	60	48	302	66	85	2
avr-11	960	228	24	18	131	34	29	1
mai-11	1 504	401	46	46	234	73	61	2
juin-11	7 246	1 617	251	190	916	298	276	8
juil-11	3 649	463	56	42	529	82	110	6
août-11	6 299	992	126	119	1 139	179	233	13

Les valeurs des flux montrent que le zinc, le cuivre et le plomb sont les trois éléments les plus abondants à l'exutoire, leur évolution sur notre année de suivi est présentée sur la figure 3.39. Les valeurs des flux sont très fortes au mois de décembre 2010 en raison des forts volumes écoulés :  $16 884 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$  pour le zinc,  $2 755 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$  pour le cuivre et  $2 374 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$  pour le plomb.

Les valeurs minimales sont observées lors des mois les plus secs, en particulier en avril 2011 où le volume écoulé n'est que de  $125 \text{ m}^3$ . Les flux sont alors de  $960 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$  pour le zinc,  $228 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$  pour le cuivre et  $131 \mu\text{g m}^2 \text{mois}^{-1}$  pour le plomb.

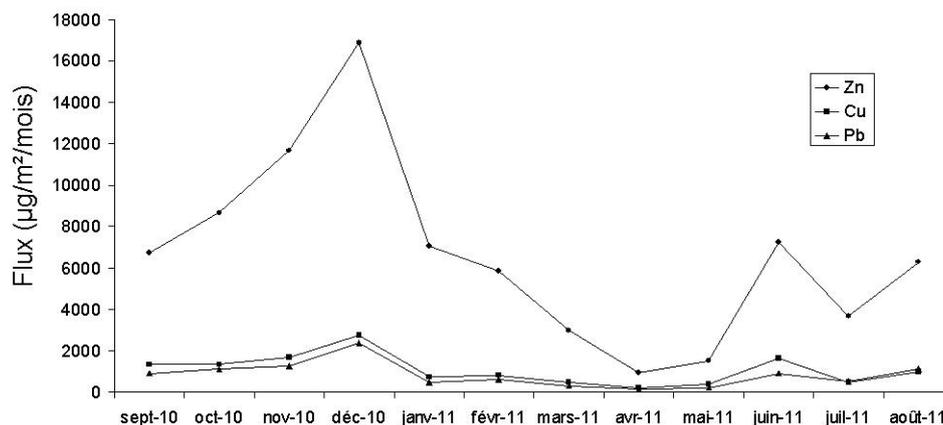


FIGURE 3.39: Évolution mensuelle des flux de zinc, cuivre et plomb à l'exutoire du Pin Sec

Le tableau 3.30 montre que pour le cuivre et le plomb nos flux sont légèrement supérieurs à ceux rapportés dans les études antérieures (Lamprea, 2009) menées sur le Pin Sec. En revanche le flux de zinc est 2 fois plus fort que celui obtenu par Lamprea (2009). Comparées au site de Noisy le grand nos données restent dans les mêmes ordres de grandeur avec cependant un flux très largement inférieur concernant le zinc. A titre d'information les valeurs obtenues par Zgheib (2009) nous permettent d'avoir les ordres de grandeur médians à l'échelle d'un événement pluvieux et montrent la prédominance du zinc par rapport au cuivre et au plomb.

Tableau 3.30: Comparaison des flux d'ETM annuels ( $\text{mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$ ) obtenus à ceux de la littérature. Les données de Sucy en Brie sont exprimées en ( $\text{mg m}^{-2}$ )

	Cette étude	Noisy le grand <sup>1</sup>	Pin Sec <sup>2</sup>	Sucy en Brie <sup>3</sup>
Zinc	79	240 - 430	40	2
Plomb	10	6 - 11	6	0,34
Cuivre	13	7,6 - 13	8	0,2

<sup>1</sup>(Bressy, 2010)

<sup>2</sup>(Lamprea, 2009)

<sup>3</sup> Valeur médiane sur 5 événements pluvieux : (Zgheib, 2009)

### 3.4.3.2 Les flux mensuels de HAP à l'exutoire

Les flux mensuels de HAP ont été déterminés à partir des concentrations mesurées dans les échantillons prélevés à l'exutoire dans les fractions particulaire et dissoute calculées dans le paragraphe 3.4.2.4. Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure 3.40 et montrent des flux maximums en janvier 2011 ( $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ). Il est à noter que le flux de Benzo[g,h,i]pérylène est très important ( $72 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ) en janvier tandis qu'il est beaucoup plus faible les autres mois. Les flux de HAP mesurés les autres mois sont beaucoup plus faibles avec août ( $25 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ) qui est le plus faible.

En ce qui concerne l'ordre d'abondance relative moyenne des HAP entre eux le Benzo[g,h,i]pérylène (issus de combustion de combustibles fossiles) reste le composé le plus abondant suivi du Benzo[e]pyrène ( $5 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ), de l'acénaphthène ( $4 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ), du chrysène ( $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ), du pyrène ( $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ) et du phénanthrène ( $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ ), les autres sont en moyenne dans les mêmes ordres de grandeur, entre 1 et  $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{mois}^{-1}$ .

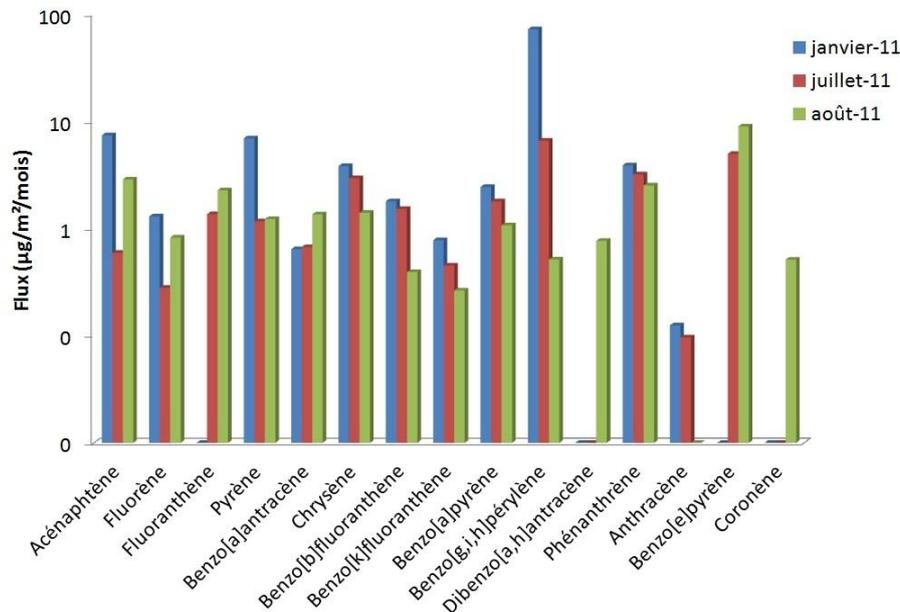


FIGURE 3.40: Flux mensuels de HAP à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec

### 3.4.4 Conclusion sur les polluants à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales

Les événements pluvieux à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec ont été suivis sur l'ensemble de l'année hydrologique de septembre 2010 à août 2011 montrant des volumes écoulés extrêmement variables d'un mois à l'autre, et des hauteurs d'eau ruisselée fortes sur les périodes hivernales et faibles au printemps.

L'ensemble des événements a pu être collecté et sur les moyens mensuels constitués, des analyses des paramètres globaux ont été menées mettant en évidence des eaux particulièrement chargées au mois d'avril.

Les concentrations en éléments traces métalliques sont constantes au cours de l'année avec cependant toujours un mois d'avril fortement chargé. Le zinc, le cuivre et le plomb sont les éléments les plus abondants. Les corrélations avec certains paramètres ont montré des affinités avec le carbone total et des corrélations positives avec les durées de temps sec, mais également des corrélations négatives avec la pluie totale.

Concernant les micropolluants organiques, les HAP individuellement restent dans des teneurs inférieures au  $\mu\text{g L}^{-1}$  mais largement plus élevées que sur les données antérieures sur le bassin versant du Pin Sec et inférieures à des données obtenues sur un bassin versant de la région parisienne. Les teneurs en pesticides sont faibles sur l'ensemble de suivi, à noter cependant la présence de benoxacor et de glufosinate, mais une tendance à la diminution des teneurs est observée.

Les flux de métaux sont variables au cours de l'année et présentent des pics aux mois de décembre 2010 et juin 2011. Les flux sont faibles au printemps en raison d'un mois d'avril exceptionnellement sec. Les flux annuels de zinc sont supérieurs à ceux déterminés lors des études précédentes.

Les flux de HAP (notamment de benzo[ghi]pérylène) sont plus importants en janvier.

### 3.5 Conclusion du chapitre 3

Ce chapitre a permis en premier lieu de valider l'utilisation du  $^7\text{Be}$  comme traceur des aérosols et des polluants associés. La majorité des polluants ont présenté des spectres granulométriques similaires à ceux du  $^7\text{Be}$ . Ce qui permet d'affirmer que les polluants auront les mêmes vitesses de dépôts que celles du  $^7\text{Be}$ . En revanche pour les composés présentant des granulométries bimodales avec un "mode grossier", nous avons fait l'hypothèse que intégrés sur des périodes mensuelles, ces particules plus soumises aux phénomènes de sédimentation, auront des temps de résidence dans l'atmosphère relativement courts et ne seront pas quantifiées dans les  $\text{PM}_{10}$ . Nous avons donc considéré pour ces composés que les vitesses de dépôts seront les mêmes que celles du  $^7\text{Be}$ . La collaboration avec l'IRSN a permis d'évaluer ces vitesses sur différentes surfaces montrant des grandes hétérogénéités entre elles. La comparaison des paramètres météorologiques entre le site expérimental de mesure de vitesse de dépôt et le bassin versant du Pin Sec a permis de valider la méthode de mesure du dépôt sec sur ce bassin.

Un suivi de la qualité globale de l'air sur le bassin versant du Pin Sec a été décrit montrant une faible pollution. Sur notre période de suivi un événement majeur de  $\text{PM}_{10}$  au printemps 2011 est à noter. Les polluants (ETM, HAP et pesticides) ont été suivis dans les retombées atmosphériques sèches pendant un an. Les métaux ont presque toujours été détectés avec une abondance forte du zinc et du cuivre, mais dans des concentrations basses et en dessous des valeurs réglementaires. Les teneurs en métaux sont variables tout au long de l'année et semblent dépendre de quelques paramètres météorologiques comme l'humidité relative et la température. Un comparatif des concentrations en métaux dans les  $\text{PM}_{10}$  durant les semaines sèches et humides n'a pas permis de montrer clairement de diminution due à la pluie. Cependant les faibles concentrations ne permettent pas d'établir des corrélations significatives.

Les HAP sont majoritairement détectés pendant les périodes hivernales là où les conditions climatiques favorisent l'accumulation des ces polluants.

Les pesticides n'ont jamais été détectés, sans doute en raison de la réduction de leurs utilisations et des conditions printanières très favorables à une dégradation forte dans l'atmosphère.

Les flux de dépôts secs montrent des grandes variabilités entre les surfaces, avec des flux beaucoup plus importants sur l'herbe suivi par ordre décroissant du bitume, des toitures en zinc, ardoise et des tuiles. Les flux sont moins importants sur les surfaces verticales (Enduit de façade et verre). Les flux fortement variables d'un mois à l'autre s'expliquent majoritairement par des variations des teneurs dans l'atmosphère, les vitesses de dépôt étant peu variables. La comparaison avec les résultats de la littérature montrent que nos valeurs sont inférieures. L'estimation par les méthodes traditionnelles semblent bien surestimer les flux de dépôt sec.

Le suivi des métaux dans les retombées humides sont faibles avec une abondance relative des métaux différente de celle observée dans les retombées atmosphériques sèches, à savoir :  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} \simeq \text{Pb} > \text{V} > \text{As} > \text{Cd}$ . Les concentrations dans les retombées humides varient de manière moins importante que dans les retombées sèches, ce qui montre que les sources de métaux sur ce bassin sont constantes tout au long de l'année.

Les teneurs en HAP sont plus variables avec des teneurs fortes. La comparaison avec les campagnes INOGEV sur des périodes similaires montre que nos valeurs sont beaucoup plus élevées, cela est probablement dû à la méthode d'extraction des HAP qui n'est pas assez robuste.

Les flux de métaux dans les retombées humides sont variables tout au long de l'année avec des valeurs très faibles au printemps 2011, donnant des flux annuels dans les mêmes ordres de grandeur que ceux d'autres bassins versants urbains.

Les concentrations en ETM dans les eaux pluviales sont constantes au fur et à mesure de l'année, montrant des affinités fortes des ETM avec les teneurs en carbone organique total. Des pesticides ont été détectés mais à des concentrations faibles confirmant la diminution de leur utilisation sur ce bassin versant.

Les teneurs en HAP élevées par rapport aux campagnes INOGEV sont également, comme dans les retombées humides, à prendre avec précaution étant donné la méthode d'extraction.

Les flux de métaux ont montré une grande variabilité annuelle en raison des volumes écoulés variables tout au long de l'année.

L'ensemble de ces résultats va nous permettre par la suite d'estimer des bilans de polluants uniquement sur les métaux étant donné que les teneurs des HAP semblent biaisées et que les pesticides n'ont été détectés qu'à l'exutoire.



## Chapitre 4

# Origine des polluants et contribution des retombées atmosphériques à la pollution à l'exutoire du bassin versant

Dans le chapitre précédent nous avons exposé les résultats d'un suivi annuel des polluants dans l'atmosphère et à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec. Les concentrations et les flux mensuels ont été fortement variables et faibles notamment pour le chrome, le nickel, le cadmium, l'arsenic, les pesticides et les HAP. Les faibles concentrations s'expliquent par le caractère principalement résidentiel et peu dense de ce bassin versant, avec une densité de trafic faible ([Lamprea, 2009](#)). Le zinc, le cuivre et le plomb sont les ETM les plus abondants.

Le chapitre 4 présente une synthèse sur la distribution des flux de dépôts atmosphériques sec et humide. Les bilans de masse des polluants dans ce chapitre ne concerneront que les métaux, les pesticides n'ayant été détectés qu'à l'exutoire et les teneurs des HAP dans l'eau, présentées dans le chapitre 3, ne permettant pas de réaliser des bilans corrects. La connaissance de la nature des surfaces du bassin versant du Pin Sec va nous permettre d'estimer de manière plus précise la contribution du dépôt sec à la pollution à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales.

Enfin une étude sur les sources des polluants étudiés sera menée en utilisant différentes techniques comme les ratios entre polluants, les facteurs d'enrichissement et les observations au microscope électronique à balayage.

### 4.1 Bilan de pollution

#### 4.1.1 Comparaison des flux atmosphériques sec et humide de métaux

En se basant sur les flux atmosphériques de dépôts sec et humide obtenus dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés ici à la répartition de chacun de ces modes de dépôt et en partant de l'hypothèse que le dépôt total est égal à la somme des dépôts humide et sec nous avons observé quelle était l'évolution mensuelle de la contribution du dépôt sec au dépôt atmosphérique total.

La contribution mensuelle de chaque mode de dépôt est présentée sur la figure 4.1.

- Au mois de septembre 2010 (cf. figure 4.1a) la contribution du dépôt sec, tous éléments confondus, est d'environ 46%. Il est à noter que certains éléments ayant des teneurs très faibles n'ont pas pu être quantifiés dans les retombées humides (V, As, Cd) ce qui engendre une contribution à 100% des retombées sèches. Pour les autres éléments, la contribution sèche est de (Cu : 42% ; Pb : 70 % ; Cr : 29% ; Zn : 22%).
- Au mois d'octobre 2010 (cf. figure 4.1b) les retombées humides ont été beaucoup plus importantes puisqu'en moyenne pour l'ensemble des éléments, elles ont contribué à 87% aux retombées totales. Cependant 3, éléments se sont retrouvés majoritairement dans la fraction sèche du dépôt, c'est le cas de l'arsenic et du cadmium (100%) et du plomb (34%). Pour les autres, la contribution sèche est bien moindre (Zn : 7% ; Cu : 17% ; Ni : 3% ; Cr : 3% ; V : 14%).
- Au mois de décembre 2010 (cf. figure 4.1d) la contribution du dépôt sec est plus importante (22 %), les éléments les plus présents dans le dépôt sec sont le plomb (50 %) le cadmium et l'arsenic (40 %), le vanadium (26 %) et le chrome (23 %). En revanche, comme pour le mois précédent les éléments tels que le zinc , le nickel et le cuivre ne contribuent qu'à 9, 9, et 15 % respectivement au dépôt total.
- La contribution du flux de dépôt sec au dépôt total au mois de janvier (cf. figure 4.1e) reste du même ordre de grandeur, soit 19 %. On retrouve les éléments tels que le cadmium et l'arsenic présents uniquement dans le dépôt sec, pour le plomb la fraction sèche contribue à hauteur de 100 % au dépôt total. Contrairement au mois de décembre, le flux sec de cuivre contribue de manière plus significative (26 %), le zinc et le vanadium gardent la même tendance que précédemment et enfin le chrome se répartit entre les deux modes de dépôt (18 %).
- Au mois de février 2011 (cf. figure 4.1f) la contribution du flux sec au dépôt total est moindre qu'en décembre et février (15%) tout en restant du même ordre de grandeur. Globalement pour l'ensemble des ETM la contribution du dépôt sec est la même, cependant le cuivre contribue beaucoup moins qu'en janvier (13 %). La même tendance est observée au mois de mars 2011 (cf. figure 4.1g).
- Le mois d'avril est quant à lui beaucoup plus sec avec un cumul de pluie de seulement 3 mm, en effet si l'on considère tous les ETM la contribution du dépôt sec au dépôt total atmosphérique est de 63 %. Individuellement, les composés présentent des pourcentages dans la fraction sèche allant de 47 % pour le zinc jusqu'à 100 % pour l'arsenic et le cadmium, avec le cuivre (57 %), le nickel (53 %), le chrome (74 %), le plomb (75 %) et enfin le vanadium (70 %).
- La tendance du printemps 2011 à une forte contribution du dépôt sec se confirme en mai 2011 (cf. figure 4.1i) mais reste beaucoup plus faible qu'au mois d'avril 2011 avec 45 % du dépôt total. À partir de ce mois, le chrome n'a été détecté que dans les dépôts humides ce qui implique une contribution sèche de 0 % au dépôt total. En revanche pour le reste des ETM les flux de dépôt sec contribuent majoritairement au dépôt total : Ni 28 %, Zn 29 %, V 63 %, Cu 69 %, Pb 79 %, Cd et As 100 %.
- Le dépôt sec est beaucoup plus faible au mois de juin (cf. figure 4.1j) puisqu'il ne représente que 15 % du dépôt total pour l'ensemble des éléments. L'apport des flux secs de zinc retrouve des valeurs d'avant le printemps exceptionnellement sec (6 %) et il en va de même pour les autres éléments (Cu : 19 % ; Ni : 13 % ; Pb : 26 % ; V : 28 % ; As : 24 % ; Cd : 100 %). On retrouve au mois de juillet les mêmes contributions mis à part pour l'arsenic qui contribue à 100 % au dépôt total (cf. figure 4.1k).
- Au mois d'août 2011 les flux de dépôt sec des ETM contribuent dans l'ensemble à hauteur

de 25 % au dépôt total atmosphérique. Les contributions des flux de dépôt sec sont légèrement plus élevées que le mois précédent (Cu : 34 % ; Ni : 22 % ; Pb 46 % ; V : 42%), sauf pour le zinc qui reste du même ordre de grandeur (7 %). Quant à l'arsenic et au cadmium, ils sont uniquement présents dans le dépôt sec, ces derniers n'ayant pas été détectés dans les précipitations.

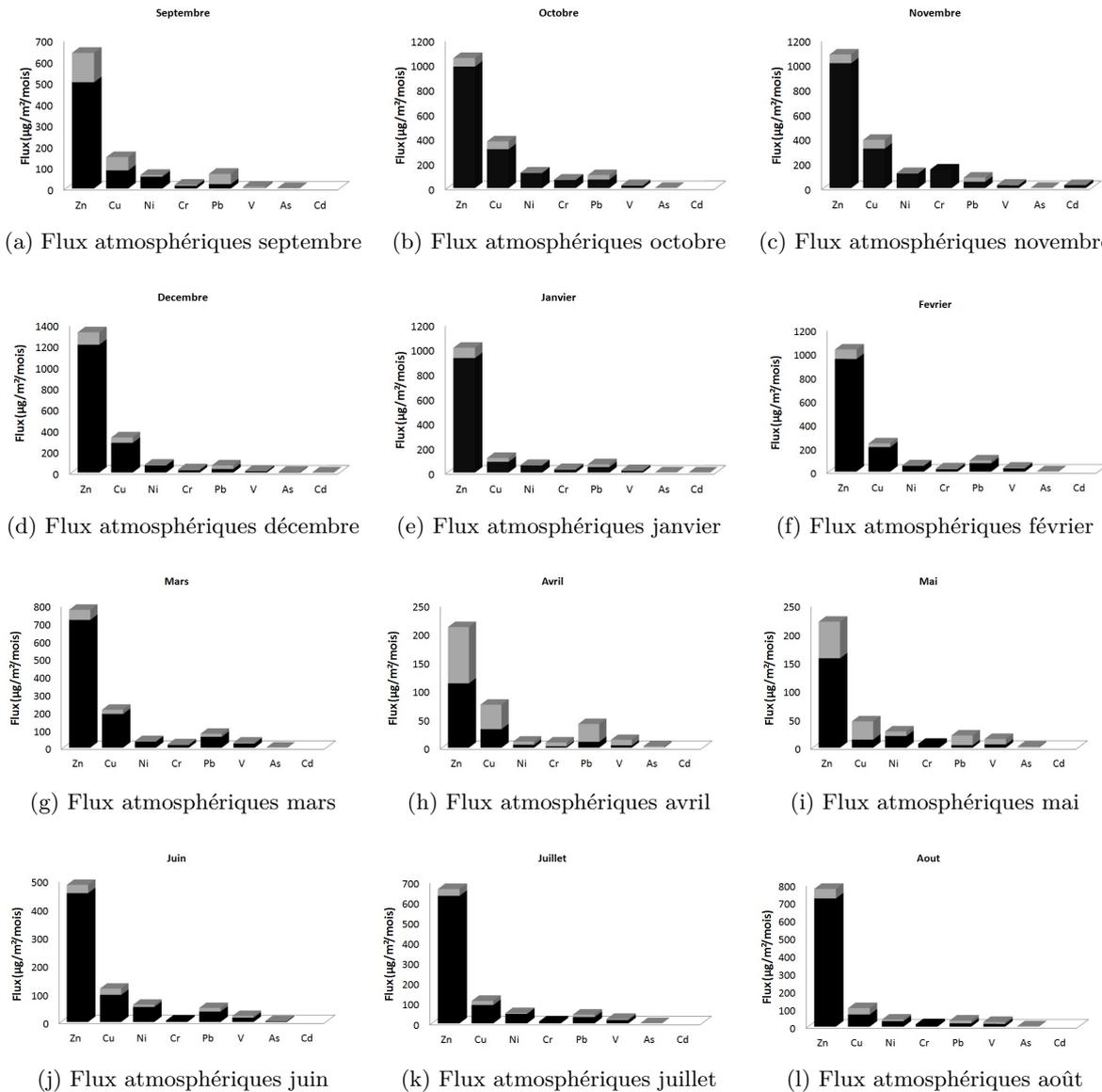


FIGURE 4.1: Comparaison des flux mensuels sec et humide : en gris le dépôt sec ; en noir le dépôt humide

La répartition des flux secs et humides a beaucoup varié tout au long de l'année avec un maximum pour la fraction sèche aux mois d'avril et mai. Nous voyons que pour certains mois, quelques éléments (V, As, Cd, Cr) sont présents soit uniquement dans la fraction sèche soit dans la fraction humide. Cela s'explique par les faibles concentrations de ces éléments, nous avons donc par la suite observé l'évolution mensuelle de la répartition des ETM qui étaient présents à des teneurs plus élevées à la fois dans les dépôts humides et sec, à savoir le zinc, le cuivre, le nickel et le plomb (cf. figure 4.2).

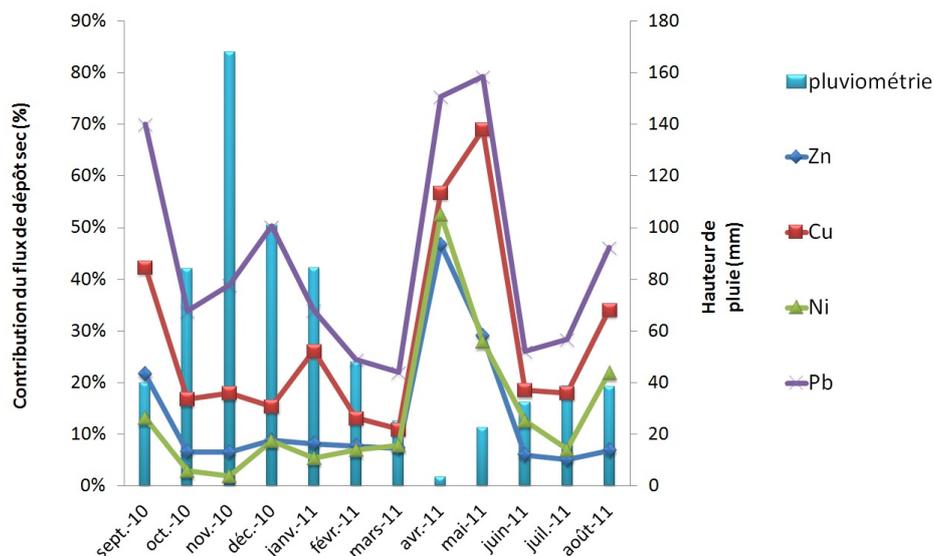


FIGURE 4.2: Évolution mensuelle de la contribution moyenne du dépôt sec au dépôt total de 4 ETM (Zn, Cu, Ni, Pb)

La figure 4.2 nous montre bien qu'à la fin de l'année 2010, la pluviométrie n'influence pas de manière significative la contribution du dépôt sec des ETM au dépôt total, en effet malgré une pluviométrie importante au mois de novembre (168 mm), la contribution du dépôt sec reste du même ordre de grandeur (37 %) qu'au mois d'octobre où la pluviométrie était moindre (84 mm). En revanche, au printemps 2011 la part du dépôt sec au dépôt total est beaucoup plus importante, respectivement 84 et 77 % pour les mois d'avril et mai.

Les données de la littérature concernant la part de dépôt sec atmosphérique (cf. tableau 4.1), montrent que celle ci varie fortement d'une étude à l'autre. Cette variation intersite s'explique par la nature des sources, les conditions météorologiques et les caractéristiques physiques des composés piégés sur les particules (Galloway *et al.*, 1982) dans Azimi *et al.* (2005), mais également par le type d'instrumentation mis en place pour la mesure du dépôt sec, puisqu'en général la mesure du dépôt humide est généralement la même.

Tableau 4.1: Part de dépôt sec atmosphérique des ETM comparée à la littérature

	Cette étude	Paris <sup>1</sup>	Los Angeles <sup>2</sup>	Créteil <sup>3</sup>
Zn	10%	79%	90%	76%
Cu	21%	78,5%	94%	81%
Ni	9%	—	97%	74%
Cr	9%	—	96%	78%
Pb	40%	81%	99%	79%

<sup>1</sup>(Garnaud *et al.*, 2001)

<sup>2</sup>(Sabin *et al.*, 2005)

<sup>3</sup>(Azimi *et al.*, 2005)

En effet, dans l'étude de Garnaud *et al.* (2001) le dépôt sec est récupéré dans un film d'eau Milli-Q, Sabin *et al.* (2005) quant à eux utilisent des coupelles en PVC avec un film graisseux pour mesurer le flux de dépôt sec, et enfin Azimi *et al.* (2005) calculent le dépôt sec en effectuant

une différence entre le dépôt total et le dépôt humide atmosphérique. Le type de mesure comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 pour la mesure du dépôt sec est très important, puisque le dépôt sec dépendra fortement de la nature des surfaces. Dans les autres études, un seul type de surface de dépôt est donc considéré ce qui peut induire une surestimation du dépôt sec.

#### 4.1.2 Bilan de masse des métaux sur le bassin versant du Pin Sec

Les flux de métaux ont été mesurés dans l'atmosphère et à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec ; pour notre étude afin d'évaluer l'apport de l'atmosphère par rapport à l'exutoire nous avons réalisé un bilan de masse des polluants.

Les masses de polluants apportés par le dépôt sec atmosphérique sont obtenues par l'équation suivante :

$$M_{Rs} = F_{surf} * Surf \quad (4.1)$$

Avec  $M_{Rs}$  la masse de polluants déposée par dépôt sec sur chaque surface considérée,  $F_{surf}$  le flux surfacique de dépôt sec, et enfin  $Surf$  les surfaces estimées sur le bassin versant du Pin Sec (cf. chapitre 2).

Les masses de micropolluants déposées par voie humide sont calculées via l'équation (4.2) vue dans le chapitre 2 que nous rappellerons ici :

$$F_{Rh} = \frac{M_{RH}}{S_a} \quad (4.2)$$

$F_{Rh}$  étant le flux de retombée humide par micropolluants calculé dans le chapitre précédent et  $S_a$  la surface active du bassin versant c'est à dire celle qui contribuera au ruissellement jusqu'à l'exutoire.

Enfin les masses de polluants transportées à l'exutoire du bassin versant ( $M_{Ex}$  sont calculées pour rappel par l'équation (4.3) suivante, vue également dans le chapitre 2 :

$$F_{exut} = \frac{M_{Ex}}{S_a} \quad (4.3)$$

Avec ici  $F_{exut}$  le flux de polluants mesuré à l'exutoire du bassin versant.

Dans notre étude, pour effectuer le bilan de pollution sur le bassin versant du Pin Sec, vu l'instrumentation que nous avons mise en place il n'est possible de suivre les polluants qu'à travers le réseau d'eaux pluviales. En effet nous faisons l'hypothèse que l'ensemble des surfaces imperméables du bassin versant est connecté au réseau d'eaux pluviales, cependant dans notre méthode de calcul du dépôt sec atmosphérique nous avons considéré différentes surfaces urbaines y compris l'herbe qui représente jusqu'à 51 % de la surface totale du Pin Sec. Or l'herbe n'est pas une surface imperméable ; en effet les eaux qui s'écouleront sur l'herbe auront tendance à s'infiltrer dans le sol et s'écouler dans les nappes souterraines, ou alors les polluants pourront rester en surface et être remis en suspension dans l'atmosphère par des processus d'érosion éolienne ou mécanique. Un autre scénario est envisageable si le sol est saturé en eau ; celui ci peut empêcher l'infiltration et ainsi favoriser l'écoulement de surface qui peut ensuite rejoindre les réseaux d'assainissement. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.4.1 du chapitre 3, en termes d'écoulement le bassin versant a montré une grande variabilité au cours de notre suivi, mais aucune période de saturation du sol n'a été observée lors de notre suivi.

De ce fait, il est très difficile de déterminer le rôle joué par l'herbe, trop d'incertitudes en résulteraient, c'est pourquoi dans la suite de nos bilans nous avons décidé de ne pas prendre en compte les masses déposées par voie sèche sur l'herbe. Un parallèle peut être fait avec les bassins d'infiltration des eaux pluviales. En effet lorsque ces bassins sont alimentés par des fossés enherbés, les concentrations en métaux dans les eaux et les sédiments sont faibles. Des teneurs élevées en micropolluants sont au contraire observées au niveau des fossés.

Une autre incertitude subsiste pour les autres surfaces (en particulier pour le bitume et les enduits de façade), en effet une partie des polluants déposés peut ne pas être lessivée due à des phénomènes d'incrustation, ce qui augmente la surestimation. Les données de la littérature sur ce sujet étant inexistantes, nous ferons dans notre étude l'hypothèse que l'ensemble de ce qui est déposé sera lessivé.

#### 4.1.2.1 Masse de métaux apportée par le dépôt sec atmosphérique

Pour rappel, afin de réaliser le calcul de masse déposée par dépôt sec atmosphérique, nous avons tenu compte, en plus des surfaces horizontales déjà estimées par Lamprea (2009), de l'ensemble des surfaces verticales sur le bassin en considérant que celle-ci n'étaient composées que de verre et d'enduit de façade. Lorsque nous sommions l'ensemble de ces surfaces, nous obtenons les valeurs présentées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2: Ensemble des surfaces du bassin versant du Pin Sec prises en compte pour le calcul des masses apportées par le dépôt sec

Nature des surfaces présentes sur le Pin Sec	Surfaces en m <sup>2</sup>
Bitume	97 700
Verre	16 500
Enduit	86 454
Zinc	1 000
Ardoise	12 600
Tuile	21 000
Total des surfaces	235 254

Nous avons donc multiplié ces surfaces par les flux surfaciques de dépôt sec des métaux obtenus (cf. paragraphe 3.2.5.1) dans le chapitre 3. Les masses de métaux déposées, toutes surfaces confondues, sont présentées sur la figure 4.3. Sur cette figure nous n'avons fait apparaître que les 3 métaux les plus abondants en termes de masse et présents à chaque fois tout au long de l'année.

En moyenne, le Zn est toujours l'élément le plus abondant avec en moyenne 10 g déposés par dépôt sec atmosphérique et un maximum au mois de janvier 2011 de 14 g.

Le cuivre est le second métal le plus abondant tout au long de cette période de suivi, avec une moyenne de 5 g et un maximum de 9 g au mois de novembre 2010. La masse déposée décroît ensuite jusqu'à la fin du suivi malgré le pic en avril 2011 (6 g) et atteint un minimum (3 g) au mois de juillet 2011 pour remonter ensuite légèrement au mois d'août 2011 (4 g).

On observe la même tendance pour le plomb avec une masse moyenne déposée de 3 g, plus importante au début de notre suivi avec 5 g déposés au mois de septembre 2010 puis un minimum en fin de période de suivi avec environ 2 g.

En ce qui concerne les éléments que nous n'avons pas présentés sur la figure 4.3 (V, Ni, As, Cd, Cr) les masses déposées sont inférieures au gramme, étant donnés les faibles flux de dépôt sec que nous avons déjà estimés pour ces éléments.

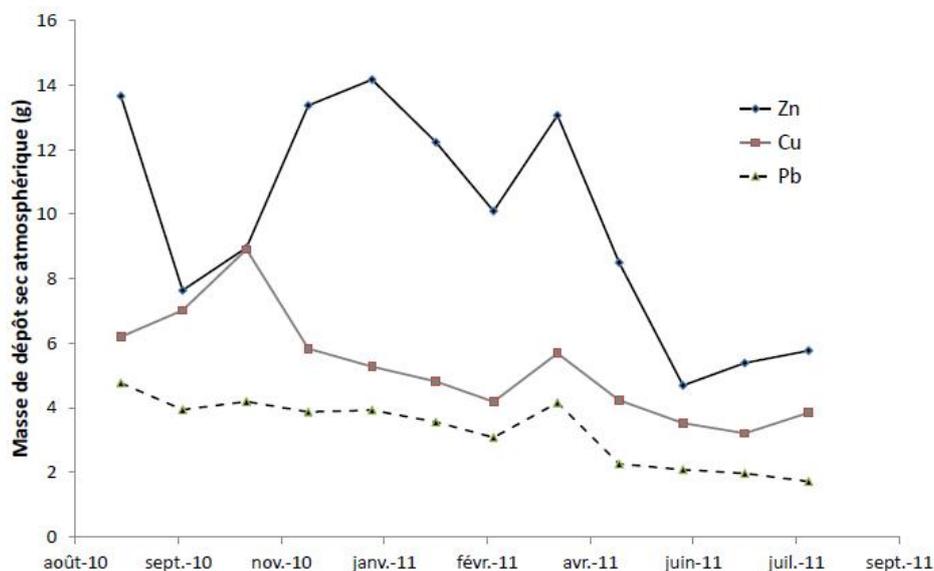


FIGURE 4.3: Évolution mensuelle de la masse de dépôt sec de 3 ETM (Zn, Cu, Pb)

Cette variation annuelle des masses des dépôts secs plus importante sur la fin de l'année 2010 peut s'expliquer par des phénomènes météorologiques. Les températures plus faibles en hiver limitent la dispersion des polluants qui restent plus concentrés ce qui augmente le dépôt sec. Au cours des périodes estivales, les masses déposées sont plus faibles; des processus de thermophorèse pourraient limiter le dépôt sur certaines parois. Cependant, nous avons vu que lors de notre suivi, les vitesses de dépôts variaient peu. Il est donc difficile de comprendre ce qui gouverne les variations mensuelles de dépôt sec, seul les variations de concentration dans les  $PM_{10}$  permettent de proposer une explication. L'ensemble des masses de métaux déposées par voie sèche est présenté dans l'annexe G.

#### 4.1.2.2 Masse de métaux apportée par dépôt atmosphérique humide

Les masses de métaux précipitées par dépôt humide sont présentées sur la figure 4.4, les 4 ETM les plus abondants y sont présentés, et montrent globalement des masses de polluants apportées par dépôt humide plus importantes que par dépôt sec. Le zinc y est encore le plus abondant (en moyenne 80 g par mois) avec un maximum au mois de décembre 2010, les masses apportées sont minimales au mois d'avril (13 g) puis augmentent pour atteindre 83 g au mois d'août 2011, ce qui est supérieur à la masse observée au mois de septembre 2010 (58 g) au début de notre suivi.

Le cuivre est le second ETM en termes d'abondance massique, avec une moyenne mensuelle de 17 g. Les masses sont extrêmement fluctuantes d'un mois à l'autre, les maximums sont observés à la fin de l'année 2010 avec près de 37 g déposés au mois de novembre 2010, les valeurs diminuent ensuite pour retrouver un niveau de fin de suivi comparable à celui du début (10 g).

Les masses de plomb mensuelles varient de 1 à 4 g. La tendance semble être la même que pour les autres éléments avec des masses déposées plus fortes fin 2010 et un minimum au mois d'avril

(1 g) dû aux faibles précipitations.

Les masses de nickel apportées par dépôt humide sont beaucoup plus importantes que celles apportées par voie sèche ; en effet, en moyenne mensuelle, le dépôt humide amène près de 6 g contre 0,7 g par dépôt sec.

Pour les autres éléments, les masses apportées par dépôt humide sont faibles ; il est à noter cependant que le chrome présente un maximum de 17 g au mois de novembre 2010, ce qui est supérieur aux masses de plomb (6 g) et de nickel (14 g).

De même que pour le dépôt sec, ces variations temporelles de masses ne sont pas faciles à interpréter. Nous avons vu que dans le paragraphe 3.3.3.2 du chapitre 3 que la pluie n'expliquait pas de façon significative la diminution des ETM dans les PM10.

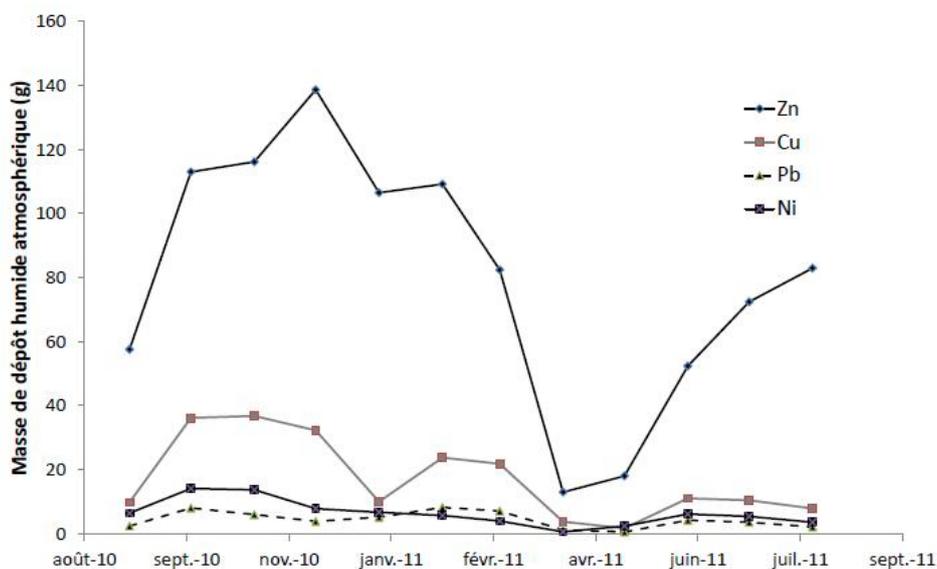


FIGURE 4.4: Évolution mensuelle de la masse de dépôt humide de 4 ETM (Zn, Cu, Pb, Ni)

#### 4.1.2.3 Masse totale d'ETM apportée par le dépôt atmosphérique

Les masses que nous avons obtenues dans les dépôts atmosphériques secs et humides sont additionnées afin d'obtenir la masse totale de polluants apportée par l'atmosphère. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 4.3, elles vont nous permettre de connaître la contribution de l'atmosphère par rapport aux masses transférées à l'exutoire du bassin versant.

Les éléments tels que l'arsenic et le cadmium ont des masses très faibles leurs concentrations dans l'atmosphère sont proches des limites de quantification. Il faudra donc rester très prudent avec ces éléments quant à leurs contributions à la pollution à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales.

Tableau 4.3: Masses totales d'ETM apportées par le dépôt atmosphérique par mois

	Zn (g)	Cu (g)	Ni (g)	Cr (g)	Pb (g)	V (g)	As (g)	Cd (g)
sept-10	71	16	7	2	7	1	0	0
oct-10	121	43	14	8	12	3	0	0
nov-10	125	46	14	17	10	3	0	3
déc-10	152	38	9	4	8	2	1	0
janv-11	121	15	7	4	9	2	0	0
févr-11	121	29	6	3	12	4	0	0
mars-11	93	26	4	2	10	4	0	0
avr-11	26	9	1	1	5	2	0	0
mai-11	27	6	3	1	3	2	0	0
juin-11	57	15	7	1	6	3	0	0
juil-11	78	14	6	1	6	3	0	0
août-11	89	12	5	1	4	3	0	0
total	1080	268	85	45	92	31	4	4

#### 4.1.2.4 Masse totale d'ETM à l'exutoire du bassin versant

Les masses totales des 3 ETM les plus abondants sont présentées sur la figure 4.5 pour l'ensemble des ETM. Les masses transportées à l'exutoire sont les plus importantes au mois de décembre avec près de 2000 g pour le zinc, 320 g pour le cuivre et 272 g pour le plomb. Les masses diminuent ensuite sur le reste de notre période de suivi avec toujours des minimums atteints sur le mois exceptionnel d'avril 2011. On observe pour ces 3 éléments que les masses estimées à l'exutoire à la fin de notre période de suivi sont légèrement inférieures à la fin de notre période de suivi qu'au début ; soit 722 g à la fin contre 769 g au début pour le zinc, 114 g à la fin et 153 g au début pour le cuivre et pour les autres ETM. Cependant cette tendance n'est pas observée pour des éléments comme le plomb et l'arsenic qui présentent des valeurs légèrement plus élevées à la fin de notre suivi qu'au début. Cependant il faut rappeler qu'il s'agit ici que d'une estimation des masses donc il est difficile de décrire avec précision une tendance.

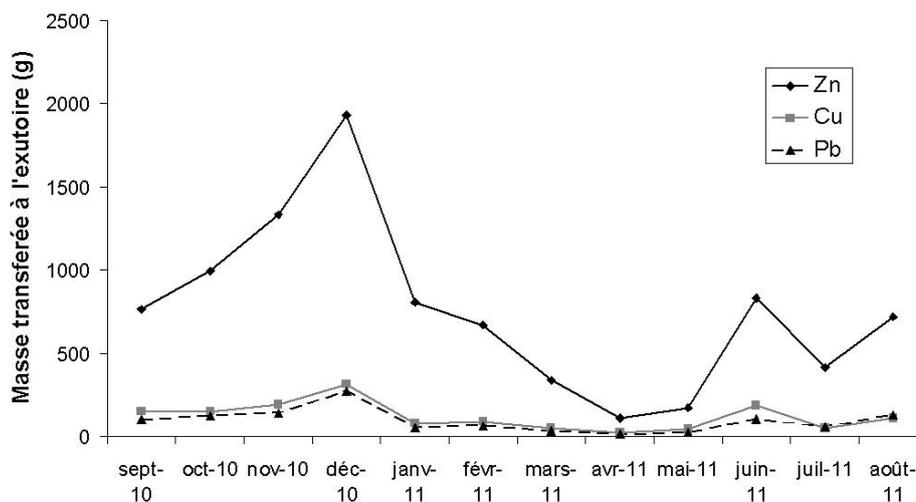


FIGURE 4.5: Évolution mensuelle de la masse transitée de 3 ETM (Zn, Cu, Pb) à l'exutoire

Les valeurs de toutes les masses d'ETM obtenues à l'exutoire sont présentées dans le tableau 4.4; elles seront utilisées par la suite pour évaluer la contribution de l'atmosphère à la masse ayant transitée à l'exutoire.

Tableau 4.4: Récapitulatif des masses d'ETM transportées à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec

	Zn (g)	Cu (g)	Ni (g)	Cr (g)	Pb (g)	V (g)	As (g)	Cd (g)
sept-10	769	153	22	18	104	29	20	1
oct-10	994	152	32	15	126	25	24	1
nov-10	1337	192	32	19	142	31	43	1
déc-10	1937	316	51	50	272	66	69	2
janv-11	810	83	43	14	56	18	37	1
févr-11	670	94	14	11	68	17	19	0
mars-11	339	53	7	6	35	8	10	0
avr-11	110	26	3	2	15	4	3	0
mai-11	172	46	5	5	27	8	7	0
juin-11	831	186	29	22	105	34	32	1
juil-11	419	53	6	5	61	9	13	1
août-11	722	114	14	14	131	21	27	1
Total	9109	1469	259	181	1140	269	303	11

#### 4.1.3 Contribution des retombées atmosphériques de métaux à la pollution à l'exutoire du bassin versant

Afin d'évaluer la contribution des retombées atmosphériques à la pollution à l'exutoire du bassin versant, nous avons repris l'hypothèse émise par [Zgheib \(2009\)](#) selon laquelle le flux mesuré à l'exutoire d'un bassin versant est égal à la somme du flux atmosphérique et du flux apporté par les eaux lors de leur ruissellement ( $E_r$ ). La masse apportée par les eaux de ruissellement sera donc calculée par l'équation suivante :

$$M_{E_r} = M_{exutoire} - M_{Rt} \quad (4.4)$$

Les masses des ETM apportées par le dépôt atmosphérique ainsi que les masses transportées dans les eaux pluviales ont été quantifiées sur une année de suivi. La contribution du dépôt atmosphérique au bilan de pollution en ETM sur le bassin versant du Pin Sec est présentée sur la figure 4.6. Nous observons que la contribution est extrêmement variable au cours du temps. Il convient toutefois de rappeler que, du fait des faibles concentrations de certains éléments (Cr, Ni, Cd, As, V), ces résultats doivent être considérées avec précaution.

En effet, au mois de septembre la contribution moyenne de tous les ETM est de 11 % avec une contribution de 33 % pour le nickel, suivi du chrome (11 %) et du cuivre (10 %) les autres ETM contribuent à moins de 10% à la pollution des eaux pluviales.

Au mois d'octobre la contribution moyenne est plus élevée (26%), le dépôt atmosphérique de chrome contribue majoritairement (53 %) mais il est à noter que cet élément est très faiblement concentré dans les différents compartiments identifiés, il est donc très difficile d'établir un bilan de pollution. En revanche, pour le dépôt atmosphérique de nickel (45 %) et de cuivre (28%) la contribution atmosphérique est plus importante que pour les autres éléments (10 % en moyenne).

Le mois de novembre 2010 reste similaire en termes de contribution atmosphérique avec une contribution moyenne d'environ 26% tandis que le chrome contribue fortement à la pollution à l'exutoire (90 %). Le dépôt de nickel reste toujours du même ordre de grandeur (44%).

Au mois de décembre, la contribution du dépôt atmosphérique voisine de 7 %, est beaucoup plus faible que les autres mois, surtout pour le chrome. On retrouve, par ordre d'importance décroissante le nickel (17 %), le cuivre (12 %), les autres ETM ont une contribution inférieure à 10 % et l'arsenic inférieure à 1%.

La contribution du dépôt atmosphérique augmente ensuite pour atteindre un maximum au mois de mars (38%). L'apport de nickel par l'atmosphère est important (64 %), il en est de même pour le cuivre (49 %), le vanadium (48 %) et le chrome (45%). Les apports en zinc sont de 27 %. La même tendance se confirme au mois d'avril ; il est à noter cependant que la contribution du chrome n'a pas évolué de manière constante entre le mois de janvier et avril. Les variations sont fortes et aléatoires d'un mois à l'autre, mais aucune explication n'a pu être mise en avant. La contribution de l'apport atmosphérique en mai est de 22 %, avec toutefois un apport en nickel important (64 %). Elle est minimale au mois de juin (9 %).

La contribution atmosphérique remonte au mois de juillet (29 %) en particulier pour le nickel (93%).

Au mois d'août la contribution atmosphérique des ETM (10 %) revient à un niveau semblable à celui du mois de septembre 2010 (11%).

Ces fortes variations mensuelles peuvent avoir différentes explications. Tout d'abord les flux atmosphériques métalliques ont fortement varié d'un mois à l'autre, en effet nous avons vu dans le chapitre 3 que les concentrations des métaux dans les  $PM_{10}$  variaient fortement d'un mois à l'autre en fonction de certains paramètres météorologiques (humidité relative, teneur en particules, températures). Cependant nous avons vu également que tous les ETM ne dépendent pas de la même façon de ces paramètres, en effet le taux de précipitation ne semble pas influencer les flux de dépôt de certains métaux, en revanche pour d'autres éléments comme le vanadium et le nickel il se peut que la pluie puisse engendrer des flux de retombées humides plus importants. On voit par exemple au mois de novembre 2010, qui a été très pluvieux (168 mm), que la contribution des apports atmosphériques est très importante en revanche celle-ci est beaucoup moins au mois de décembre qui est beaucoup moins pluvieux (101 mm). Il se peut que la pluviométrie importante du mois de novembre ait lessivé toute la masse de polluants apportée par le dépôt atmosphérique, engendrant une diminution des masses apportées par dépôt atmosphérique sur les surfaces et augmentant la part des métaux issus du relargage des surfaces. De ce fait, la contribution des eaux de ruissellement est beaucoup plus importante et les métaux que l'on retrouve à l'exutoire sont essentiellement issus du relargage des matériaux présents sur les surfaces urbaines (Zgheib, 2009).

Le printemps exceptionnellement sec a favorisé un apport du dépôt sec et des faibles masses d'ETM transportées à l'exutoire, ce qui explique la forte contribution de l'atmosphère. La pluviométrie devenant plus importante à partir du mois de mai permet le lessivage des masses d'ETM apportées par dépôt sec sur les mois précédents.

En revanche le nickel présente des contributions atmosphériques fortes et variables au cours du temps, Lamprea (2009) avait montré que dans les eaux de ruissellement des surfaces imperméables cet élément est très faiblement présent, dans notre étude il est également très faiblement présent dans l'atmosphère et est apporté principalement par dépôt humide. Les faibles masses apportées par le dépôt atmosphérique et par les eaux de ruissellement peuvent expliquer que pour cet élément nous ayons des contributions élevées. Soulignons cependant une nouvelle fois

que les concentrations mesurées pour certains métaux sont très faibles et doivent nous inciter à considérer les résultats et hypothèses formulées avec prudence.

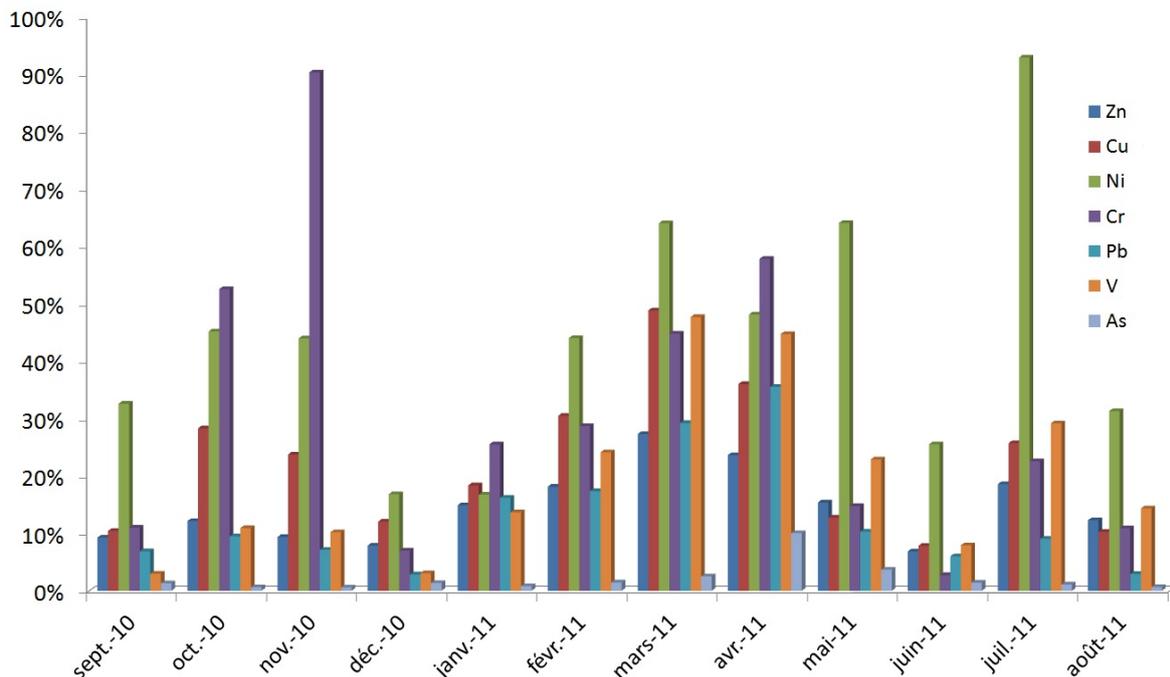


FIGURE 4.6: Contribution mensuelle des retombées atmosphériques à la pollution en ETM dans le réseau d'eaux pluviales

Nous avons ensuite estimé la contribution relative de l'atmosphère et des eaux de ruissellement à la pollution des eaux pluviales à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec à l'échelle annuelle ; ce bilan est présenté sur la figure 4.7. Comme nous l'avons vu précédemment, le nickel est l'élément pour lequel la contribution atmosphérique est la plus importante (33 %), suivi par ordre décroissant par le chrome (25 %), le cuivre (18 %), le zinc (12 %), le vanadium (11 %) et enfin l'arsenic (1 %). Le cadmium doit être considéré avec beaucoup de précautions car cet élément a souvent été proche des limites de quantification ce qui rend l'établissement des bilans de masse très incertain.

Les contributions atmosphériques déterminées dans notre étude sont toutes inférieures à celles calculées précédemment par Lamprea (2009). En effet, les valeurs estimées précédemment étaient : Zn 74 % ; Cd 84 % ; Cu 42% ; Ni 38% ; Pb 10 %. Rappelons que ces résultats ont été obtenus par des méthodes très différentes. Il est possible que le dispositif utilisé par Lamprea (2009) et qui ne prend en compte qu'un seul type de surface (cône en plastique) ait surestimé les masses déposées. Il est maintenant avéré que le dépôt mesuré par l'intermédiaire de bacs et de cônes en plastique n'est pas représentatif du dépôt sur des surfaces urbaines. En effet, nous avons montré dans le chapitre 3 que les flux de dépôt sec variaient fortement d'une surface à une autre ; ne prendre en compte qu'un seul type de surface peut influencer de manière significative le bilan global de pollution.

La contribution des eaux de ruissellement a été estimée par différence entre la pollution à l'exutoire du bassin versant urbain et l'apport atmosphérique, il est évident qu'il s'agit ici d'une approximation. La contribution des eaux de ruissellement est plus complexe que cela et il faut, afin d'avoir une meilleure approche, évaluer les polluants dans les fractions dissoutes et parti-

culaires ce qui, rappelons le, n'a pu être fait dans notre étude pour des raisons de conservation des échantillons (cf. chapitre 2). Lamprea (2009) avait notamment montré en comparant les eaux de ruissellement de surfaces imperméables et les retombées atmosphériques que la présence du chrome dans les eaux de ruissellement était exclusivement due aux apports atmosphériques. Ceci n'était pas observé à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales, ce phénomène s'expliquant par la présence majoritaire du chrome en phase particulaire, pouvant favoriser la rétention et le stockage sur les surfaces imperméables et donc limiter le transfert à l'exutoire.

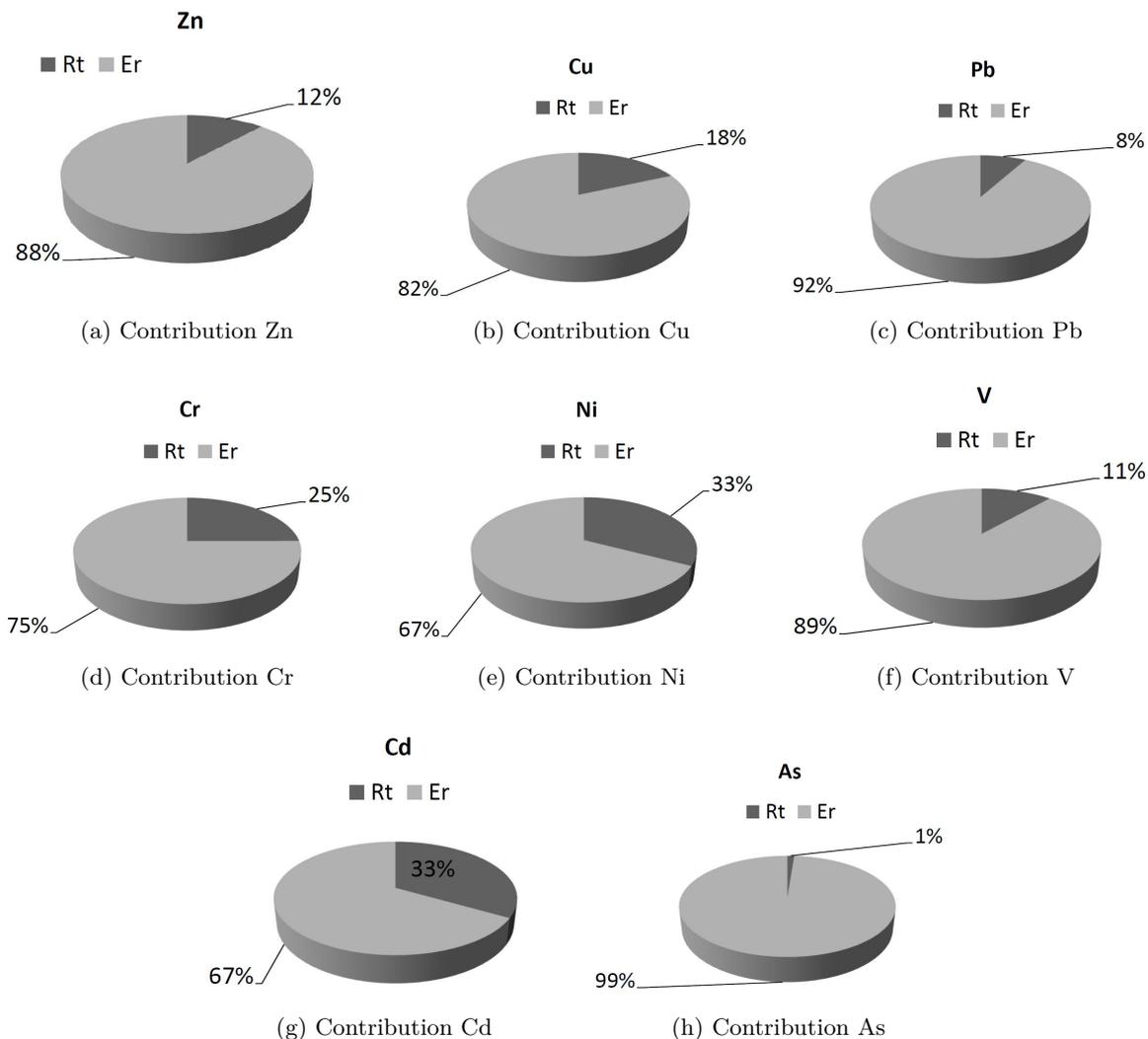


FIGURE 4.7: Contributions annuelles des retombées atmosphériques totales et des eaux de ruissellement à la pollution des eaux pluviales

Sur l'année on voit que la contribution atmosphérique de chaque ETM est différente ce qui s'explique majoritairement par leurs sources différentes. Le zinc et le cuivre provenant principalement des processus d'abrasion (usure de freins, des pneumatiques) auront tendance à émettre dans l'atmosphère des particules grossières qui auront des vitesses de dépôt élevées favorisant un dépôt rapide à proximité des sources (chaussées et voiries). De plus, la corrosion des toitures et des gouttières (Becouze, 2010), peuvent expliquer la forte proportion de ces éléments dans les eaux de ruissellement. Le plomb n'est quant à lui plus présent dans les carburants, on peut donc conclure que ce dernier provient principalement du relargage dans les eaux de ruissellement

des peintures de murs et des câbles et autres joints de conduite (Becouze, 2010). Le vanadium d'avantage présent dans les eaux de ruissellements peut provenir également de fuite de carburants ponctuelles sur les chaussées.

En revanche pour les autres ETM, les contributions atmosphériques sont plus fortes par rapport aux eaux de ruissellements sur l'année. Sur ce même bassin, Lamprea (2009) avait déjà montré que les surfaces imperméables étaient peu chargées en nickel, chrome cuivre et cadmium ce qui expliquerait la plus forte contribution de l'apport atmosphérique.

Comme le rappelle Lamprea (2009), il ne faut pas oublier que l'approche des flux de polluants à l'échelle d'un bassin versant reste une approche grossière et doit être considérée avec précaution. Il faut rappeler que "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" (Chebbo et Gromaire, 2004).

De plus, dans l'approche que nous avons faite pour l'estimation des bilans, une part importante des masses de polluants n'est pas prise en compte. En effet nous avons fait l'hypothèse que le dépôt sur les surfaces enherbées n'est pas lessivé, pourtant celles ci représentent près de la moitié de la surface du bassin versant du Pin Sec. Les particules peuvent s'infiltrer soit dans la nappe, soit rester stockées dans le sol, soit lorsque le sol est saturé, ruisseler en surface pour ensuite se déverser dans le réseau d'eaux pluviales. Dans ce dernier cas (sol saturé) il y a bien une contribution de l'herbe, mais rappelons nous n'avons pas observé de saturation du sol lors de notre année de suivi.

#### 4.1.4 Conclusion du bilan de pollution

Les apports atmosphériques par voies sèche et humide ont été caractérisés, montrant une grande variabilité des apports des flux secs atmosphériques. Au cours de notre année de suivi, les éléments traces métalliques tels que le zinc, le nickel et le chrome sont majoritairement apportés par le dépôt humide. En revanche, les autres éléments (Cu, Pb, V, As, Cd) sont apportés majoritairement par voie sèche. Il convient cependant de rester prudent sur certains éléments comme le chrome, l'arsenic et le cadmium qui en raison de leurs concentrations faibles n'ont pu être détectés systématiquement, que ce soit dans les retombées sèches (Cr) ou dans les retombées humides (As, Cd). Comparées aux autres études, les contributions des dépôts secs métalliques par rapport au dépôt total obtenues, sont toutes inférieures ce qui tendrait à montrer que les méthodes antérieures surestiment le dépôt atmosphérique sec. Les variations des contributions des apports atmosphériques peuvent s'expliquer par des processus de lessivage sur les surfaces plus ou moins importants selon les mois ce qui augmenterait la contribution des eaux de ruissellement.

## 4.2 Origine des polluants

### 4.2.1 Dans l'atmosphère (PM<sub>10</sub>)

#### 4.2.1.1 Utilisation de rapports entre métaux

Afin de déterminer l'origine des sources de polluants dans les aérosols, nous avons utilisé les ratios entre éléments présentés dans le chapitre 1. Il est cependant très difficile d'établir

une origine précise car dans l'atmosphère de nombreux processus de mélange lors du transport atmosphérique s'effectuent (Azimi *et al.*, 2005). Nous avons toutefois déterminé plusieurs ratios caractéristiques, présentés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5: Ratios caractéristiques mensuels de métaux dans les PM<sub>10</sub>

	Sr/Mg	Na/Mg	Ca/Fe	Fe/Al	Mn/Fe	K/Na	V/Ni	Zn/Pb	Pb/Cd
nov-10	0,02	6,11	11,36	0,20	0,02	0,10	1,81	2,41	59,54
déc-10	0,02	6,12	9,89	0,26	0,02	0,10	0,72	3,46	46,45
janv-11	0,27	26,35	1,98	2,93	0,02	0,58	1,46	3,75	78,53
avr-11	0,12	8,37	1,48	1,46	0,02	0,52	1,54	3,32	131,33
mai-11		58,55	2,82	0,92	0,02	0,17	2,68	4,81	75,88
juin-11		9,15	1,37	1,89	0,02	0,09	1,08	2,27	109,10
juil-11		7,51	1,76	1,52	0,02	0,20	3,01	3,10	79,34
août-11		8,50	0,86	1,02	0,02	0,14	3,14	3,38	97,26

### Sr/Mg

Ce rapport est utilisé principalement pour déterminer si l'aérosol a une origine marine. Le rapport moyen obtenu ici est de 0,11 ce qui ne permet pas de déterminer la prédominance d'un élément sur l'autre de manière significative. Lamaison (2006) a montré que pour caractériser une origine marine le rapport devait être de 0,0062, valeur très inférieure à celle que nous obtenons. Nous ne pouvons donc pas conclure sur ce rapport.

### Na/Mg

Ce rapport est également utilisé pour déterminer l'origine marine d'un aérosol. Nous obtenons sur notre période de suivi un rapport moyen de 16,33, avec de nombreuses variations sur l'année. On observe par exemple en janvier et en mai un enrichissement plus fort en Na par rapport au Mg. Dans la littérature, Lamaison (2006) a montré qu'un rapport de 8,4 est caractéristique des aérosols marins, nous n'obtenons cette valeur qu'au mois d'avril, ce qui est assez inhabituel car comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 sur ce mois ci les vents venaient majoritairement du nord ouest. Nous ne pouvons donc pas non plus conclure d'origine en utilisant ce rapport.

### Ca/Fe

Ce rapport est utilisé dans la détermination d'une source de type usine sidérurgique, il est alors égal à 0,25. Le tableau 4.5 montre que ce rapport varie de 0,86 (août) à 2,82 (mai) avec 2 valeurs beaucoup plus fortes en novembre et décembre où l'enrichissement en fer vis à vis du calcium caractérise une influence urbaine sans toutefois montrer une origine industrielle, ce qui est conforme à la nature de notre site de prélèvement.

### Fe/Al

Ce rapport communément utilisé est généralement de 0,52 ( $\pm 0,11$ ) dans les sols. En moyenne sur notre site ce rapport est de 1,27 et varie de 0,2 à 2,93. Azimi *et al.* (2005) ont montré sur Paris que des valeurs supérieures à 1 pouvaient traduire une influence anthropique (trafic automobile). L'enrichissement en fer vis à vis de l'aluminium comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, est caractéristique des zones urbaines. En revanche, il nous est difficile de tirer des conclusions sur les mois de novembre et décembre 2010 pour lesquels les rapports sont très faibles ( $<0,3$ ), toutefois, Azimi *et al.* (2005) ont montré que des rapports faibles pouvaient traduire des sources d'usines

d'incinérations d'ordures ménagères. Une usine d'incinération est située dans le périmètre du bassin versant du Pin Sec. Toutefois, les mesures réalisées par Air Pays de la Loire ne montrent pas d'influence de cette usine sur la pollution de l'air.

### **Mn/Fe**

Ce rapport est également utilisé pour tracer des sources d'usine sidérurgique, pour une valeur de 0,008 (Lamaison, 2006). Notre rapport est resté constant tout au long du suivi (0,02) ce qui est assez cohérent du fait du peu d'activités industrielles sur le bassin versant.

### **K/Na**

Le ratio est en moyenne égal à 0,24, et reste faible tout au long de l'année (0,1) avec un maximum au mois de janvier 2011 (0,58). Nos valeurs semblent caractéristiques des émissions de centrales thermiques à charbon (Lamaison, 2006; Azimi *et al.*, 2005). La principale centrale de la région se trouvant à l'ouest de la ville de Nantes (centrale de Cordemais), il est possible que le bassin du Pin Sec soit sous influence du panache de cette centrale car les vents sont également de secteur ouest.

### **V/Ni**

Avec des valeurs comprises entre 0,72 et 3,14 il est difficile d'établir une conclusion. En effet, dans la littérature, des valeurs comprises entre 1,49 et 1,9 traduisent une origine de type combustion pétrolière, ces valeurs se retrouvent au mois de novembre, janvier et avril ce qui est en accord avec Lamprea (2009) qui avait montré que les émissions sur le Pin Sec sont principalement liées au trafic automobile. En revanche, au mois de décembre, la valeur de 0,72 est caractéristique des émissions de raffineries d'industries pétrochimiques ; il existe une raffinerie sur le site de Donges à environ 50 km au nord ouest de notre site. Les vents au mois de décembre soufflaient de secteur nord ouest ce qui peut confirmer cette origine. En revanche pour les autres mois les valeurs du rapport ne nous permettent pas de conclure à une origine particulière.

### **Zn/Pb**

Ce rapport permet de définir une origine d'usine sidérurgique pour des valeurs de 3,5. Nous voyons que sur notre site ce ratio n'est pas significatif, ce qui n'est pas surprenant au vu des autres ratios traçant la même source et qui n'ont pas montré de tendances significatives.

### **Pb/Cd**

Le résultat précédent est confirmé par ce dernier rapport qui traduit lui aussi une origine d'usine sidérurgique pour des valeurs 33,6 données dans la littérature. Nos valeurs sont beaucoup plus fortes en raison des concentrations en plomb très supérieures aux concentrations en cadmium, et qui restent constantes au cours de notre suivi (cf. chapitre 3).

Nous n'avons pas pu calculer le ratio Cu/Sb, qui est principalement utilisé dans les traçages de pollutions routières car les concentrations en antimoine étaient systématiquement en dessous des limites de quantification.

Au vu de ces différents ratios, il semble assez difficile d'identifier précisément les sources. On peut remarquer cependant une certaine influence du vent.

Azimi *et al.* (2005) ont également que l'utilisation de ratios simples pour caractériser les retombées atmosphériques n'est pas très pertinente. Nous avons donc essayé pour cela d'appliquer des ratios doubles afin d'obtenir plus de précisions.

Nous avons voulu savoir si l'usine d'incinération de Valorena situé à l'est de la ville de Nantes et donc au sud est de notre site de prélèvement pouvait avoir une influence. Nous avons étudié pour cela les variations du ratio Na/Pb en fonction de K/Fe. D'après [Azimi \*et al.\* \(2005\)](#) les apports d'usine d'incinération des ordures ménagères (UIOM) ont des valeurs K/Fe comprises entre 3 et 8 et des valeurs Na/Pb inférieures à 10. Tous les autres échantillons ont des valeurs de ratio à l'extérieur de cette zone. Nous voyons sur la figure 4.8 qu'aucune de nos valeurs se situe dans cette zone, il ne semble pas y avoir d'influence de l'UIOM de Valorena, ce qui confirme les suivis de la qualité de l'air réalisés par Air Pays de La Loire.

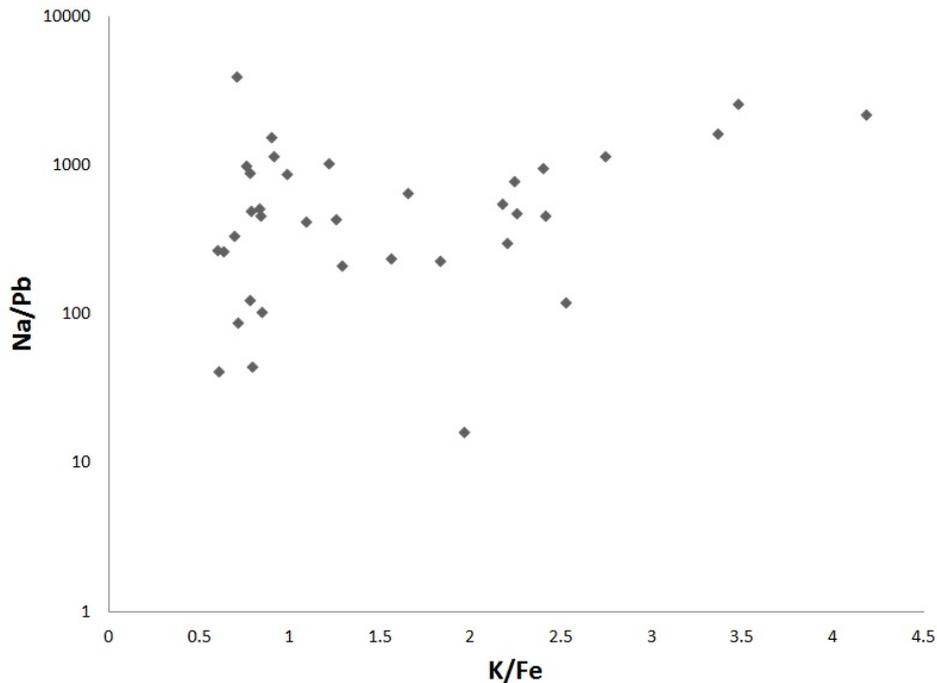


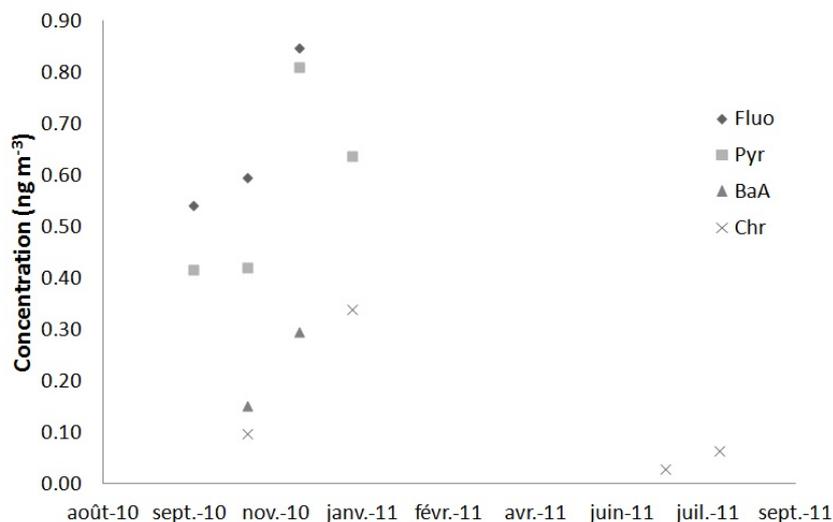
FIGURE 4.8: Double ratio  $\text{Na/Pb} = f(\text{K/Fe})$

Il est vrai que sur notre site les faibles concentrations rendent très difficile l'identification de sources ; toutefois nous pouvons conclure que le site est peu pollué en ETM et pour des valeurs mensuelles et hebdomadaires, ne montre pas d'influence anthropique élevée.

#### 4.2.1.2 Utilisation des rapports entre HAP

A titre indicatif nous avons également calculé des rapports pour les HAP prélevés dans l'air sur la fraction totale (particule + gaz) afin d'essayer de dégager une tendance sur l'origine des HAP.

La présence de 4 HAP présentés sur la figure 4.9, nous permet de dégager une première tendance.

FIGURE 4.9: Identification des sources de HAP dans les  $PM_{10}$  par identification directe

En effet, la présence du fluoranthène, du pyrène, du benzo[a]anthracène et du chrysène permet d'identifier une origine des HAP liée au trafic automobile, au chauffage urbain ou aux émissions d'incinérateurs (Gaspero, 2006). Cette origine peut être affinée ; comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, des rapports de HAP entre eux permettent de distinguer les HAP pétrogéniques des sources pyrolytiques.

Tableau 4.6: Ratios caractéristiques des sources de HAP

	Fl/Py	B(a)A/Chry	B(a)P/B(ghi)Pe	Fl/(Fl+Py)
oct-10	0,93	—	0,45	0,48
nov-10	2,09	1,55	0,50	0,68
déc-10	2,27	—	0,38	0,69
janv-11	1,82	0	—	0,65
juil-11	—	0	0	—
août-11	—	0	0	1
origine	>1 pyrolytique	<1 pétrogénique	1 - 5 pyrolytique	0,5 pyrolytique

Ces ratios couramment utilisés dans les études environnementales sont présentés dans le tableau 4.6. Nous voyons que le rapport Fl/Py est supérieur à 1 ou proche de 1 (notamment en octobre) ce qui témoigne d'une origine pyrolytique. Cette origine est confirmée par le rapport B(a)A/Chry qui est supérieur à 1 excluant ainsi une origine pétrogénique. Par contre le rapport B[a]P/B[g,h,i]Pe ne confirme pas une origine pyrolytique. Et enfin le dernier rapport (Fl/(Fl+Py)) proche de 0,5 confirme l'origine pyrolytique. Ces résultats concordent bien avec ceux de Lamprea (2009) qui montrent une origine des HAP majoritairement pyrolytique, liée au trafic automobile.

#### 4.2.1.3 Observations au microscope électronique à balayage

Afin de compléter la caractérisation des particules atmosphériques, nous avons effectué des observations au microscope électronique à balayage. Les prélèvements ont été effectués à l'aide

du collecteur de particule (Partisol 2000 FRM) sur des périodes beaucoup plus courtes que les prélèvements pour la mesure des micropolluants dans les  $PM_{10}$  (5, 12, 72 heures), avec des débits de prélèvements beaucoup plus faibles ( $5 \text{ L min}^{-1}$ ). Afin de ne pas surchauffer la pompe lors des prélèvements, des filtres nucléopores de diamètre  $0,45 \mu\text{m}$  ont été utilisés. Ce diamètre va donc laisser passer les particules les plus fines qui nous limitera les observations, cependant nous verrons par la suite que le MEB atteint une limite d'observation proche de  $1 \mu\text{m}$ .

Lors de nos observations, nous avons distingué plusieurs classes de particules que nous avons caractérisées de manière qualitative par micro sonde.

### Particules organiques biologiques

Ces particules sont les plus grossières que nous ayons identifiées. On retrouve au sein de ce groupe des formes différentes de particules.

Le premier groupe est composé de particules de type "débris biologiques". Les tailles de ces particules sont variables, mais comme le montrent les figures 4.10a à 4.10c elles sont toutes supérieures à  $5 \mu\text{m}$ . En termes de masse, ces particules sont importantes.

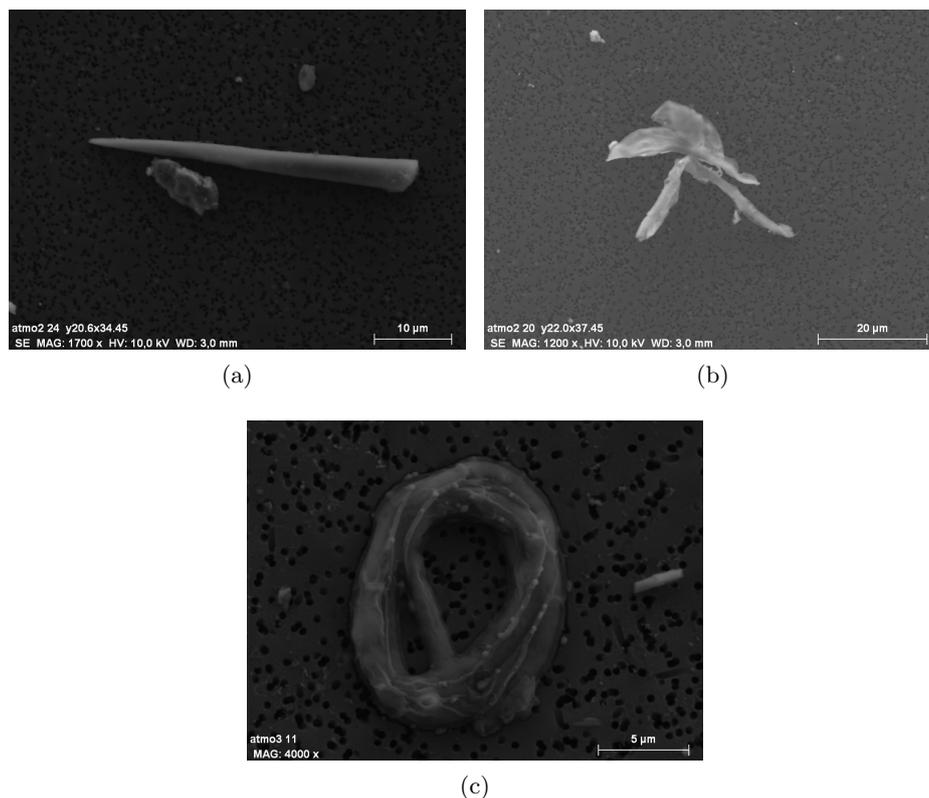


FIGURE 4.10: Débris de nature biologique

Les analyses à la microsonde montrent que ces particules sont principalement composées de carbone et d'oxygène, confirmant leur origine biologique.

Le deuxième groupe est composé de pollens et de bactéries qui ont des formes beaucoup plus régulières que les débris (cf. figure 4.11a à 4.11c). Ces particules sont plus petites que les débris biologiques, avec des tailles comprises entre  $2$  et  $7 \mu\text{m}$ .

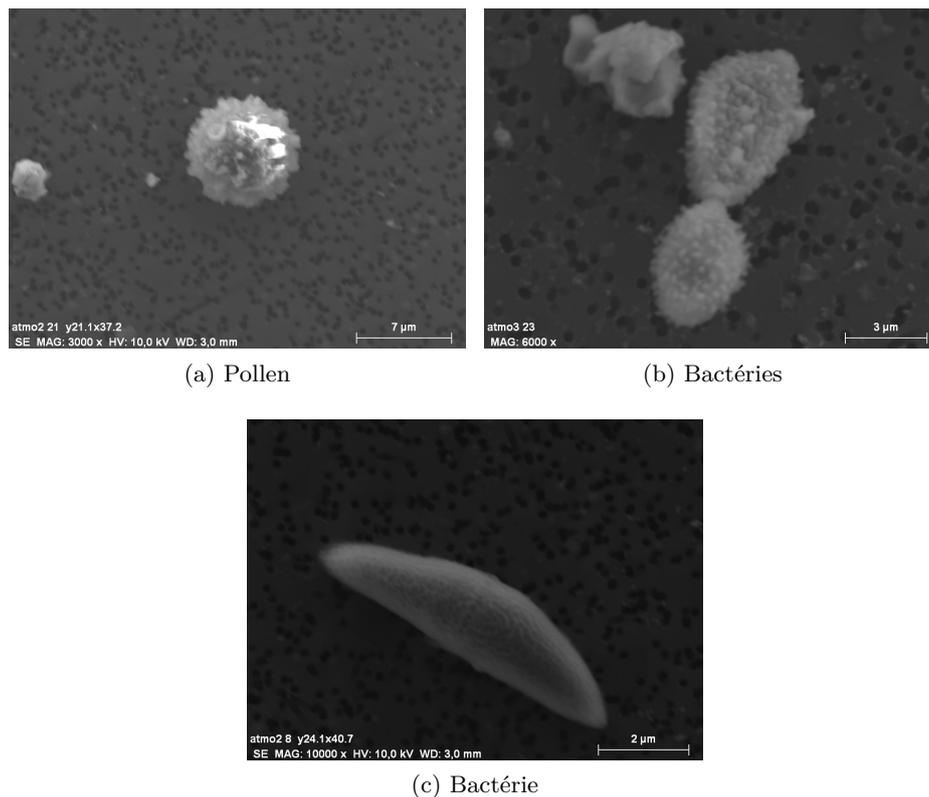


FIGURE 4.11: Pollens et bactéries

Comme le montre le spectre sur la figure 4.12 ces particules comme celles du groupe précédent, sont principalement formées de carbone (55%) et d'oxygène (20%).

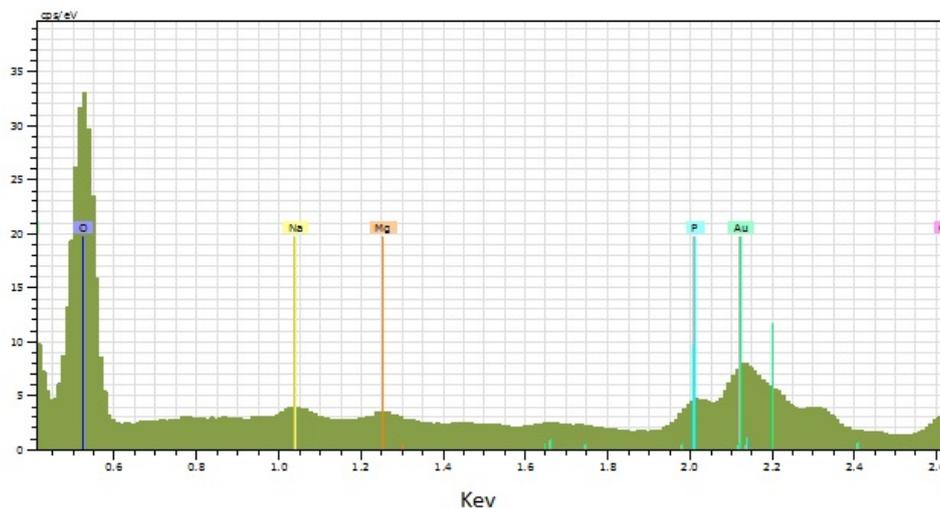


FIGURE 4.12: Composition d'une particule biologique

Ce type d'observations est cohérent avec les observations de [Lamprea \(2009\)](#) qui avait identifié un grand nombre de particules de ce type principalement des pollens.

### Les particules minérales

Dans des fractions plus fines, on retrouve des particules avec des formes beaucoup plus

régulières de type particules en bâtons (cf. figure 4.13a), carrés réguliers (cf. figure 4.13c). Ce type de particules est principalement d'origine mécanique issues de la croûte continentale, celles-ci sont remises en suspension dans l'air par des phénomènes d'abrasion mécanique (érosion éolienne, trafic automobile) (WANG *et al.*, 2008).

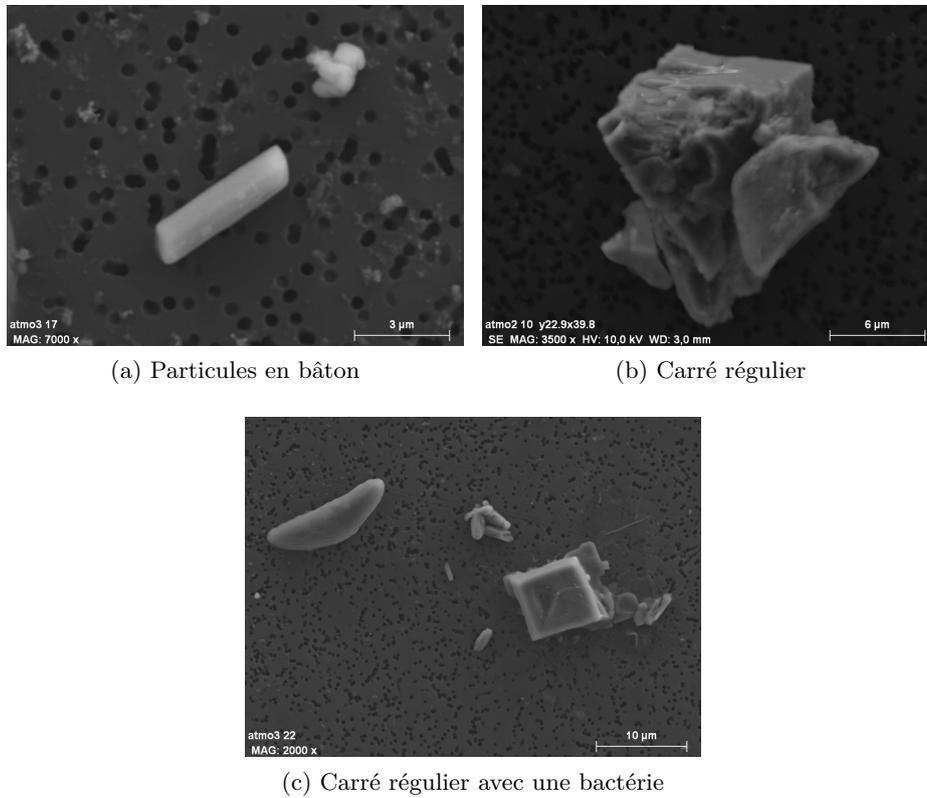


FIGURE 4.13: Particules minérales

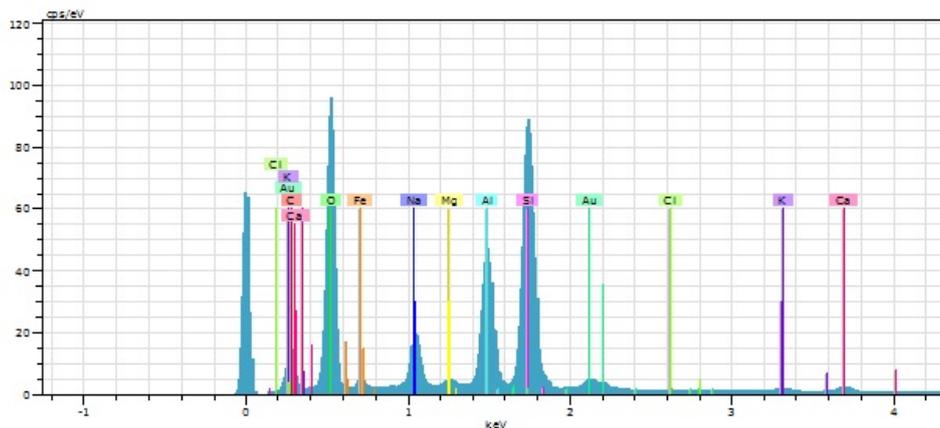


FIGURE 4.14: Composition d'une particule minérale

Ce type de particule (alumino-silicates) est composé majoritairement de silice (25 %), d'oxygène (40 %) et d'aluminium (10 %). Ces particules sont grossières avec des tailles allant de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ .

En revanche nous voyons que même si les particules que nous avons vu jusqu'à présent semblent

dominer la teneur totale on peut constater que des particules plus fines, d'origine anthropique, sont également présentes.

### Les particules organiques d'origine anthropique

Ces particules sont beaucoup plus fines que les précédentes et sont difficiles à distinguer avec un matériel comme le MEB, un microscope électronique à transmission (MET) permettrait peut être de mieux les observer. Ces particules sont en générale inférieures à  $1\ \mu\text{m}$ , nous n'avons donc pu observer que les plus grossières d'entre elles. Elles sont de forme sphérique (cf. figure 4.15) parfois un peu plus irrégulières et brillantes.

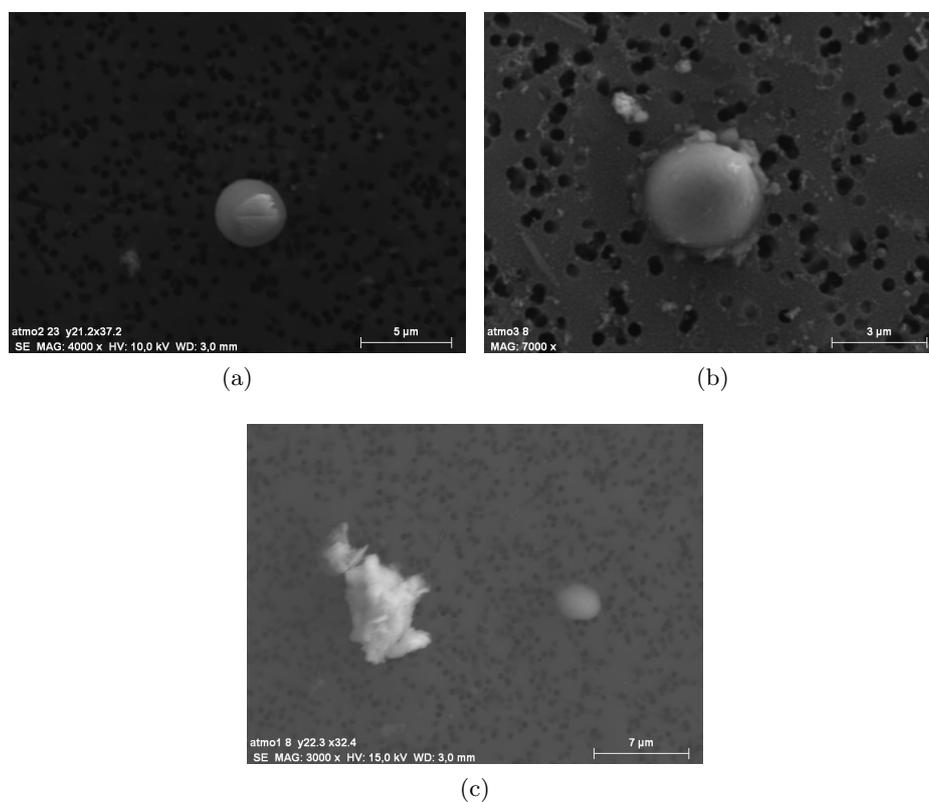


FIGURE 4.15: Particules sphériques

Ces particules sont principalement formées lors des activités anthropiques, elles sont composées comme le montre la figure 4.16, en grande majorité de carbone (76 %) et d'oxygène (12 %). Ces particules sont caractéristiques d'émissions d'activités anthropiques (Lamprea, 2009; WANG *et al.*, 2008), les particules de formes sphériques sur les figures 4.15a et 4.15b sont probablement émises lors des activités de combustion (trafic automobile, centrales thermiques). La particule brillante identifiée sur la figure 4.15c est observée dans plusieurs études (WANG *et al.*, 2008; Colbeck *et al.*, 1997; Lamprea, 2009), elle correspond à une particule de suie générée lors de la combustion des carburants.

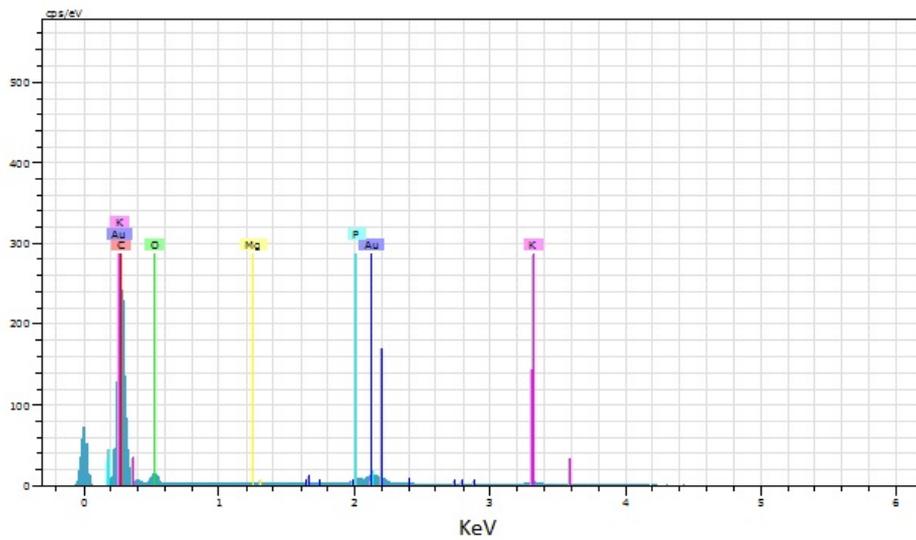


FIGURE 4.16: Composition d'une particule sphérique

### Cartographie

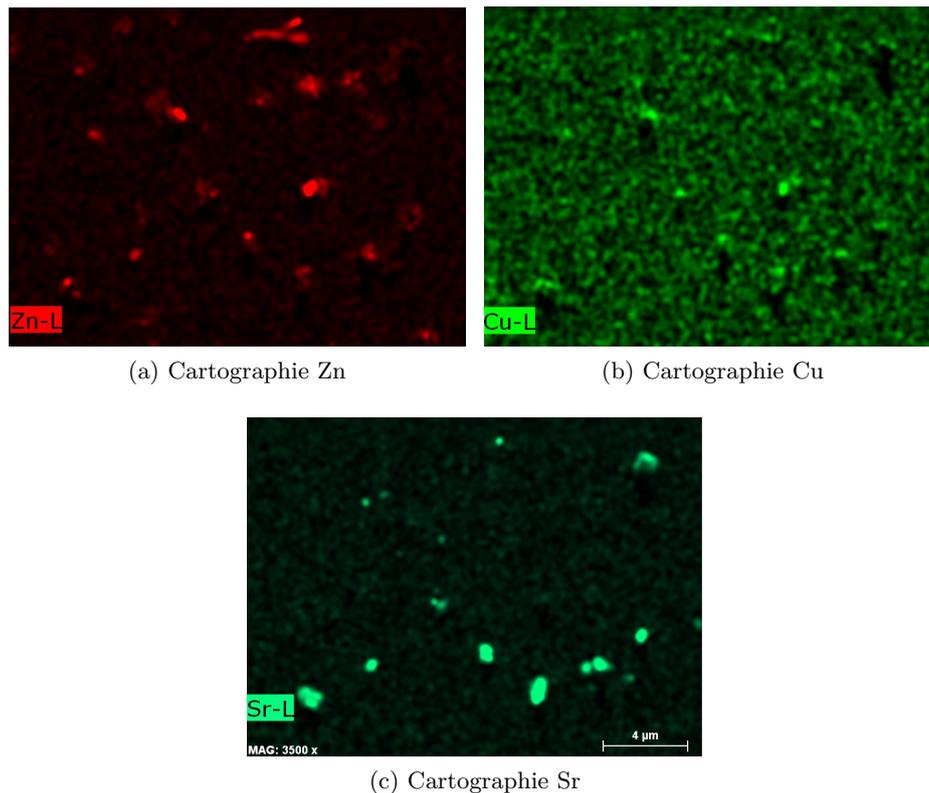


FIGURE 4.17: Cartographie au MEB et distribution en Zn, Cu et Sr sur une zone avec des particules sphériques

Afin d'approfondir la nature de ces particules anthropiques, une cartographie a été réalisée sur une zone caractéristique. Lamprea (2009) sur le même type d'observations, avait montré que ces particules pouvaient contenir du Ba s'associant généralement avec des sulfates formant ainsi du sulfate de baryum ou baryte, caractéristique des résidus générés par l'abrasion des garnitures

de freins ou des peintures utilisées sur les routes. Cependant l'absence de soufre dans ce type de particule écartait cette hypothèse.

Nous avons donc cartographié une zone similaire, les éléments les plus fréquemment observés sont présentés sur la figure 4.17.

Les trois éléments présentés sont les plus significatifs de la composition des particules. Ces particules semblent essentiellement composées de strontium, ce type d'observation a déjà été faite par Widory (2006) qui a montré que le strontium est beaucoup plus présent dans les  $PM_{10}$  que dans les  $PM_{2.5}$ . Le strontium se retrouve fréquemment dans l'atmosphère et est couramment utilisé comme traceur des aérosols ; il caractérise cendres volantes, les émissions d'hydrocarbures et les pigments de peintures. La présence du zinc (cf. figure 4.17a) et du cuivre (cf. figure 4.17b) sur les particules d'origine anthropique montre que ces éléments sont émis par des activités de combustions, probablement dues au trafic automobile.

Pour le reste des ETM, les concentrations faibles dans l'atmosphère n'ont pu permettre d'effectuer une cartographie.

### Les agglomérats et particules non identifiées

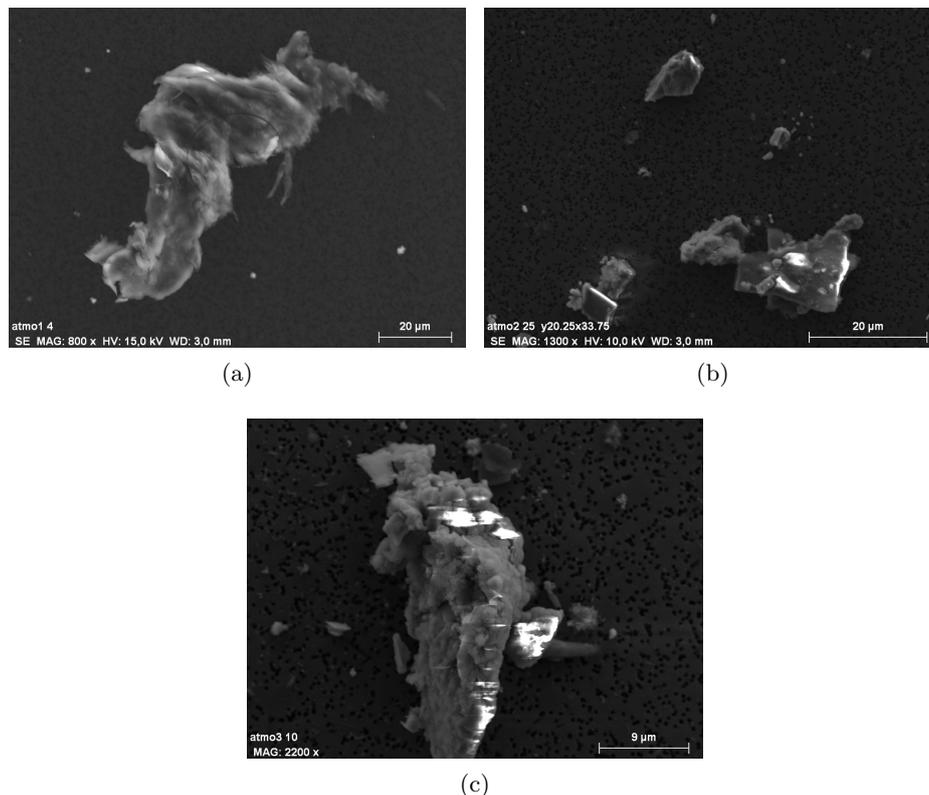


FIGURE 4.18: Agglomérats et particules non identifiées

Nous avons distingué un dernier groupe de particules avec des tailles variables mais restant supérieures à  $5 \mu\text{m}$ .

La composition chimique de ces particules est variable, en effet sur la figure 4.18a l'analyse à la microsonde a montré une nature plus organique. Il s'agit sans doute, vu la taille importante, d'une particule biologique (débris végétal). En revanche, les agglomérats présentés sur les figures 4.18b et 4.18c sont de nature minérale principalement composés d'aluminium et de silice. Ce

type de particules avait été identifié par Lamprea (2009), qui les avait caractérisé comme des aluminosilicates.

#### 4.2.2 Origine des métaux dans les eaux de pluie

Afin de mettre en évidence d'éventuelles différences d'origine des métaux dans les retombées sèches et humides, nous avons utilisé les mêmes ratios entre éléments que ceux du paragraphe 4.2.1.1. Les ratios calculés sont présentés dans le tableau 4.7

Tableau 4.7: Ratios mensuels caractéristiques dans les retombées humides

Noms échantillons	Sr/Mg	Na/Mg	Ca/Fe	Fe/Al	Mn/Fe	K/Na	V/Ni	Zn/Pb	Pb/Cd
sept-10	0,01	7,66	13,43	—	0,39	0,39	—	24,24	—
oct-10	0,01	7,87	19,67	—	—	0,23	0,17	14,11	—
nov-10	0,02	7,86	11,45	—	0,14	0,12	0,20	19,53	2,18
déc-10	0,01	7,91	17,52	—	—	0,13	0,19	46,06	—
janv-11	0,01	9,91	17,08	—	0,09	0,19	0,26	20,84	—
févr-11	0,01	7,70	6,19	—	0,02	0,20	0,46	7,96	64,62
avr-11	0,02	4,81	6,85	0,76	0,19	0,42	0,79	11,00	23,08
mai-11	0,03	7,51	31,76	—	0,19	0,62	0,28	35,20	—
juin-11	0,01	8,56	9,39	—	0,07	0,10	0,28	0,01	—
août-11	0,02	11,77	2,11	2,40	0,01	0,19	0,49	0,02	—

Nous voyons que comparé aux ratios obtenus dans les PM<sub>10</sub> (cf. tableau 4.5) nous n'observons pas de grandes différences mis à part pour les ratios Ca/Fe, V/Ni et Zn/Pb plus forts sans toutefois apporter d'informations sur l'origine des ETM. Il est cependant compliqué de calculer ces ratios sur le dépôt humide uniquement, car nous n'avons pour l'instant aucune idée de la manière dont les aérosols sont rabattus. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'abondance relative des ETM est différente dans le dépôt sec et dans le dépôt humide. Cette différence peut s'expliquer par des rabattements différents mais également par des sources provenant plus du lessivage dans le nuage "rain out" que du lessivage sous le nuage "wash out".

Afin de compléter les sources possibles de polluants dans les précipitations nous avons voulu réaliser des observations MEB comme pour les PM<sub>10</sub>, mais en raison d'une disponibilité tardive de l'appareil nous n'avons pu réaliser ce type d'observation. Cependant, Lamprea (2009) avait déjà observé des particules dans les eaux de pluies montrant principalement des particules organiques d'origine biologique comme les pollens, les bactéries et les morceaux de feuilles. Des particules à morphologie plate et irrégulière, des agglomérats et des cendres volantes avaient été identifiés. Les natures des particules restaient similaires à celles observées dans les PM<sub>10</sub>.

#### 4.2.3 Origine des métaux dans les eaux pluviales

Par la suite dans ce paragraphe nous étudierons les facteurs d'enrichissement des métaux à l'exutoire du bassin versant. Il est à noter que pour calculer ces facteurs nous avons besoin d'un élément de référence que l'on trouve typiquement dans la croûte terrestre (en général l'aluminium). Nous avons également essayé de calculer ces facteurs d'enrichissements dans l'atmosphère en se basant sur des valeurs dans l'air non influencées par l'activité anthropique. Les teneurs mesurées à l'île d'Yeu par Air Pays de La Loire, présentées dans les travaux de Lamprea (2009) étaient les plus représentatives de ce type de milieu. Or l'aluminium n'ayant pas été

mesuré nous n'avons pu calculer ces facteurs d'enrichissement dans l'atmosphère, en revanche, nous avons pu les calculer dans les eaux pluviales.

### Les facteurs d'enrichissement

Afin d'évaluer les origines anthropiques ou naturelles des éléments traces métalliques dans les eaux pluviales, nous avons calculé un facteur d'enrichissement. Nous avons pris en compte dans notre calcul la masse totale (dissous + particulaire) de chaque ETM dans l'eau en se référant à l'aluminium. Nous avons choisi cet élément car celui ci est considéré comme purement d'origine crustale et d'autre part il est normalement présent uniquement dans la phase particulaire (Arimoto *et al.*, 1985; Roy, 1996) dans Baque (2006). Nous avons choisi de prendre comme valeur de référence les concentrations en ETM dans les eaux de temps secs mesurées par Lamprea (2009), ces valeurs correspondent au fond géochimique local; en effet les eaux s'écoulant par temps sec dans le réseau d'eaux pluviales peuvent être considérées comme des eaux de nappe. De plus, les valeurs mesurées par temps sec sur le bassin versant des Gohards (Lamprea, 2009) et sur le bassin de Saint Joseph de Porterie (Ruban *et al.*, 2005) tout deux situés à proximité du Pin Sec sont identiques à celles mesurées au Pin Sec. Le facteur d'enrichissement est défini dans l'équation (4.5) (Buat-Ménard, 1979; Gianini *et al.*, 2012; Song et Gao, 2011)

$$FE_x = \frac{([X]/[Al])_{\text{échant}}}{([X]/[Al])_{\text{ref}}} \quad (4.5)$$

avec X : concentration en un élément donné dans l'échantillon (échant) et la référence (ref) et Al : concentration en aluminium dans l'échantillon et la référence.

Les facteurs d'enrichissement ont été évalués mois par mois et sont présentés sur la figure 4.19.

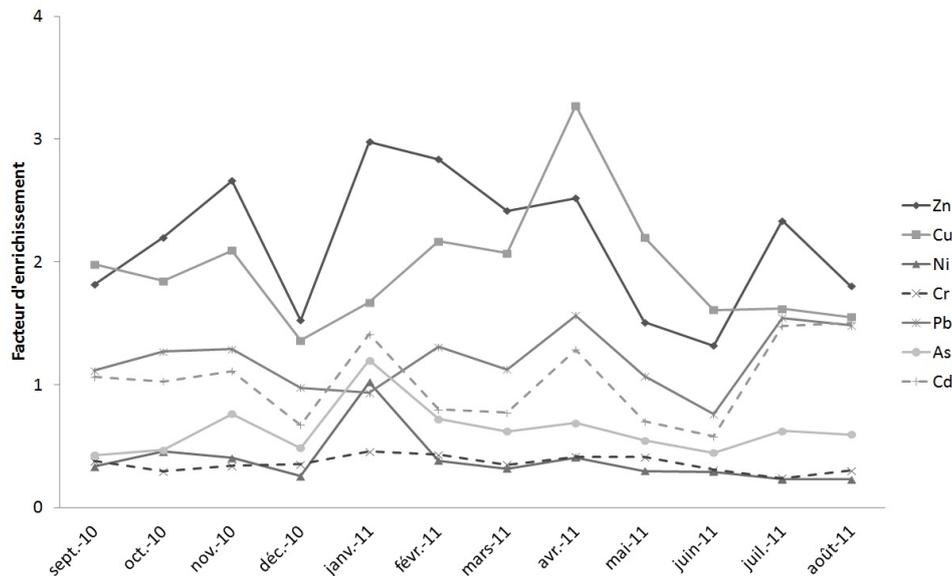


FIGURE 4.19: Facteurs d'enrichissement mensuels à l'exutoire du bassin versant du Pin Sec

On remarque que la plupart des ETM ont un facteur d'enrichissement proche de 1, c'est à dire que ces éléments ne présentent pas d'enrichissement par rapport aux valeurs de référence du bruit de fond (Song et Gao, 2011). En revanche, pour le zinc et le cuivre, on remarque que

le facteur d'enrichissement peu atteindre 3 ; pour ces éléments les facteurs d'enrichissement ne sont pas significatifs et ne semblent pas indiquer d'influence anthropique. En règle générale on considère qu'un élément est significativement enrichi lorsque son facteur d'enrichissement est supérieur à 10 (Baque, 2006).

Lamprea (2009) avait montré que les concentrations en ETM sur le site du Pin Sec étaient proches du bruit de fond, mis à part pour le zinc. Les facteurs d'enrichissement que nous avons trouvés ici confirment bien cette hypothèse, il se peut donc que les facteurs plus forts pour le zinc et le cuivre soient liés ponctuellement au trafic automobile. Le fait que l'on ne puisse pas voir distinctement cet enrichissement s'explique car nous avons travaillé sur des échantillons moyens, ce qui ne permet pas de distinguer ce genre de pic d'apport anthropique.

Les rapports des ETM entre eux n'ont pas montré d'origines significatives, cependant nous avons observé que le rapport V/Ni était beaucoup plus élevé que dans l'air variant de 0,42 à 1,58. Rappelons qu'entre 0,52 et 1.85 ce rapport est caractéristique des activités liées au pétrole. Il est possible que des fuites de carburant automobile se retrouvent dans les eaux pluviales, ce même constat sur ce bassin avait déjà été fait (Lamprea, 2009).

Les observations au MEB n'ont également pas pu être réalisées à l'exutoire, toutefois les observations faites par Lamprea (2009) avait montré une forte concentration en particules composées d'éléments d'origines terrigènes, ce qui est assez cohérent avec les facteurs d'enrichissement trouvés. L'érosion des sols explique majoritairement la source de ces particules (Ebert *et al.*, 2004).

Des particules sphériques issues de la combustion avaient également été retrouvées.

La grande différence par rapport aux particules observées dans l'atmosphère est la présence d'algues unicellulaires (diatomées).

#### 4.2.4 Conclusion sur l'origine des polluants

La caractérisation de l'origine des polluants métalliques n'a pas permis de distinguer d'origines précises. En effet, dans l'atmosphère aucun des rapports n'a été significatif. L'observation au microscope électronique à balayage a montré un faible taux de particules, principalement d'origine naturelle. Mais quelques particules d'origine anthropique, notamment issues des processus de combustion (trafic automobile), ont été détectées. Les rapports des hydrocarbures aromatiques polycycliques entre eux montrent une origine principalement due au trafic automobile.

À l'exutoire les facteurs d'enrichissement restent dans des ordres de grandeurs caractéristiques du bruit de fond géochimique. Les concentrations en polluants sont faibles tout au long du suivi, il est donc très difficile de déterminer une origine. Lors des études antérieures ce même type de constat avait été fait, seuls les HAP peuvent être considérés avec certitude comme liés au trafic automobile.

### 4.3 Conclusion chapitre 4

Cette année de suivi nous a permis de réaliser un bilan complet du dépôt atmosphérique métallique. Une méthode innovante, développée par l'IRSN, a été mise en œuvre pour le calcul du dépôt sec. Cette méthode, qui prend en compte la nature des différentes surfaces urbaines a montré que la contribution du dépôt sec est moins importante que celle estimée dans les études

précédentes. Les méthodes habituellement utilisés dans la littérature ont tendance à surestimer le dépôt sec. Notre connaissance des différentes surfaces nous a permis d'établir les masses de polluants déposées par dépôt sec sur la totalité des surfaces (verticales ou horizontales) du bassin versant. Une grande incertitude concerne la prise en compte des masses d'ETM déposées sur les surfaces enherbées, celle-ci n'a donc pas été prise en compte dans le calcul des bilans de pollution. Nous avons également fait l'hypothèse que les métaux déposés sur les autres surfaces sont entièrement lessivés lors des événements pluvieux.

Des variations importantes des masses de métaux dans l'air ainsi que dans les précipitations ont été observées tout au long de l'année. Le même type de variation a été observé à l'exutoire du bassin versant, ce qui engendre des contributions mensuelles variables tout au long du suivi. La forte pluviométrie sur la fin de l'année 2010 pourrait être responsable d'un plus fort lessivage des surfaces urbaines engendrant une contribution plus forte des eaux de ruissellement par rapport au dépôt atmosphérique. Il est à noter que le printemps beaucoup plus sec que la moyenne a engendré une contribution forte de l'atmosphère à la pollution des eaux pluviales.

En ce qui concerne l'origine des polluants, les ratios de métaux n'ont pas permis, que ce soit dans l'atmosphère (pluie et  $PM_{10}$ ) ou à l'exutoire, de déterminer une origine distincte probablement en raison des faibles concentrations observées. Ces résultats sont confirmés par les observations au MEB prouvant l'abondance des particules d'origine naturelle. En revanche, les rapports de HAP dans les  $PM_{10}$  ont confirmé une origine principalement issue du trafic automobile, ce qui est en accord avec les particules observées au MEB provenant d'activités anthropiques. À l'exutoire les facteurs d'enrichissement souvent proches de 1 confirment la faible pollution métallique observée sur le bassin du Pin Sec.

# Conclusions et perspectives

## Synthèse des principaux résultats

La pollution urbaine est au cœur de nombreuses études depuis une trentaine d'années. Si l'étude des processus de transfert des polluants dans les eaux urbaines a été largement détaillée, en revanche la contribution des dépôts atmosphériques est encore mal estimée. Nous avons vu dans le chapitre 1 que le dépôt sec atmosphérique a largement été mesuré de différentes manières, que ce soit par différence entre le dépôt total et le dépôt humide ou par des mesures directes avec des bacs, ou coupelles en PVC. Cependant, dans l'ensemble des études répertoriées, ces méthodes de mesure du dépôt sec atmosphérique en milieu urbain ne tiennent pas compte des différentes natures des surfaces urbaines (tuile, bitume, enduit de façade), ce qui peut engendrer une surestimation des flux de dépôt. Cette surestimation a des conséquences par la suite sur les bilans de polluants à l'échelle des bassins versants urbains. Afin de mieux quantifier le dépôt sec, nous avons vu qu'il était possible d'utiliser des traceurs d'aérosol naturellement présents dans l'atmosphère. Leur utilisation peut permettre de calculer des vitesses de dépôt et donc, connaissant les concentrations atmosphériques, de calculer les flux de dépôt sec atmosphérique. Le chapitre 1 a aussi permis de caractériser la pollution urbaine, que ce soit dans l'atmosphère ou dans les eaux (précipitations et ruissellement) tout en pointant les aspects réglementaires et le transfert des polluants d'un compartiment environnemental à l'autre. L'aspect réglementaire a montré que la teneur des polluants dans l'atmosphère est de plus en plus réglementée et que le dépôt atmosphérique doit être pris en compte. La réglementation pour les eaux est aussi de plus en plus stricte et des objectifs de qualité doivent être atteints à court terme. Ce travail s'inscrit donc directement dans une stratégie de meilleure gestion de la qualité des rejets urbains en particulier grâce à une meilleure évaluation de la contribution des retombées atmosphériques.

L'aspect innovant de ce travail, mené au sein du projet ANR INOGEV (Innovation pour une Gestion durable de l'Eau en Ville) en collaboration avec l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire), a consisté à utiliser une méthode originale de mesure du dépôt sec atmosphérique prenant en compte différents types de surfaces urbaines et basée sur l'utilisation du Béryllium 7 ( $^7\text{Be}$ ).

Un suivi d'une année a été mis en place pour mesurer les concentrations en polluants (métaux traces, HAP, pesticides) dans l'air, dans l'eau de pluie et dans les eaux à l'exutoire du bassin versant urbain du Pin Sec à Nantes. Ce suivi visait à établir un bilan des flux de polluants. Par ailleurs, afin de vérifier que le  $^7\text{Be}$  pouvait effectivement être utilisé pour quantifier les flux de polluants, nous avons comparé les spectres granulométriques de ce traceur avec les spectres des polluants étudiés.

Concernant l'évaluation des incertitudes de mesure des polluants atmosphériques, il apparaît que celles des composés tels que les HAP et les pesticides sont difficiles à évaluer. En effet les

techniques de prélèvement atmosphérique ne peuvent pas dans notre cas garantir une bonne identification des fractions particulaires et gazeuses, notamment pour les composés organiques volatils à semi volatils, en raison des effets de perçage.

Les études granulométriques nous ont permis de confirmer que le  $^{7}\text{Be}$  pouvait être considéré comme un traceur des aérosols. Comme nous l'avons vu, si un polluant atmosphérique présente un spectre granulométrique similaire en masse à celui du spectre des aérosols sur lequel se fixe le béryllium 7, on peut considérer que ce polluant a la même dynamique de dépôt que le  $^{7}\text{Be}$ . Les résultats de granulométrie nous ont montré en outre que les spectres des polluants étaient similaires et que les polluants se fixaient majoritairement sur le mode accumulation des aérosols. Pour certains polluants en revanche, nous observons des modes grossiers ( $>$  à  $1\ \mu\text{m}$ ) dûs probablement à des phénomènes de resuspension dans l'atmosphère (processus d'abrasion mécanique), et aussi à des phénomènes de condensation sur les aérosols entraînant une augmentation de leur taille. Étant donné que dans notre étude les vitesses de dépôt ont été mesurées sur des périodes mensuelles, nous pouvons considérer que l'incidence de ces quelques "modes grossiers" occasionnels est négligeable. Les mesures des vitesses de dépôt ont été réalisées sur des sites différents du site d'étude. Mais on a par ailleurs montré que la vitesse de dépôt pour un type de surface donné est conditionnée fortement par les paramètres météorologiques. Ces paramètres s'étant révélés semblables sur les sites de détermination des vitesses et sur le site d'étude, on a donc pu à partir des concentrations dans l'air sur celui-ci, déterminer des dépôts pour les différentes surfaces.

La relation liant les concentrations en polluants dans les particules atmosphériques aux vitesses de dépôt a permis de calculer des flux mensuels de dépôt sec en fonction de différentes surfaces urbaines. Les résultats montrent que la nature des surfaces urbaines va avoir un effet important sur les flux. Ainsi, des surfaces rugueuses comme l'herbe et le bitume vont favoriser grandement le dépôt, tandis que des surfaces plus lisses comme le verre vont le limiter fortement. Ces constatations ont été établies pour les métaux et les HAP. En revanche les pesticides n'ont jamais été détectés dans les aérosols lors de ce suivi, mais il est probable que leur comportement serait identique.

Les mesures effectuées sur les dépôts humides ont mis en évidence une différence d'abondance relative des éléments traces métalliques dans l'atmosphère et dans les dépôts humides. Il se peut que les granulométries des polluants puissent expliquer des taux de rabattement par la pluie plus ou moins forts suivant les caractéristiques de celle-ci, mais cette hypothèse n'a pu être confirmée. La pluie ne semble pas expliquer de manière significative la diminution des ETM dans l'atmosphère. Des problèmes analytiques dus à la méthode d'extraction rendent délicate l'interprétation des résultats relatifs aux HAP dans les précipitations et dans les eaux à l'exutoire.

Le calcul des flux de polluants à l'exutoire montre que le zinc est le métal le plus abondant, suivi du cuivre et du plomb mais leurs concentrations moyennes restent faibles ( $\text{Zn}$  :  $232,6\ \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{Cu}$  :  $45,4\ \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{Pb}$  :  $30,6\ \mu\text{g L}^{-1}$ ). Parmi les 46 pesticides recherchés seuls le glufosinate et le lindane ont été détectés, la présence de ce dernier est surprenante car il est interdit depuis 1992. La diminution très nette des pesticides par rapport aux études antérieures est confirmée par une enquête menée en 2012 sur le quartier du Pin Sec concernant l'utilisation de

ces substances par les services municipaux et les particuliers.

L'ensemble des résultats obtenus dans le chapitre 3 nous permet d'établir un bilan global pour les métaux. Les flux secs et humides ont été comparés et montrent des variations fortes d'un élément à l'autre, mais révèlent cependant une contribution du dépôt sec beaucoup moins importante que celle rapportée dans la littérature (Zn : 30 %, Cu : 52 %, Pb : 73 % en moyenne annuelle). Ces résultats confirmeraient la surestimation faite lors des études précédentes ne tenant pas compte de la nature des surfaces urbaines. Cette répartition entre les flux sec et humide est variable d'un mois à l'autre, mais ne s'explique pas entièrement par la pluviométrie. En tenant compte des différentes surfaces estimées sur le bassin versant, nous avons pu réaliser un bilan de masse des dépôts secs métalliques, ce qui couplé au bilan de masse apporté par dépôt humide nous a permis d'établir un bilan de masse de polluants apporté par l'atmosphère. Pour l'établissement du bilan nous n'avons premièrement pas pris en compte la masse sèche déposée sur l'herbe qui n'est pas une surface imperméable. Nous avons fait l'hypothèse par ailleurs que toute la masse déposée sur les surfaces imperméables sera lessivée, ce qui n'est que partiellement vrai, une partie restant probablement fixée sur les surfaces. Les principaux résultats confirment bien une contribution moins importante de l'atmosphère au bilan de pollution des eaux pluviales. La contribution varie fortement d'un élément à l'autre, on a vu par exemple que des éléments comme le cadmium (33 %), le chrome (25 %) et le nickel (33 %) ont une contribution atmosphérique plus forte que des éléments comme le zinc (12 %), le plomb (8 %) et le vanadium (11 %). Cette contribution atmosphérique varie aussi fortement d'un mois à l'autre, principalement en raison des variations des concentrations en polluants. Les processus de lessivage sur les surfaces urbaines, eux aussi variables d'un mois à l'autre, font par ailleurs varier la contribution des eaux de ruissellement. Il convient cependant de garder à l'esprit que la faiblesse des concentrations en polluants rend délicate l'interprétation des résultats.

Nous avons par la suite entrepris de préciser l'origine des polluants. Les résultats des ratios entre les ETM dans l'air n'ont pas permis de déterminer d'origines précises. Comme cela a été montré lors des études précédentes, le bassin versant du Pin Sec ne semble pas être sous influence de l'usine d'incinération des ordures ménagères Valorena. À l'exutoire, les facteurs d'enrichissement calculés pour les ETM ont des valeurs proches du bruit de fond, ne montrant pas d'influence des activités anthropiques. Il est possible que les faibles concentrations mesurées ne permettent pas d'aboutir à des déterminations significatives. En revanche les rapports de HAP dans l'air apparaissent indiquer des sources issues du trafic automobile, mais la pollution sur le bassin versant du Pin Sec reste faible.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) confirment que la majorité des particules atmosphériques est d'origine naturelle : pollens, bactéries, abrasion et remise en suspension de matériel crustal (aluminosilicates), aérosols marins (NaCl). Quelques particules anthropiques (suies et cendres) ont été détectées, elles sont probablement issues du trafic automobile. Cependant, le MEB ne permet pas de distinguer les particules inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , limitant ainsi l'observation des particules atmosphériques.

## Perspectives

Une approche originale a été mise en place dans le cadre de ce travail de recherche au cours duquel l'accent a été mis sur le compartiment atmosphérique. Toutefois, le bilan de masse présenté ici montre ses limites en particulier pour la prise en compte des surfaces perméables comme l'herbe. Nous avons vu qu'une part importante du dépôt sec se dépose sur l'herbe et nous avons fait l'hypothèse que les particules (et polluants associés) n'étaient pas lessivées mais pouvaient, au contraire s'infiltrer dans la nappe. Il conviendrait de vérifier cette hypothèse par des essais de lessivage sur éprouvettes prenant en compte la durée et l'intensité de la pluie. De plus, afin de compléter nos résultats, il serait utile de mettre en place un suivi des polluants dans la nappe ; ce suivi est possible grâce à un réseau de piézomètres installé sur le bassin du Pin Sec dans le cadre de l'ONEVU. De même, des mesures dans le ruisseau des Gohards qui reçoit les effluents du Pin Sec, pourraient être envisagées afin d'estimer l'impact des rejets urbains.

Nous avons vu l'influence de la nature des surfaces sur les flux de dépôt sec. Une estimation assez précise des différentes surfaces a été faite sur le bassin du Pin Sec, elle pourrait sans doute être affinée. Il semblerait aussi important, lors de travaux de recherche futurs, de prendre en compte l'orientation des surfaces car le dépôt n'est pas le même suivant l'inclinaison de la surface.

Les résultats présentés dans ce travail novateur sont bien sûr assortis d'incertitudes ; nous les avons listées mais il ne nous a pas été possible de toutes les quantifier. Il est indispensable, pour les recherches futures qui seront menés notamment sur le dépôt sec des polluants en milieu urbain, d'apporter des informations complémentaires sur la précision des résultats.

Nous avons souligné les problèmes liés au suivi mensuel, notamment dans la répartition des polluants dans les fractions dissoutes et particulaires dans les eaux et dans les fractions particulière et gazeuse des aérosols. Il serait donc souhaitable par la suite, de poursuivre ces études sur des périodes plus courtes, voire événementielles. Rappelons cependant que l'échelle mensuelle a été choisie en raison des concentrations très faibles des particules dans l'atmosphère, ne permettant pas de déterminer les vitesses de dépôt à l'échelle journalière dans le contexte étudié. Dans un souci de cohérence, il était indispensable d'avoir la même durée pour les mesures des vitesses de dépôt et celles des polluants. Passer à une échelle de mesure plus fine n'est envisageable que dans un contexte plus pollué que le Pin Sec.

Malgré quelques faiblesses liées à son caractère novateur, cette étude a souligné les problèmes inhérents aux travaux menés antérieurement et qui ne prenaient pas en compte la nature des surfaces urbaines. Il serait intéressant qu'à l'avenir la méthode proposée ici soit mise en œuvre sur d'autres sites, en particulier à l'échelle nationale au sein du SOERE URBIS.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux métaux traces, HAP et pesticides, nous avons vu que leurs concentrations sont souvent très faibles. D'autres molécules devraient être recherchées, en particulier les alkyphénols et les polybromodiphényléthers (PBDE) qui semblent ubiquistes en milieu urbain. Elles sont d'ailleurs actuellement analysées dans le cadre du projet INOGEV.

Les pistes de recherche mentionnées ci-dessus nécessitent des moyens importants, financiers et humains. Comme cela a été le cas pour cette étude, elles ne pourront être développées de façon optimum que grâce à une collaboration efficace entre les équipes de recherche, mais aussi grâce à une poursuite de l'implication des collectivités.



# Bibliographie

- AFFREZO, J. et COLIN, J. (1988). Rain aerosol coupling in urban area : scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes. *Atmospheric Environment*, 22:929 – 935. (Cité page 43.)
- AFNOR (2009). Nf iso 21458 qualité de l'eau : Dosage du glyphosate et de l'ampa. Rapport technique, Association française de normalisation. (Cité page 85.)
- AGLAE (2011). Informations générales. Rapport technique, AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement). (Cité page 91.)
- AIR PAYS DE LA LOIRE (2005). Mesure de produits phytosanitaires en zones viticoles et urbaines de loire atlantique. campagne 2004. Rapport technique, Air Pays de la Loire. (Cité page 125.)
- AIR PAYS DE LA LOIRE (2011). Rapport annuel 2011 : La qualité de l'air dans les pays de la loire. Rapport technique, Air Pays de la Loire. (Cité pages 115, 117 et 118.)
- AL-AZMI, D., SAYED, A. M. et YATIM, H. A. (2001). Variations in 7be concentrations in the atmosphere of kuwait during the period 1994 to 1998. *Applied Radiation and Isotopes*, 55(3):413 – 417. (Cité page 25.)
- AL-MALACK, H. (2001). Migration of lead from unplasticized polyvinyl chloride pipes. *Journal of Hazardous Materials*, pages 263–274. (Cité page 41.)
- ALFARO, S. C., RAJOT, J. L. et NICKLING, W. (2004). Estimation of pm20 emissions by wind erosion : main sources of uncertainties. *Geomorphology*, 59:63 – 74. (Cité page 48.)
- ALLEN, A., NEMITZ, E., SHI, J., HARRISON, R. et GREENWOOD, J. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the united kingdom. *Atmospheric Environment*, 35(27):4581 – 4591. (Cité pages 39 et 42.)
- ALLEN, J. (1997). *Atmospheric partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Thèse de doctorat, Massachussetts Institute of Technology. (Cité pages 101 et 130.)
- ARIMOTO, R., DUCE, R., RAY, B. et UNNI, C. (1985). Atmospheric trace elements at enwetak atoll : Transport to the ocean by wet and dry deposition. *Journal of Geophysical Research*, 90:2391 – 2408. (Cité page 184.)
- ATKINSON, R., GUICHERIT, R., HITES, R., PALM, W., SEIBER, J. et VOOGT, P. D. (1999). Transformations of pesticides in the atmosphere : a state of the art. *Journal of Water and Soil Pollution*, 115:219–243. (Cité page 51.)

- AZIMI, S. (2004). *Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité pages 31 et 43.)
- AZIMI, S., ROCHER, V., GARNAUD, S., VARRAULT, G. et THEVENOT, D. R. (2005). Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (paris, france). *Chemosphere*, 61:645 – 651. (Cité pages 44, 57, 124, 139, 141, 162, 173, 174 et 175.)
- BAEK, S., FIELD, R., GOLDSTONE, M., KIRK, P., LESTER, J. et PERRY, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic hydrocarbons : sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil Pollution*, 60:279–300. (Cité page 58.)
- BAGGA, I. (2012). *Mesure et analyses des flux thermo-hydriques en zone urbaine hétérogène (SAP de l'IRSTV)*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. (Cité pages 61, 103, 104, 105, 112 et 113.)
- BAQUE, D. (2006). *Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates*. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier. Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, UMR 5563. (Cité pages 184 et 185.)
- BECOUZE, C. (2010). *Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux*. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. (Cité pages 31, 32, 36, 42, 43, 44, 52, 79, 87, 128, 131, 136, 149, 171 et 172.)
- BEDOS, C., CELLIER, P., CLAVET, R., BARRIUSO, E. et GABRIELLE, B. (2002). Mass transfert of pesticides into atmosphere by volatilization from soil and plants : overview. *Agronomie*, 22:21–33. (Cité page 48.)
- BELL, M. et DAVIS, D. (2001). Reassessment of the lethal london fog of 1952 : indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution. *Environmental Health Perspective*, 3:389 – 394. (Cité page 1.)
- BERTHIER, E. (1999). *Contribution a une modelisation hydrologique a base physique en milieu urbain. Elaboration du modèle et première évaluation*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble. (Cité page 135.)
- BERTRAND-KRAJEWSKI, J.-L., CHEBBO, G., JOANNIS, C. et LAPLACE, D. (2000). *Mesures en Hydrologie Urbaine et Assainissement*. (Cité page 70.)
- BIDLEMAN, T. et FOREMAN, W. (1987). Vapor-particle partitioning of semi volatile organic compounds; source and fates of aquatic pollutants. In *R.A. a. E.S.J. Hites Washington, DC, American Chemical Society : 27*. (Cité page 48.)
- BISHOP, G. P. et CRAMP, T. J. (1988). The effect of chemical and physical forma of atmospheric releases of radionuclides on environmental behaviour. Rapport technique, ANS Report No. 2132-1, Associated Nuclear Services Ltd. (Cité page 32.)
- BLANCHOU, H., FARRUGIA, F. et MOUCHEL, J. M. (2004). Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere*, 55(6):905 – 913. (Cité page 47.)
- BOSSAN, D., WORTHAM, H. et MASCLLET, P. (1995). Atmospheric transport of pesticides adsorbed on aerosols i. photodegradation in simulated atmosphere. *Chemosphere*, 30(1):21 – 29. (Cité page 51.)

- BOURCIER, L. (2009). *Transport et dépôt de particules et radionucléides au puy de Dôme, France*. Thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences fondamentales. (Cité page 25.)
- BRESSY, A. (2010). *Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales*. Thèse de doctorat, Université Paris Est. (Cité pages 15, 44, 57, 79, 147 et 154.)
- BRIAND, O., BERTRAND, F., SEUX, R. et MILLET, M. (2002). Comparaison of different techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *The Science of the Total Environment*, 288:99–213. (Cité pages 47 et 48.)
- BRIAND, O., MILLET, M., BERTRAND, F., CELLIER, P., BEDOS, C. et SEUX, R. (2003). Atmospheric concentrations and volatilisation fluxes of two herbicides applied maize. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12:675–677. (Cité page 48.)
- BROMBACH, H. et FUCHS, S. (2005). A nex database on urban runoff pollution : comparaison of separate and combined sewer systems. *Water Science and Technology*, 51:119–128. (Cité page 34.)
- BROST, R. A., FEICHTER, J. et HEIMANN, M. (1991). Three-dimensional simulation of 7be in a global climate model. *J. Geophys. Res.*, 96(D12):22423–22445. (Cité page 25.)
- BUAT-MÉNARD, P. (1979). *Influence de la retombée atmosphérique sur la chimie des métaux en traces dans la matière en suspension de l'Atlantique nord*. Thèse de doctorat, Paris VI. (Cité page 184.)
- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIÉRARD, C. et GARRIGUES, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58:85 – 97. (Cité page 59.)
- CARICCHIA, A. M., CHIAVARINI, S. et PEZZA, M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of naples (italy). *Atmospheric Environment*, 33(23):3731 – 3738. (Cité pages 54 et 101.)
- CELLE-JEANTON, H., TRAVI, Y., LOÏE-PILOT, M.-D., HUNEAU, F. et BERTRAND, G. (2009). Rainwater chemistry at a mediterranean inland station (avignon, france) : Local contribution versus long-range supply. *Atmospheric Research*, 91(1):118 – 126. (Cité page 136.)
- CHAN, Y. C., SIMPSON, R. W., MCTAINSH, G. H. et VOWLES, P. D. (1997). Characteristaion of chemical species in pm2.5 and pm10 aerosols on brisbane, australia. *Atmospheric environment*, 31:3773–3785. (Cité page 46.)
- CHAO, J., CHIU, Y., LEE, H. et LEE, M. (2012). Deposition of beryllium-7 in hsinchu, taiwan. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(2):415 – 422. (Cité page 93.)
- CHEBBO, G. et GROMAIRE, M. (2004). The experimental urban catchment "le marais" in paris : what lesson can be learned from it ? *Journal of Hydrology*, 299:312 – 323. (Cité page 172.)
- CHIFFOLEAU, J. (2007). La contamination métallique. Rapport technique, IFREMER, Région Haute Normandie, (Programme scientifique Seine-Aval). (Cité page 41.)
- CITEPA (2011). Emissions dans l'air en france substances relatives à l'accroissement de l'effet de serre. Rapport technique, Centre Interprofessionnel Technique d'études de la Pollution Atmosphérique. (Cité pages 15 et 40.)

- CLOZEL, B., RUBAN, V., DURAND, C. et CONIL, P. (2006). Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*, 21(10):1781 – 1798. (Cité page 27.)
- COLBECK, I., ATKINSON, B. et JOHAR, Y. (1997). The morphology and optical properties of soot produces by different fuels. *Journal of aerosol science*, 28:715 – 723. (Cité page 180.)
- COLEMAN, P. (1997). Observations on pah, pcb, and pcdd/f trends in u.k. urban air. *Environmental Science and Technology*, 31:2120–2124. (Cité page 55.)
- COLOMBO, J., PELLETIER, E., BROCHU, C. et KHALIL, M. (1989). Determination of hydrocarbon using n-alcane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. case study : Rio de la plata estuary, argentina. *Environmental Science and Technology*, 23:888–894. (Cité pages 58 et 59.)
- COMBET, E., JAROSZ, J., MARTIN-BOUYER, M., PATUREL, L. et SABER, A. (1993). Mesure par spectrofluorométrie shpo'skii des émissions unitaires en hap de 30 véhicules légers à essence et diesel selon huit cycles représentatifs. *Science of The Total Environment*, 134:147–160. (Cité page 54.)
- CROSS, J., WALKLATE, P., MURRAY, R. et RICHARDSON, G. (2001). Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer : 1. effects of spray liquid flow rate. *Crop Protection*, 20(1):13 – 30. (Cité page 47.)
- DAHL, A., GHARIBI, A., SWIETLICKI, E., GUDMUNDSSON, A., BOHGARD, M. et LJUNGMAN, A. (2006). Traffic generated emissions of ultrafine particles from pavement tire interface. *Atmospheric Environment*, 40:1314–1323. (Cité page 99.)
- DAMAY, P. (2010). *Détermination expérimentale de la vitesse de dépôt sec des aérosols submicroniques en milieu naturel : Influence de la granulométrie, des paramètres micrométéorologique et du couvert*. Thèse de doctorat, Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville. (Cité pages 25, 29 et 31.)
- DÉCRET N° 2010/1250 (2010). portant transposition de la directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. JO du 23 Octobre 2010. (Cité pages 2 et 3.)
- DÉCRET N°2002-213 (2002). Portant transposition des directives 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 et 2000/69/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 novembre 2000 et modifiant le décret n° 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. JOUE du 19 février 2002. (Cité pages 42 et 116.)
- DELHOMME, O. (2008). *Etude de la variabilité et de l'évolution de la composition chimique de l'aérosol organique en fonction du lieu et de la période de prélèvement*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg. (Cité pages 15, 54, 56, 58, 86 et 91.)
- DELHOMME, O., RAEPPEL, C., BRIAND, O. et MILLET, M. (2011). Analytical method for assessing potential dermal exposure to pesticides of a non-agricultural occupationally exposed population. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399:1325–1334. (Cité page 73.)
- DELHOMME, O., RIEB, E. et MILLET, M. (2007). Solid phase extraction and lc with fluorescence detection for analysis of pahs in rainwater. *Chromatographia*, 65:163–171. (Cité pages 56 et 79.)

- DEMBELÉ, A. (2010). *MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie : mesure et modélisation des flux événementiels*. Thèse de doctorat, Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale (LGCIE). (Cité pages 31 et 32.)
- DESBOEUF, K. (2001). *Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses*. Thèse de doctorat, Université Paris-Diderot-Paris VII. (Cité page 21.)
- DIBB, J. E. (1989). Atmospheric deposition of beryllium-7 in the chesapeake bay region. *Journal of Geophysical Research*, 94:2261–2265. (Cité page 25.)
- DIONEX (2000). *Dionex ASE 300 : Accelerated solvent extractor*. DIONEX. (Cité page 73.)
- DIRECTIVE N° 1999/30/CE 22 (1999). Relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant du 22 avril 1999. JOUE du 22/04/1999. (Cité page 42.)
- DIRECTIVE N° 2008/50/CE (2008). concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'europe. JOUE n° L 152 du 11 juin 2008. (Cité pages 1 et 22.)
- DIRECTIVE N° 91/414/CEE (1991). concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. JOCE n° L 230 du 19 août 1991. (Cité page 47.)
- DIRECTIVE N° 98/8/CE (1998). concernant la mise sur le marché des produits biocides. (JOCE n° L 123 du 24 avril 1998). (Cité page 47.)
- DIRECTIVE N°2000/60/CE (2000). établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. JOCE du 22 décembre 2000. (Cité page 34.)
- DIRECTIVE N°2004/107/CE (2004). Concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant du 15 décembre 2004. (JOUE n° L 23 du 26 janvier 2005). (Cité pages 1, 22, 42 et 131.)
- DIRECTIVE N°2008/105/CE (2008). du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du conseil 82/176/cee, 83/513/cee, 84/156/cee, 84/491/cee, 86/280/cee et modifiant la directive 2000/60/ce. Journal officiel L 348 du 24 décembre 2008. (Cité pages 15, 35 et 36.)
- DIRECTIVE N°91/271/CEE (1991). relative au traitement des eaux urbaines résiduaires. JOCE n° L. 135/40 du 30 mai 1991. (Cité page 147.)
- DIRECTIVE N°98/15/CE (1998). portant modification de la directive 91/271/cee du conseil en ce qui concerne certaines prescriptions fixées à son annexe i. JO n° L 067 du 07/03/1998. (Cité page 147.)
- DÖRR, G., HIPPELEIN, M., KAUPP, H. et HUTZINGER, O. (1996). Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in germany : Part vi : Levels and profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) in ambient air. *Chemosphere*, 33(8):1569 – 1578. (Cité pages 58 et 59.)
- DRUART, C. (2011). *Effets des pesticides de la vigne sur le cycle biologique de l'escargot dans divers contextes d'exposition*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comte. (Cité page 85.)

- DUEÑAS, C., FERNÁNDEZ, M., CAÑETE, S. et PÉREZ, M. (2009).  $^{7}\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  concentration ratio in ground level air in Málaga (36.7°N, 4.5°W). *Atmospheric Research*, 92(1):49 – 57. (Cité pages 94, 96 et 97.)
- DURAND, C., RUBAN, V., AMBLÈS, A. et OUDOT, J. (2004). Characterization of the organic matter of sludge : determination of lipids, hydrocarbons and pahs from road retention/infiltration ponds in france. *Environmental Pollution*, 132(3):375 – 384. (Cité page 60.)
- EBERT, M., WEINBRUCH, S., HOFFMANN, P. et ORTNER, H. M. (2004). The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis. *Atmospheric Environment*, 38(38):6531 – 6545. Contains Special Issue section on Measuring the composition of Particulate Matter in the EU. (Cité pages 27, 32, 38 et 185.)
- EM, T. et MS, M. (1998). *Solid Phase Extraction : Principles and Practice*. (Cité page 79.)
- FEELY, H. W., LARSEN, R. J. et SANDERSON, C. G. (1989). Factors that cause seasonal variations in beryllium-7 concentrations in surface air. *Journal of Environmental Radioactivity*, 9(3):223 – 249. (Cité pages 25, 94 et 96.)
- FEIGENBRUGEL, V. (2005). *Devenir atmosphérique des pesticides : Distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. (Cité pages 47, 48 et 51.)
- FERNANDEZ, P., GRIMALT, J. et VILANOVA, R. (2002). Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of europe. *Environmental Science and Technology*, 36:1162–1168. (Cité page 49.)
- FINIZIO, A., MACKAY, D., BIDLÉMAN, T. et HARNER, T. (1997). Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment*, 31(15):2289 – 2296. (Cité page 49.)
- FLOCH, M. L. (2004). *Caractérisation physico-chimique et tracage des émissions particulières métalliques d'une usine d'incinération d'ordures ménagères dans l'air ambiant. Exemple de l'UIOM de Toulon (Var, France)*. Thèse de doctorat, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille (Aix-Marseille III). (Cité page 45.)
- FLOCH-BARNEAUD, A., FABRE, L. et HULOT, C. (2009). Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, l'air et les denrées alimentaires en france au 1er novembre 2009. Rapport technique, INERIS. (Cité page 36.)
- FLOSSMANN, A. I. (1998). Interaction of aerosol particles and clouds. *J. Atmos. Sci.*, 55(5):879–887. (Cité page 31.)
- FROMME, H., ODDOY, A., PILOTY, M., KRAUSE, M. et LAHRZ, T. (1998). 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. (Cité page 59.)
- GALLOWAY, J., THORTON, J., NORTON, S., VOLCHOK, H. et MCLEAN, R. (1982). Trace metals in atmospheric deposition : a reveiw and assessment. *Atmospheric Environment*, 16:1677 – 1700. (Cité page 162.)

- GAO, Y., NELSON, E., FIELD, M., DING, Q., LI, H., SHERRELL, R., GIGLIOTTI, C., RY, D. V., GLENN, T. et EISENREICH, S. (2002). Characterization of atmospheric trace elements on pm2.5 particulate matter over the new york new jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment*, 36(6):1077 – 1086. (Cité page 42.)
- GARNAUD, S., MOUCHEL, J. M., CHEBBO, G. et THEVENOT, D. R. (1999). Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in paris district : comparison with urban runoff. *The science of the total environment*, 235:235–245. (Cité pages 32, 43 et 142.)
- GARNAUD, S., MOUCHEL, J. M., CHEBBO, G. et THEVENOT, D. R. (2001). Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. *Techniques Sciences Méthodes*, 5:30–40. (Cité pages 42, 43, 44, 106, 129 et 162.)
- GASPERI, J. (2006). *Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement parisien*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité pages 15, 54, 57, 59, 139 et 176.)
- GEFFARD, O., GEFFARD, A., HIS, E. et BUDZINSKI, H. (2003). Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to crassostrea gigas embryos and larvae. *Marine Pollution Bulletin*, 46(4):481 – 490. (Cité page 79.)
- GHANEM, A., BADOS, P., ESTAUN, A. R., de ALENCASTRO, L. F., TAIBI, S., EINHORN, J. et MOUGIN, C. (2007). Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in french urban sewage sludge. *Chemosphere*, 69(9):1368 – 1373. (Cité page 73.)
- GIANINI, M., GEHRIG, R., FISCHER, A., ULRICH, A., WICHSER, A. et HUEGLIN, C. (2012). Chemical composition of pm10 in switzerland : An analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999. *Atmospheric Environment*, 54(0):97 – 106. (Cité page 184.)
- GIERAY, R., WIESER, P., ENGELHARDT, T., SWIETLICKI, E., HANSSON, H. C., MENTES, B., ORSINI, D., MARTINSSON, B., SVENNINGSSON, B., NOONE, K. J. et HEINTZENBERG, J. (1997). Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis. *Atmospheric Environment*, 31(16):2491 – 2502. The Great Dun Fell Cloud Experiment 1993, Eurotrac sub-project Ground-based Cloud Experiment (GCE). (Cité page 31.)
- GOLOMB, D., RYAN, D., EBY, N., UNDERHILL, J. et ZEMBA, S. (1997). Atmospheric deposition of toxics onto massachusetts bay–i. metals. *Atmospheric Environment*, 31(9):1349 – 1359. (Cité pages 57, 124, 139 et 142.)
- GORIAUX, M. (2006). *Etude des artefacts de prélèvement et de la distribution gaz-particules des HAP*. Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille 1 Ecole doctorale : Biosciences de l'environnement, Chimie et Santé. (Cité pages 55 et 56.)
- GRAEDEL, T. E., WESCHLER, C. J. et MANDICH, M. L. (1985). Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity. *Nature*, 317(6034):240–242. (Cité page 31.)
- GRANIER, L. K. et CHEVREUIL, M. (1997). Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the paris area, france. *Atmospheric Environment*, 31(22):3787 – 3802. (Cité page 48.)

- GROMAIRE, M. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : Caractéristiques et origines*. Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité pages 44 et 90.)
- HALLBERG, A., OGREN, J. A., NOONE, K. J., OKADA, K., HEINTZENBERG, J. et SVENNINGSSON, I. B. (1994). The influence of aerosol particle composition on cloud droplet formation. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19:153–171. 10.1007/BF00696587. (Cité page 31.)
- HEGG, D. A. (1991). Particle production in clouds. *Geophys. Res. Lett.*, 18(6):995–998. (Cité page 31.)
- HÖTZL, H., ROSNER, G. et WINKLER, R. (1992). Sources of present chernobyl-derived caesium concentrations in surface air and deposition samples. *Science of The Total Environment*, 119:231 – 242. (Cité page 25.)
- IBÁÑEZ, M., Óscar J. POZO, SANCHO, J. V., LÓPEZ, F. J. et HERNÁNDEZ, F. (2005). Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1081:145 – 155. (Cité pages 11 et 85.)
- IJIMA, A., SATO, K., YANO, K., TAGO, H., KATO, M., KIMURA, H. et FURUTA, N. (2007). Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion diusts for the evaluation of anitmony sources of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 41:4908–4919. (Cité page 99.)
- IOANNIDOU, A. (2011). Activity size distribution of  $^7\text{Be}$  in association with trace metals in the urban area of the city of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 45(6):1286 – 1290. (Cité pages 25, 66, 94 et 95.)
- IOANNIDOU, A. (2012).  $^7\text{be}$  aerosols and their deposition on the sea : a possible method to estimate trace metals deposition on the sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, 108:29 – 32. (Cité page 94.)
- IOANNIDOU, A., MANOLOPOULOU, M. et PAPASTEFANOU, C. (2005). Temporal changes of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in surface air at temperate latitudes ( $40^\circ\text{N}$ ). *Applied Radiation and Isotopes*, 63(2):277 – 284. (Cité pages 94 et 96.)
- JACOB, D. J., GOTTLIEB, E. W. et PRATHER, M. J. (1989). Chemistry of a polluted cloudy boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 94:12975–13002. (Cité page 31.)
- JAENNICKE, R. (1984). Our knowledge about the atmospheric aerosol. *Proceedings oh the 11<sup>th</sup> int. Conf. on Atmospheric Aerosol, Condensation and Ice Nuclei, Budapest, Service météorologique de Hongrie*, pages 99–107. (Cité page 25.)
- JENKINS, B. M., JONES, A. D., TURN, S. Q. et WILLIAMS, R. B. (1996). Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment*, 30(22):3825 – 3835. (Cité page 48.)
- JORDAN, C. E., DIBB, J. E. et FINKEL, R. C. (2003).  $^{10}\text{be}/^7\text{be}$  tracer of atmospheric transport and stratosphere-troposphere exchange. *J. Geophys. Res.*, 108(D8):4234–. (Cité page 25.)

- JUNGE, C. (1977). Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. fate of pollutants in air and water environments. *In I.H. Suffett*. (Cité pages 48 et 50.)
- KAYA, G. et TUNCEL, G. (1997). Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in ankara, turkey. *Atmospheric Environment*, 31(23):3985 – 3998. (Cité page 42.)
- KENNEDY, P. et GADD, J. (2003). Preliminary examination of trace elements in tyres, brake pads and road bitumen in new zealand. Rapport technique, Prepared for Ministry of Transport, New Zealand, Infrastructure Auckland. (Cité page 99.)
- KLOSTER, G., NIEHAUS, R. et STANIA, H. (1992). Storage stability of polycyclic aromatic hydrocarbons collected from ambient air using solid supports. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 342:405 – 408. (Cité page 71.)
- KOCH, D., JACOB, D. et GRAUSTEIN, W. (1996). Vertical transport of troposphere aerosols as indicated by  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in a chemical tracer model. *Journal of Geophysical REsearch*, 101:18151–16666. (Cité page 97.)
- KOLB, C. (1994). Laboratory studies of atmospheric heterogeneous chemistry. *In Advances in Physical Chemistry Series. World Scientific, Singapore*. (Cité page 51.)
- KOUTRAKIS, P. (1984). *Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multi-variable*. Thèse de doctorat, Université Paris VII. (Cité page 42.)
- KWOK, E. et ATKINSON, R. (1995). Estimation of hydroxyl radiation reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship : An update. *Atmospheric Environment*, 29:1685–1695. (Cité page 51.)
- LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE ET DE LA QUALITÉ DE L'AIR (2004). Surveillance des hydrocarbures aromatiques polycycliques (hap). Rapport technique, INERIS. (Cité page 56.)
- LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE ET DE LA QUALITÉ DE L'AIR (2007). Prélèvement et analyses des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant. Rapport technique. (Cité page 65.)
- LAMAISON, L. (2006). *Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille. (Cité pages 11, 46, 173 et 174.)
- LAMPREA, K. (2009). *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*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. (Cité pages 3, 11, 15, 17, 32, 33, 34, 38, 39, 42, 44, 45, 46, 52, 53, 57, 58, 61, 63, 64, 70, 87, 113, 114, 118, 120, 124, 125, 128, 129, 135, 136, 137, 139, 141, 142, 145, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 159, 164, 169, 170, 171, 172, 174, 176, 178, 180, 181, 183, 184 et 185.)
- LANGE, C. (1994). 06.o.05 size distribution of atmospheric particles containing beryllium-7. *Journal of Aerosol Science*, 25(Supplement 1):55 – 56. (Cité pages 25 et 94.)

- LANYI, K. et DINYA, Z. (2005). Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine, urea and thiolcarbamate type herbicides. *Microchemical journal*, 80:79–87. (Cité page 51.)
- LASHEEN, M., SHARABY, C., EL-KHOLY, N., ELSHERIF, I. et EL-WAKEEL, S. (2008). Factors influencing lead and iron release from some Egyptian drinking water pipes. *Journal of Hazardous Materials*, 160:675–680. (Cité page 41.)
- LE BARBU, M. (2012). Connaissance des pratiques d'entretien des surfaces sur un petit bassin versant urbain. Rapport technique, IFSTTAR. (Cité pages 125, 152 et 153.)
- LE DELLIOU, A. L. (2009). *Role des interactions entre les réseaux d'assainissement et les eaux souterraines dans le fonctionnement hydrologique d'un bassin versant en milieu urbanisé*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. (Cité page 61.)
- LEGRET, M. et PAGOTTO, C. (1999). Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *The Science of The Total Environment*, 235(1-3):143 – 150. (Cité pages 99 et 146.)
- LEVSEN, K., BEHNERT, S., PRIESS, B. et WINKELER, H. D. (1991). The contamination of precipitation in Hannover by hydrocarbons. *Vom Wasser*, 76:109–126. (Cité page 56.)
- LIKUKU, A. (2006). Factors influencing ambient concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  over the city of Edinburgh (55.9°N, 03.2°W). *Journal of Environmental Radioactivity*, 87(3):289 – 304. (Cité pages 94 et 97.)
- LIU, Y., LIU, L., LIN, J.-M., TANG, N. et HAYAKAWA, K. (2006). Distribution and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in airborne particulates of East Asia. *China Particulateology*, 4(6):283 – 292. (Cité pages 55 et 101.)
- LOHMANN, R., NORTHOTT, G. et JONES, K. (2000). Assessing the contribution of diffuse domestic burning as a source of PCDD/Fs, PCBs and PAHs to the U.K. atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 34:2892–2899. (Cité page 54.)
- MANTIS, J., CHALOULAKOU, A. et SAMARA, C. (2005). PM<sub>10</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59(5):593 – 604. (Cité page 54.)
- MARCHETERRE, L., CHOUDHRY, G. et WEBSTER, G. (1988). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 103:120. (Cité page 51.)
- MARLIÈRE, F. (2004). Pesticides dans l'air ambiant : Bilan de la méthodologie de prélèvement. Rapport technique, Laboratoire Central de Surveillance et de la Qualité de l'Air. (Cité page 90.)
- MARLIÈRE, F. (2000). Mesure des pesticides dans l'atmosphère (loi sur l'air - convention 18/99). Rapport technique, Laboratoire Central Surveillance de la Qualité de l'Air. (Cité page 71.)
- MARO, D., CONNAN, O., HÉBERT, D., ROZET, M., TALBAUT, M., COPPALE, A., SINI, J., ROSANT, J., MESTAYER, P., SACRÉ, C., FLORI, J., GIRAUD, D., OLIVE, F., RUOT, B. et ROUPSARD, P. (2010). Quantification of the dry deposition of aerosol in an urban environment : toward a new methodology. In *8<sup>th</sup> International Aerosol Conference, Helsinki, 29 août- 3 septembre 2010*. (Cité page 109.)

- MASCLET, P. et CACHIER, H. (1998). L'aérosol atmosphérique. caractéristiques physico-chimiques. *Analisis Magazine*, 26(9):M11 – M17. (Cité page 23.)
- MASTRAL, A. et CALLÉN, M. (2000). A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (pah) emissions from energy generation. *Environmental Science and Technology*, 34:3051–3057. (Cité page 55.)
- MIGON, C., JOURNEL, B. et NICOLAS, E. (1997). Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the ligurian sea. *Atmospheric Environment*, 31(6):889 – 896. (Cité page 43.)
- MIGUEL, A., KIRCHSTETTER, T. et HARLEY, W. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatics hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, 32:450–455. (Cité page 54.)
- MIQUEL, G. (2003). Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en france. Rapport technique, Sénat. (Cité pages 36 et 37.)
- MONAGHAN, M. (1989). Lead-210 in surface and soils from california : implications for the behavior of originating trace constituents in the planetary boundary layers. *Journal of Geophysical Research*, 94:6449–6456. (Cité page 97.)
- MONOD, A. (2008). Etude des cinétiques de dégradation des produits phytosanitaires dans la phase particulaire atmosphérique. Rapport technique, Programme PRIMEQUAL 2 - Aerosol et particules. (Cité page 51.)
- MOREDA, J., ARRANZ, A., BOTENO, S. D., CID, A. et ARRANZ, J. (1998). Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (pahs) in a sewage sludge. *The Science of The Total Environment*, 220:33–43. (Cité pages 59 et 60.)
- MORENO, T., QUEROL, X., ALASTUEY, A., MINGUILLEN, M. C., PEY, J., RODRIGUEZ, S., MIRÓ, J. V., FELIS, C. et GIBBONS, W. (2007). Recreational atmospheric pollution episodes : Inhalable metalliferous particles from firework displays. *Atmospheric Environment*, 41(5):913 – 922. (Cité page 42.)
- MORVILLE, S. (2005). *Analyse d'HAPs, Phénols et Nitrophénols dans l'atmosphère. Evaluation de la contamination des deux phases atmosphériques (gaz et particule). Comparaison entre zone urbaine, péri-urbaine et rurale.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. (Cité page 48.)
- MOSINI, M. L. (1999). Analyse statistique des données hydrologiques et première évaluation du logiciel canoe. Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. (Cité page 135.)
- MOTELAY-MASSÉ, A., OLLIVON, D., GARBAN, B., TIPHAGNE-LARCHER, K., ZIMMERLIN, I. et CHEVREUIL, M. (2007). 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(2):312 – 321. (Cité pages 57, 124 et 139.)
- MÉTÉO FRANCE (2000). Fiche climatologique : statistiques 1971-2000 et records. Rapport technique, Météo France. (Cité page 133.)

- NIELSEN, T. (1996). Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*, 30:3481–3490. (Cité page 101.)
- NIKOLAOU, K., MASCLLET, P. et MOUVIER, G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear hydrocarbons and other mutagens : occurrence, sources and health effects. *The Science of Totals Environment*, 32:103–132. (Cité pages 53 et 55.)
- OLESZCZUK, P. et BARAN, S. (2004). Application of solid-phase extraction to determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge extracts. *Journal of Hazardous Materials*, 113:237 – 245. (Cité page 80.)
- OLLIVON, D., BLANCHOU, H., MOTELAY-MASSEI, A. et GARBAN, B. (2002). Atmospheric deposition of pahs to an urban site, paris, france. *Atmospheric Environment*, 36(17):2891 – 2900. (Cité page 57.)
- ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ (2000). Air quality guidelines for europe. Rapport technique, World Health Organization. (Cité page 1.)
- PAN, J., YANG, Y.-L., ZHANG, G., SHI, J.-L., ZHU, X.-H., LI, Y. et YU, H.-Q. (2011). Simultaneous observation of seasonal variations of beryllium-7 and typical pops in near-surface atmospheric aerosols in guangzhou, china. *Atmospheric Environment*, 45(20):3371 – 3380. (Cité page 96.)
- PANKOW, J. (1991). Common y-intercept and single compound regression of gas-particle partitioning data vs 1/t. *Atmospheric Environment*, 25A:2229–2239. (Cité page 48.)
- PANKOW, J. (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28:185–188. (Cité page 48.)
- PAPASTEFANO, C. et IOANNIDOU, A. (1996). Beryllium-7 aerosols in ambient air. *Environment International*, 22:125–130. (Cité page 96.)
- PETROFF, A., MAILLIAT, A., AMIELH, M. et ANSELMET, F. (2008). Aerosol dry deposition on vegetative canopies. part i : Review of present knowledge. *Atmospheric Environment*, 42(16):3625 – 3653. (Cité page 28.)
- PIERSON, W. R. et BRACHACZEK, W. W. (1974). Airborne particulate from rubber tires. *Rubber age*, 106:36–36. (Cité page 99.)
- POSTER, D. L., HOFF, R. M. et BAKER, J. E. (1995). Measurement of the particle size distributions of semivolatile organic contaminants in the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 29:1990–1997. (Cité page 101.)
- POULAIN, M. (2005). *Structure et dynamique du carbone organique dans les milieux aqueux relations sédiment eau*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers. (Cité pages 16 et 59.)
- PUTAUD, J.-P., RAES, F., DINGENEN, R. V., BRÜGGEMANN, E., FACCHINI, M. C., DECESARI, S., FUZZI, S., GEHRIG, R., HÜGLIN, C., LAJ, P., LORBEER, G., MAENHAUT, W., MIHALOPOULOS, N., MÜLLER, K., QUEROL, X., RODRIGUEZ, S., SCHNEIDER, J., SPINDLER, G., ten BRINK, H., TØRSETH, K. et WIEDENSOHLER, A. (2004). A european aerosol phenomenology-2 : chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in europe. *Atmospheric Environment*, 38(16):2579 – 2595. (Cité pages 11, 30 et 32.)

- QUAGHEBEUR, D., SMET, B. D., WULF, E. D. et w. STEURBAUT (2004). Pesticides in rainwater in flanders, belgium : results from the monitoring program 1997-2001. *Journal of Environmental Monitoring*, 6:182 – 190. (Cité page 52.)
- QUARG (1996). Airborne particulate matter in the united kingdom. the third report of the quality of urban air review group. Rapport technique, Department of Environment. (Cité page 30.)
- RENOUX, A. et BOULAUD, D. (1998). *Les aérosols Physique et métrologie*. Lavoisier TEC&DOC. (Cité pages 11, 22, 24, 25, 31, 95, 104 et 108.)
- REVITT, D., ELLIS, J. et LLEWELLYN, N. (2002). Seasonal removal of pesticides in urban runoff. *Urban water*, 4:13–19. (Cité page 53.)
- REYEZ-PEREZ, E. (2009). *Chimie multiphasique des pesticides dans l'air : Distribution et Photoreactivite*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg. (Cité page 21.)
- RÉGLEMENT (CE) N° 1107/2009 (2009). concernant la mise sur le marché des produits phyto-pharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil. (JOUE du 21 octobre 2009. (Cité page 47.)
- RIO, C. (2009). *Etude des mécanismes d'oxydation des composés terpéniques par le radical OH*. Thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences chimiques. (Cité pages 23 et 27.)
- ROCHER, V. (2003). *Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien*. Thèse de doctorat, Université Paris XII val de Marne. (Cité pages 54 et 59.)
- RODIER, J. (1996). *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. Dunod. (Cité page 41.)
- ROED, J. (1983). Deposition velocity of caesium-137 on vertical building surfaces. *Atmospheric Environment*, 17:663–664. (Cité page 109.)
- ROED, J. (1987). Dry deposition in rural and in urban areas in denmark. *Radiation Protection Dosimetry*, 21:33–36. (Cité page 109.)
- ROGERS, V. et NIELSON, K. (1991). Correlations for predicting air permeabilities and  $^{222}\text{Rn}$  diffusion coefficients od soils. *Health Physics*, 61:225–230. (Cité page 96.)
- ROGGE, W., MAZUREK, M., HILDEMANN, L., CASS, G. et SIMONEIT, B. (1993). Source of fine organic aerosol. 2. noncatalyst and catalyste- equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, 27:636–651. (Cité page 54.)
- ROJAS, C. M., ARTAXO, P. et GRIEKEN, R. V. (1990). Aerosols in santiago de chile : A study using receptor modeling with x-ray fluorescence and single particle analysis. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, 24(2):227 – 241. (Cité page 46.)
- ROSSI, L. (1998). *Qualité des eaux de ruissellement urbaines*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. (Cité pages 34, 36, 37 et 44.)

- ROUPSARD, P., MARO, D., COPPALLE, A., CONNAN, O., LAGUIONIE, P., SOLIER, L., ROZET, M., HÉBERT, D., RUBAN, V. et PERCOT, S. (2012). Détermination expérimentale de vitesses de dépôt sec d'aérosols submicroniques en milieu urbain : influence de la nature des surfaces, de la turbulence et des conditions de météorologie locale. *In 27<sup>ème</sup> congrès français sur les aérosols. CFA 2012, 25 et 26 Janvier 2012.* (Cité pages 103, 109 et 126.)
- ROY, S. (1996). *Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du Bassin de Paris. Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle.* Thèse de doctorat, Université Denis Diderot, Paris 7. (Cité page 184.)
- RUBAN, V., F.LARRARTE, BERTHIER, M., FAVREAU, L., SAVOUREL, Y., LETELLIER, L., MOSINI, M. et RAIMBAULT, G. (2005). Quantitative and qualitative hydrologic balance for a suburban watershed with a separate sewer system (nantes, france). *Water Science and Technology*, 51:231. (Cité pages 34, 44, 53, 90, 147 et 184.)
- RUBAN, V., RODRIGUEZ, F., LAMPREA-MALDONALDO, K., MOSINI, M., LÉBOUC, L., PICHON, P., LETELLIER, L., ROUAUD, J., MARTINET, L., DORMAL, G., PANHALLEUX, V., DEMARE, D., ANDRIEU, H., ROSANT, J., BAGGA, I., PIQUET, T. et MESTAYER, P. (2009). Le secteur atelier pluridisciplinaire(sap), un observatoire de l'environnement urbain – présentation des premiers résultats du suivi hydrologique et microclimatique du bassin du pin sec (nantes). *BLPC*, 277:1–14. (Cité pages 61 et 62.)
- RUIJGROK, W., DAVIDSON, C. et NICHOLSON, K. (1995). Dry deposition of particles : Implications and recommendations for mapping of deposition over europe. *Tellus*, 47B:587–601. (Cité page 28.)
- SABIN, L. D., LIM, J. H., STOLZENBACH, K. D. et SCHIFF, K. C. (2005). Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. *Water Research*, 39(16):3929 – 3937. (Cité pages 43, 44, 128, 142, 148 et 162.)
- SANDERSON, E. G. et FARANT, J.-P. (2005). Atmospheric size distribution of pahs : Evidence of a high-volume sampling artifact. *Environmental Science and Technology*, 39:7631–7637. (Cité page 101.)
- SANUSI, A., MILLET, M., MIRABEL, P. et WORTHAM, H. (1999). Gas/particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmospheric Environment*, 33(29):4941 – 4951. (Cité pages 48 et 49.)
- SARKAR, B. (2002). *Heavy metals in the environment.* (Cité page 41.)
- SAURET, N. (2002). *Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques : incidences sur la contamination des écosystèmes.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. (Cité pages 47 et 48.)
- SAURET, N., WORTHAM, H., PUTAUD, J.-P. et MIRABEL, P. (2008). Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmospheric Environment*, 42(3):544 – 553. (Cité page 49.)
- SCHEYER, A. (2004). *Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg. (Cité pages 47, 48, 52, 76, 77 et 87.)

- SCHEYER, A., MORVILLE, S., MIRABEL, P. et MILLET, M. (2007). Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmospheric Environment*, 41(17):3604 – 3618. (Cité page 136.)
- SCHUMMER, C. (2010). *Evaluation de l'interet de l'échantillonnage passif d'air et des analyses de cheveux dans le biomonitoring de l'exposition humaine aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et aux pesticides*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg. (Cité pages 72, 76, 91 et 140.)
- SCHUMMER, C., DELHOMME, O., APPENZELLER, B. M., WENNIG, R. et MILLET, M. (2009). Comparison of mtbstfa and bstfa in derivatization reactions of polar compounds prior to gc/ms analysis. *Talanta*, 77:1473 – 1482. (Cité page 77.)
- SEINFELD, J. et PANDIS, S. (1998). Atmospheric chemistry and physics. *In Wiley Intersciences, New-York*. (Cité page 51.)
- SIMONICH, S. et HITES, R. (1995). Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science*, 269:1851–1854. (Cité page 51.)
- SOFUOGLU, A., CETIN, E., BOZACIOGLU, S. S., SENER, G. D. et ODABASI, M. (2004). Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in izmir, turkey. *Atmospheric Environment*, 38(27):4483 – 4493. (Cité pages 48 et 49.)
- SONG, F. et GAO, Y. (2011). Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the new jersey-new york metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 45(37):6714 – 6723. (Cité page 184.)
- SPORTISSE, B. (2007). A review of parameterizations for modelling dry deposition and scavenging of radionuclides. *Atmospheric Environment*, 41(13):2683 – 2698. (Cité page 28.)
- SVENNINGSSON, B., HANSSON, H.-C., WIEDENSOHLER, A., NOONE, K., OGREN, J., HALLBERG, A. et COLVILLE, R. (1994). Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud : Experimental results from kleiner feldberg. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19:129–152. 10.1007/BF00696586. (Cité page 31.)
- THORPE, A. et HARRISON, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic : A review. *Science of The Total Environment*, 400(1-3):270 – 282. (Cité pages 41, 46 et 99.)
- TOBISZEWSKI, M. et NAMIESNIK, J. (2012). Pah diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162(0):110 – 119. (Cité page 60.)
- TODOROVIC, D., POPOVIC, D. et DJURIC, G. (1999). Concentration measurements of 7be and 137cs in ground level air in the belgrade city area. *Environment International*, 25(1):59 – 66. (Cité page 25.)
- TSAL, W. et COHEN, Y. (1991). Dynamic partitioning of semivolatile organics in gas/particle/rain phases during rain scavenging. *Environmental Science and Technology*, 25:2012–2023. (Cité page 48.)
- VAN DAALLEN, J. (1991). Air quality and deposition of trace elements in the province of south-holland. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25:691 – 698. (Cité pages 42 et 43.)

- VONG, R. J., BAKER, B. M., BRECHTEL, F. J., COLLIER, R. T., HARRIS, J. M., KOWALSKI, A. S., McDONALD, N. C. et MCINNES, L. M. (1997). Ionic and trace element composition of cloud water collected on the olympic peninsula of washington state. *Atmospheric Environment*, 31(13):1991 – 2001. (Cité page 31.)
- WAHLIN, P., BERKOWICZ, R. et PALMGREN, F. (2006). Characterisation of traffic generated particulate matter in copenhagen. *Atmospheric Environment*, pages 2151–2159. (Cité page 99.)
- WANG, Z., ZHANG, L., ZHANG, Y., ZHAO, Z. et ZHANG, S. (2008). Morphology of single inhalable particle in the air polluted city of shijiazhuang, china. *Journal of Environmental Sciences*, 20(4):429 – 435. (Cité pages 179 et 180.)
- WANIA, F. et MACKAY, D. (1993). Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22:10–18. (Cité page 51.)
- WARE, G., APPLE, E., CAHILL, W., GERHARDT, P. et FROST, K. (1969). Pesticide drift. ii. mist blower vs. aerial application of sprays. *Journal of Economic Entomology*, 62:844–846. (Cité page 47.)
- WARNECK, P. (1988). *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press. (Cité page 31.)
- WESTERKUND, K. et JOHANSSON, C. (2002). Emission of metals and particulate matter due to wear of brake linings in stockholm. *Air Pollution*, 10:793–802. (Cité page 99.)
- WHITBY, K. (1973). On the multimodal nature of atmospheric size distribution. *In Third international Conference on Nucleation, Leningrad, URSS*. (Cité page 26.)
- WIDORY, D. (2006). Les aérosols (pm2.5) en milieu urbain : Origine et quantification des contributions des différentes sources par une approche multi-isotopique (c, n, pb, sr). Rapport technique, BRGM. (Cité page 182.)
- WINKLER, R., DIETL, F., FRANK, G. et TSCHIRSCH, J. (1998). Temporal variation of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  size distributions in ambient aerosol. *Atmospheric Environment*, 32(6):983 – 991. (Cité pages 94, 95 et 96.)
- WITT, M., MEHERAN, N., MATHER, T., de HOOG, J. et PYLE, D. (2010). Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of oxford, uk. *Atmospheric Environment*, 44(12):1524 – 1538. (Cité page 42.)
- WU, S., ALLAN, C., SAUNDERS, W. et EVETT, J. (1998). Characterization and pollutant loading estimation for highway runoff. *Journal Env engineering*, 124:584. (Cité page 59.)
- YANG, H.-H., LEE, W.-J., CHEN, S.-J. et LAI, S.-O. (1998). Pah emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials*, 60(2):159 – 174. (Cité page 59.)
- YI, S.-M., TOTTEN, L. A., THOTA, S., YAN, S., OFFENBERG, J. H., EISENREICH, S. J., GRANNEY, J. et HOLSEN, T. M. (2006). Atmospheric dry deposition of trace elements measured around the urban and industrially impacted ny-nj harbor. *Atmospheric Environment*, 40(34):6626 – 6637. (Cité page 30.)
- ZANIS, P., GERASOPOULOS, E., PRILLER, A., SCHNABEL, C., ZEREFOS, C., GÄGGELER, H., TOBLER, L., KUBIK, P., BERGER, M., KANTER, H., SCHEEL, H., LUTERBACHER, J. et STOHL, A. (2003). An estimate of the impact of stratosphere to troposphere transport (stt) on the

- lower free tropospheric ozone over the alps using 10be and 7be measurements. *Journal of Geophysical Research*, 108((D12)):8520. (Cité page 25.)
- ZEREINI, F., ALT, F., MESSERSCHMIDT, J., WISEMAN, C., FELDMANN, I., BOHLEN, A. V., MULLER, J., LIEBL, K. et PUTTMANN, W. (2005). Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in franckfurt am main (germany). *Environmental Science and Technology*, 39:2983–2989. (Cité page 42.)
- ZGHEIB, S. (2009). *Flux et sources des polluants proritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire*. Thèse de doctorat, Ecole des Ponts ParisTech. (Cité pages 3, 17, 37, 44, 52, 53, 58, 147, 148, 149, 150, 151, 154, 168 et 169.)
- ZHENG, M., WAN, T., FANG, M. et WANG, F. (1997). Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of hong kong : identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment*, 31(2):227 – 237. (Cité pages 58 et 59.)
- ZHUANG, H., CHAN, C. K., FANG, M. et WEXLER, A. S. (1999). Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles. *Atmospheric Environment*, 33(26):4223 – 4233. (Cité page 23.)
- ZIELINSKA, B. (2005). Atmospheric transformation of diesel emissions. *Experimental and Toxicologic Pathology*, Supplement 1:31–42. (Cité page 56.)
- ÖZSOY, T. et ÖRNEKTEKIN, S. (2009). Trace elements in urban and suburban rainfall, mersin, northeastern mediterranean. *Atmospheric Research*, 94(2):203 – 219. (Cité page 43.)



# ANNEXES



## Annexe A

# Dosage des HAP

Cette annexe présente les mises au point analytiques effectuées sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La figure A.1 permet de faire un récapitulatif des structures et des propriétés chimiques des HAP. Le tableau A.1 présente les paramètres retenus afin de détecter les HAP en HPLC Fluo. Grâce à ces paramètres, les composés sont séparés de manière optimale (cf.figure A.2 montrant un chromatogramme type).

Les tableaux A.2 à A.4 présentent les différentes méthodes que nous avons testées afin d'extraire le plus efficacement possible tous les HAP dans l'eau par extraction en phase solide (SPE). Étant donné les rendements moyens que nous avons obtenus, nous avons décidé de quantifier directement les HAP sur matrice SPE (cf. figure A.3).

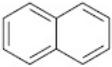
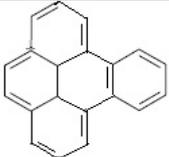
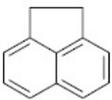
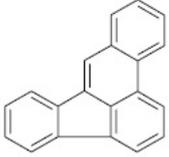
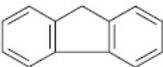
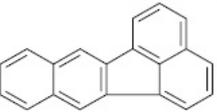
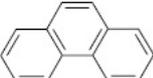
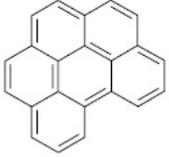
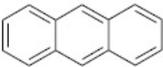
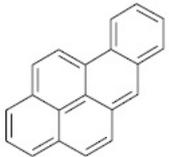
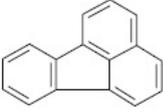
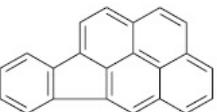
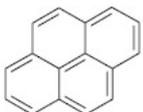
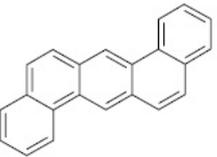
<i>Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques</i>			
Naphtalène $C_8H_{10}$ (128,19 g.mol <sup>-1</sup> )		Benzo[e]pyrène $C_{20}H_{12}$ (252,32 g.mol <sup>-1</sup> )	
Acénaphthène $C_{12}H_{10}$ (154,21 g.mol <sup>-1</sup> )		Benzo[b]fluoranthène $C_{20}H_{12}$ (252,32 g.mol <sup>-1</sup> )	
Fluorène $C_{13}H_{10}$ (166,2 g.mol <sup>-1</sup> )		Benzo[k]fluoranthène $C_{20}H_{12}$ (252,32 g.mol <sup>-1</sup> )	
Phénanthrène $C_{14}H_{10}$ (178,2 g.mol <sup>-1</sup> )		Benzo[a]pyrène $C_{20}H_{12}$ (252,32 g.mol <sup>-1</sup> )	
Anthracène $C_{14}H_{10}$ (178,2 g.mol <sup>-1</sup> )		Benzo[g,h,i]pérylène $C_{21}H_{16}$ (268,36 g.mol <sup>-1</sup> )	
Fluoranthène $C_{16}H_{10}$ (202,3 g.mol <sup>-1</sup> )		Indeno[1,2,3-cd]pyrène $C_{22}H_{12}$ (276,3 g.mol <sup>-1</sup> )	
Pyrène $C_{16}H_{10}$ (202,3 g.mol <sup>-1</sup> )		Dibenz[a,h]anthracène $C_{22}H_{14}$ (278,35 g.mol <sup>-1</sup> )	

FIGURE A.1: Structure des HAP recherchés

Tableau A.1: Paramètre d'analyse des HAP en HPLC Fluo

Composé	Tr (min)	$\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ nm	R <sup>2</sup>
Nap	9,26	275/350	0,99
AcP	14,21	280/330	0,97
Flu	15,51	280/330	0,98
Phen	17,23	252/372	0,96
Anth	19,52	252/372	0,98
Fluo	20,03	237/440	0,99
Pyr	20,99	270/390	0,98
BaA	25,04	277/393	0,98
Chr	26,53	277/393	0,99
BePyr	28,4	284/430	0,02
BbFL	29,99	258/442	0,98
BkFL	33,58	266/415	0,98
BaPyr	35,65	266/415	0,98
BgihP	42,82	295/425	0,95
DiBahA	44,9	295/425	0,98
Cor	54,14	300/450	0,98

$\lambda_{Ex}$  : longueur d'onde d'excitation

$\lambda_{Em}$  : longueur d'onde d'émission

Tr : temps de rétention

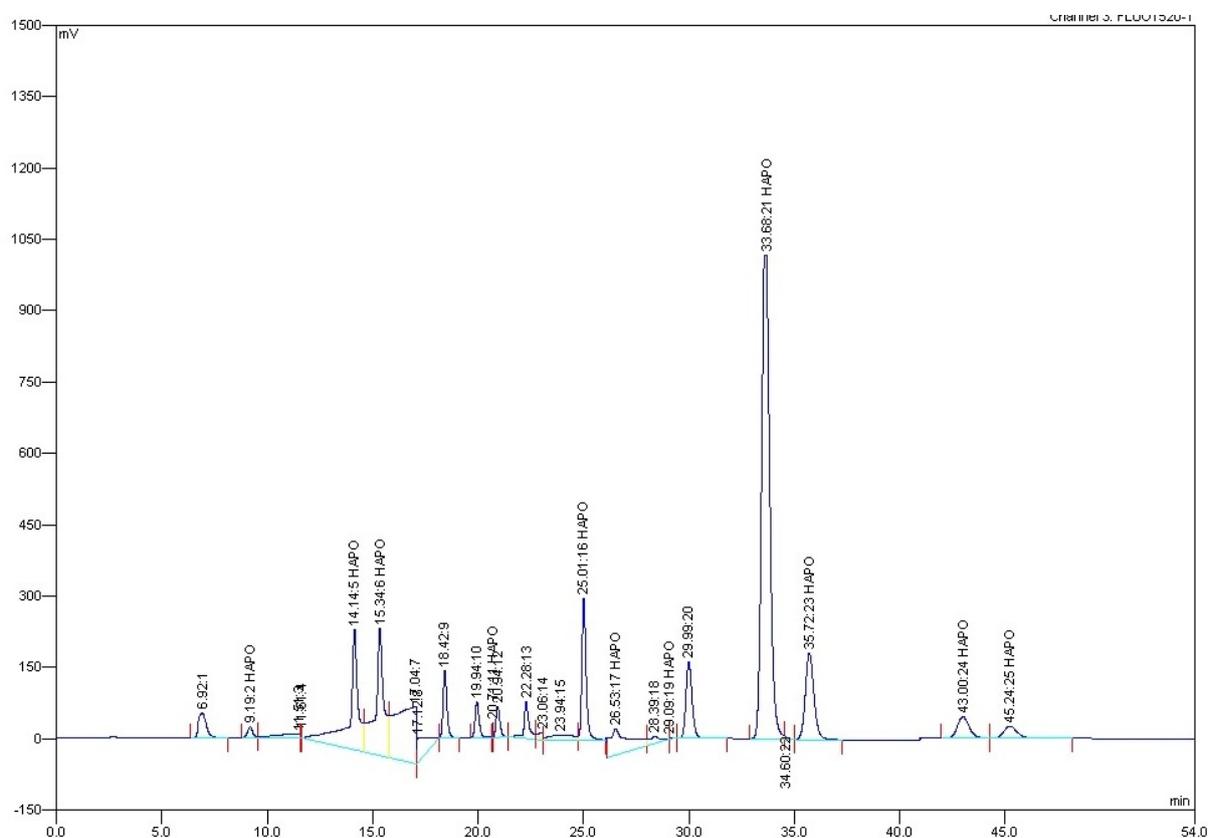


FIGURE A.2: Chromatogramme des HAP du mélange 1

Tableau A.2: Rendements d'extraction des HAP (%) par SPE obtenus pour différentes méthodes

teneur en MeOH du mélange	0%		1%		1%		1%		1%										
	lavage	5mL eau dont 5% MeOH	sous vide	5 mL 3/1	5mL eau dont 5% MeOH	sous vide	5mL eau dont 5% MeOH												
séchage	5 mL DCM	DCM	ACN/toluène	ACN/toluène	5 mL 1/4 ACN/DCM	1ère	2ème	1ère	2ème	5 mL 1/4 ACN/DCM									
élution	1ère	1ère	2ème	2ème	1ère	2ème	1ère	2ème	1ère	2ème									
extraction	rendement moyen	rendement HAPs légers	rendement HAPs lourds	Naphtalène	Acénaphthène	Fluorène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo(a)anthracène	Chrysène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Benzo(a)pyrène	Benzo(g,i,h)peryène	Dibenzo(a,h)anthracène	Phénanthrène	Anthracène	Benzo(e)pyrène	Coronène
	9,7	14,5	7,5	20,3	23,9	15,6	2,5	11,3	3,6	5,9	2,4	8,8	8,7	29,9	1,5	10,2	2,6	3,2	5,1
	40,0	68,8	26,9	63,8	72,2	69,8	70,3	82,9	32,9	18,8	22,0	13,0	16,9	5,6	7,5	68,8	69,4	17,9	8,0
	3,7	4,0	3,6	0,0	2,5	4,1	7,2	9,3	6,3	2,6	6,7	1,2	2,8	0,6	0,2	5,9	7,7	2,3	0,0
	36,2	48,6	17,4	80,8	76,1	86,1	37,1	22,1	33,4	12,1	27,4	22,2	18,0	8,0	10,6				
	1,5	2,2	1,1	0,0	1,2	2,3	3,6	4,1	2,7	0,0	1,3	0,3	0,4	0,0	0,0	3,3	4,1	0,0	0,0
	34,4	61,8	22,0	71,8	68,2	77,2	33,0	55,2	30,2	13,2	24,9	20,0	16,0	7,0	9,5	57,3	34,7	14,0	18,6
	25,9	52,0	14,0	49,8	69,3	68,7	26,6	17,6	19,9	17,9	17,6	9,0	12,0	5,9	5,6	49,3	23,1	11,9	10,2
	33,1	64,2	19,0	58,6	79,6	80,0	35,2	35,2	13,8	11,2	13,8	14,7	12,8	11,1	3,9	63,5	39,4	14,8	42,0
	1,1	1,5	0,9	0,0	0,8	1,6	2,6	3,0	1,3	0,0	1,1	0,5	0,9	0,3	0,0	2,3	3,0	0,0	0,0

ACN : acétonitrile  
DCM : dichlorométhane  
MeOH : méthanol

Tableau A.3: Rendements d'extraction des HAP (%) par SPE obtenus pour différentes méthodes

teneur en MeOH du mélange	1%		1%		1%		1%	
	5mL eau dont 5% MeOH	5mL eau dont 5% MeOH	5mL eau dont 5% MeOH	5mL eau dont 5% MeOH	5mL eau dont 5% MeOH	5mL eau dont 5% MeOH	5mL eau dont 5% MeOH	
lavage	1ère	2ème	1ère	2ème	1ère	2ème	1ère	2ème
séchage	sous vide		24h dessiccateur		24h dessiccateur		24h dessiccateur	
élution	5 mL 1/1 ACN/toluène		5 mL 1/1 ACN/DCM		5 mL 1/1 ACN/toluène		5 mL 1/4 ACN/DCM	
extraction	1ère	2ème	1ère	2ème	1ère	2ème	1ère	2ème
rendement moyen	31,3	2,2	2,5	44,9	3,9	41,7	3,3	37,2
rendement HAPs légers	34,7	2,0	2,6	89,1	5,6	80,7	4,8	71,7
rendement HAPs lourds	29,8	2,3	2,4	24,8	3,1	23,9	2,6	21,5
Naphtalène	40,7	0,0	0,0	98,8	0,0	80,8	0,0	90,5
Acénaphthène	39,2	1,1	2,4	100,5	4,2	90,6	3,5	75,5
Fluorène	32,8	1,7	3,1	101,5	6,1	97,8	5,5	83,5
Fluoranthène	16,0	3,3	3,7	65,9	9,2	62,3	7,8	38,3
Pyrène	26,6	5,3	2,5	69,3	10,8	67,9	9,7	77,4
Benzo(a)anthracène	20,6	2,8	2,9	28,7	5,5	32,2	4,9	18,2
Chrysène	39,5	0,0	2,6	16,3	2,0	16,0	0,0	17,1
Benzo(b)fluoranthène	24,8	2,4	2,3	20,6	2,9	22,9	2,5	35,1
Benzo(k)fluoranthène	36,3	2,2	2,2	10,1	1,5	8,3	0,7	9,7
Benzo(a)pyrène	28,2	2,7	1,8	16,0	2,1	16,4	1,6	16,4
Benzo(g,i,h)pérylène	37,3	2,0	2,5	8,6	0,0	4,9	0,0	5,8
Dibenzo(a,h)anthracène	23,3	1,2	2,1	6,0	0,0	3,7	0,0	4,8
Phénanthrène	38,4	3,3	3,6	78,0	8,1	69,4	6,3	68,0
Anthracène	22,4	3,7	3,9	66,6	9,7	65,1	8,5	41,2
Benzo(e)pyrène	31,4	1,9	2,1	14,4	0,0	16,2	1,6	13,7
Coronène	44,0	1,2	2,0	16,9	0,0	11,9	0,0	0,0

Tableau A.4: Rendements d'extraction des HAP (%) par SPE obtenus pour différentes méthodes

teneur en MeOH du mélange	1%		1%		1%		1%	
	5mL eau dont 5% MeOH 45 min 15 inch 5 mL 1/1 ACN/toluène	1ère	5mL eau dont 5% MeOH 60 min 15 inch 5 mL 1/1 ACN/toluène	2ème	5mL eau dont 5% MeOH centrifugation (2500tr/min; 5 min 5 mL 1/1 ACN/toluène	1ère	5mL eau + 5 mL MeOH centrifugation (2500tr/min; 40 min 5 mL 3/1 ACN/toluène	1ère
rendement moyen	16	1	26	3	39	39	22	22
rendement HAPs légers	39	1	46	3	68	68	38	38
rendement HAPs lourds	5	1	17	3	29	29	17	17
Naphtalène	55	0	77	0	68	68	41	41
Acénaphthène	62	1	79	3	70	70	44	44
Fluorène	52	3	51	4	67	67	29	29
Fluoranthène	2	1	1	1	68	68	5	5
Pyrène	3	1	4	2	82	82	21	21
Benzo(a)anthracène	3	1	2	2	32	32	7	7
Chrysène	13	3	44	11	20	20	13	13
Benzo(b)fluoranthène	7	1	3	2	21	21	5	5
Benzo(k)fluoranthène	8	1	11	2	11	11	17	17
Benzo(a)pyrène	5	1	3	1	16	16	16	16
Benzo(g,i,h)peryène	6	2	45	9	1	1	68	68
Dibenzo(a,h)anthracène	3	0	2	1	6	6	2	2
Phénanthrène	23	2	20	6				
Anthracène	2	1	1	1				
Benzo(e)pyrène	1	0	38	0				
Coronène	6	0	33	4				

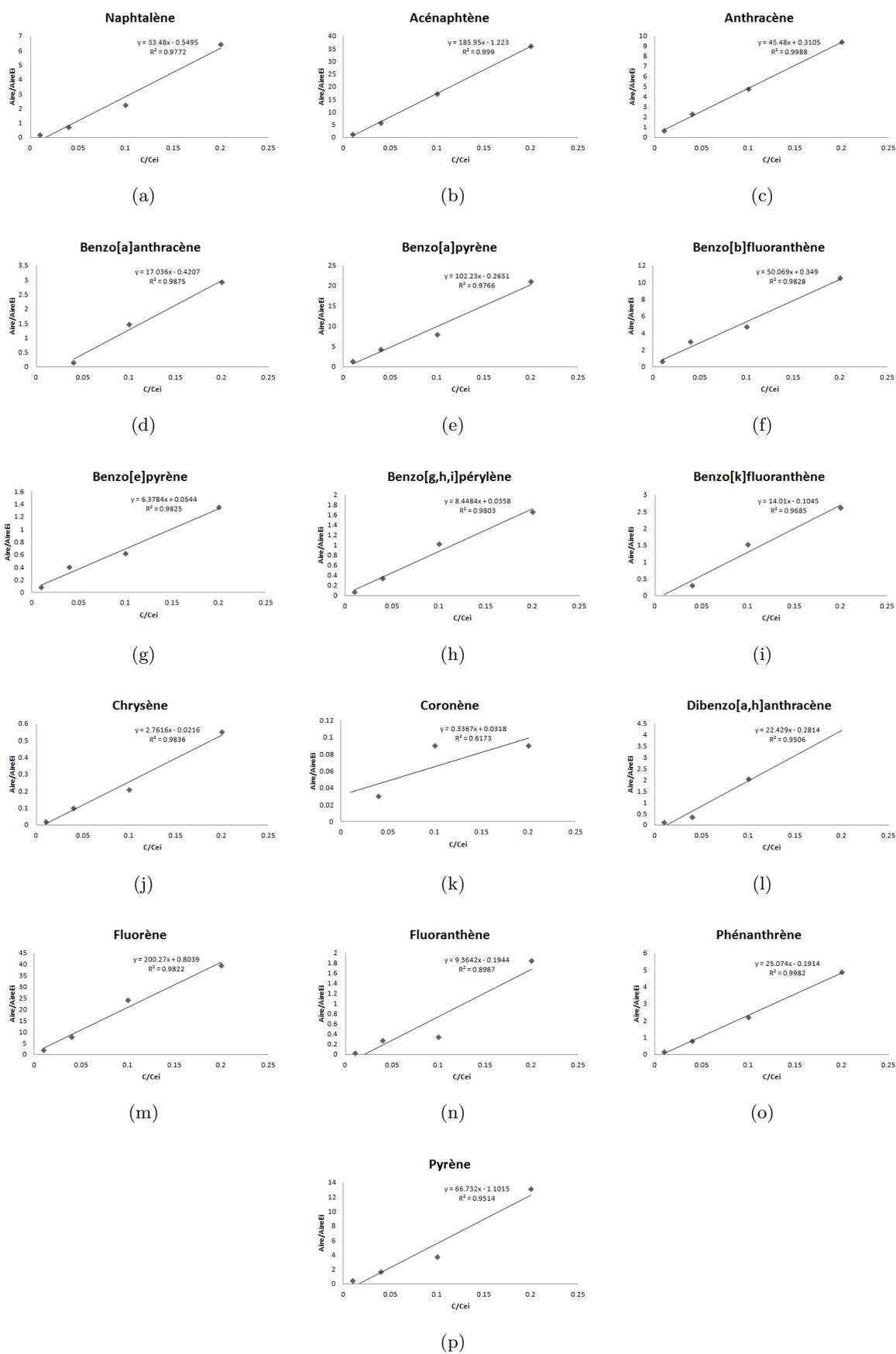


FIGURE A.3: Droites d'étalonnage des HAP obtenues sur matrice SPE



## Annexe B

# Dosage des pesticides

Cette annexe présente les mises au point analytiques des pesticides recherchés dans ce travail. La figure B.1 présente la liste des pesticides étudiés, les ions (père et fils) ainsi que les temps de rétention définis afin de les détecter le plus spécifiquement possible. Les droites d'étalonnage obtenues sont présentées dans les tableaux B.2 et B.3. Enfin les figures B.1a, B.1b et B.1c présentent les droites d'étalonnage du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate obtenues par la méthode d'extraction liquide/liquide et séparation en HPLC Fluo mise au point au LMSPC de Strasbourg.

Tableau B.1: Listes des pesticides dosés par SPME GC MS MS

Mix à dériver	Temps rétention (min)	Parent (m/z)	Fils (m/z)
4-nitrophenol-D4	15.82	200	154
Flutamide	18.99	333	333/259/217/171/213/334/287
Mecoprop-p	19.39	225	197/209/211/163/190
Dicamba	20.72	277	233/203/262
2,4 MPCA	21.18	211	183/139/165/209
Diméthénamide-p	23.67	154	137/111/108/138/103/121
2,4D	23.69	249	213/203/221/185/231
Triclopyr	25.40	256	219/221/220/93
Bromoxynil	28.54	334	172
<b>Mix 40°C</b>			
Trifluraline D14	15.64	315	267
Trifluraline	15.78	264	206/260
Propachlore	17.87	120	103/77/92/118
Tebutam	17.92	91	65
Diphenylamine	18.91	169	139
Propyzamid	20.35	173	145
Procymidon	31.21	283	283
Bupirimate	34.22	193	165/150
Fluodioxonyl	37.90	248	154/182/127
Diffufenicanil	40.93	266	246/239
Propiconazole	41.59 et 42.01	173	145
<b>Mix 60°C</b>			
Trifluraline D14	15.64	315	267
Lindane	22.73	183	109/146
Acetochlore	23.09	146	131
Alachlore	23.80	160	132/160
Benoxacor	24.30	120	93
s-Metolachlor	26.01	162	117/130
Aldrine	26.25	263	253/227/192
Chlorothalonil	27.21	266	231/203
Pendimethalin	28.90	252	191/208/162
Penconazole	30.44	248	206/192
Cyprodinil	30.24	225	208
Tolyfluanid	30.63	137	109/122
Metazachlore	31.48	209	132/174
Oxyfluorfen	33.22	252	224/233
Kresoxim-Methyl	35.49	116	89
Myclobutanil	37.41	179	125/152
Bifenthrin	40.41	181	165/152
Tebuconazole	43.91	125	89/99
Epoxyconazole	46.58	192	157
<b>Mix 80°C</b>			
Trifluraline D14	15.63	315	267
Fenpropidine	21.43	98	70
Fenpropimorphe	22.35	128	110
Pirimicarb	23.09	166	96
Ethofumesate	26.49	207	161
Buprofezin	33.56	105	77
Isxadifen-ethyl	41.81	182	178
Pymétrozone	41.83	113	110/105
Tebufenpyrad	45.44	276	171
Pyraclostrobin	57.19	132	102
Deltramethrin	68.02	172	91

Tableau B.2: Paramètres des droites d'étalonnage des pesticides dosés par SPME (méthode 40°C et 60°C)

		<b>R<sup>2</sup></b>	<b>a</b>	<b>Sa</b>	<b>b</b>	<b>Sb</b>
METH 40°C	<b>Trifluraline</b>	<b>0,99</b>	0,1469	0,0044	0,0101	0,0183
	<b>Propachlore</b>	<b>0,99</b>	0,0330	0,0011	0,0069	0,0046
	<b>Tébutame</b>	<b>0,98</b>	0,3032	0,0135	0,7719	0,0914
	<b>Diphénylamine</b>	<b>0,99</b>	1,0486	0,0348	0,1938	0,1478
	<b>Propyzamide</b>	<b>0,98</b>	0,2466	0,0108	0,0182	0,0220
	<b>Procymidon</b>	<b>0,97</b>	0,0128	0,0011	0,0069	0,0039
	<b>Bupirimate</b>	<b>0,99</b>	0,0230	0,0008	0,0337	0,0045
	<b>Fludioxonil</b>	<b>0,99</b>	0,3850	0,0092	-0,1271	0,0550
	<b>Diflufenican</b>	<b>0,99</b>	0,6194	0,0220	0,1508	0,0891
	<b>Propiconazole</b>	<b>0,99</b>	0,1892	0,0063	0,0352	0,0267
METH 60°C	<b>Lindane</b>	<b>0,99</b>	0,1344	0,0042	0,0272	0,0124
	<b>Acétochlore</b>	<b>0,99</b>	0,1713	0,0068	-0,0030	0,0232
	<b>Chlorotalonile</b>	<b>0,99</b>	0,1720	0,0053	-0,0426	0,0377
	<b>Alachlor</b>	<b>0,99</b>	0,2344	0,0065	0,0132	0,0195
	<b>Benoxacor</b>	<b>0,99</b>	0,1518	0,0058	-0,0360	0,0209
	<b>ALdrine</b>	<b>0,98</b>	0,0008	0,0000	0,0008	0,0003
	<b>S-métolachlor</b>	<b>0,99</b>	0,2628	0,0084	0,1024	0,0262
	<b>Pendiméthaline</b>	<b>0,99</b>	0,0772	0,0020	-0,0168	0,0096
	<b>Penconazole</b>	<b>0,99</b>	0,3728	0,0112	0,0398	0,0464
	<b>Cyprodynil</b>	<b>0,99</b>	0,3327	0,0089	0,0813	0,0581
	<b>Tolyfluanide</b>	<b>0,99</b>	0,2569	0,0098	-0,0013	0,0662
	<b>Métazachlore</b>	<b>0,98</b>	0,0070	0,0009	-0,0280	0,0105
	<b>Oxyfluorène</b>	<b>0,99</b>	0,2048	0,0033	-0,0239	0,0244
	<b>Myclobutanile</b>	<b>0,97</b>	0,0414	0,0033	0,2015	0,0261
	<b>Kresoxim-Me</b>	<b>0,98</b>	0,3756	0,0181	0,0743	0,0374
	<b>Bifentrine</b>	<b>0,98</b>	0,0108	0,0006	0,0027	0,0040
<b>Tebuconazole</b>	<b>0,99</b>	0,0446	0,0015	0,0043	0,0098	
<b>Epoxyconazole</b>	<b>0,98</b>	0,0422	0,0019	0,0123	0,0056	

Tableau B.3: Paramètres des droites d'étalonnage des pesticides dosés par SPME (méthode 80°C et dérivation)

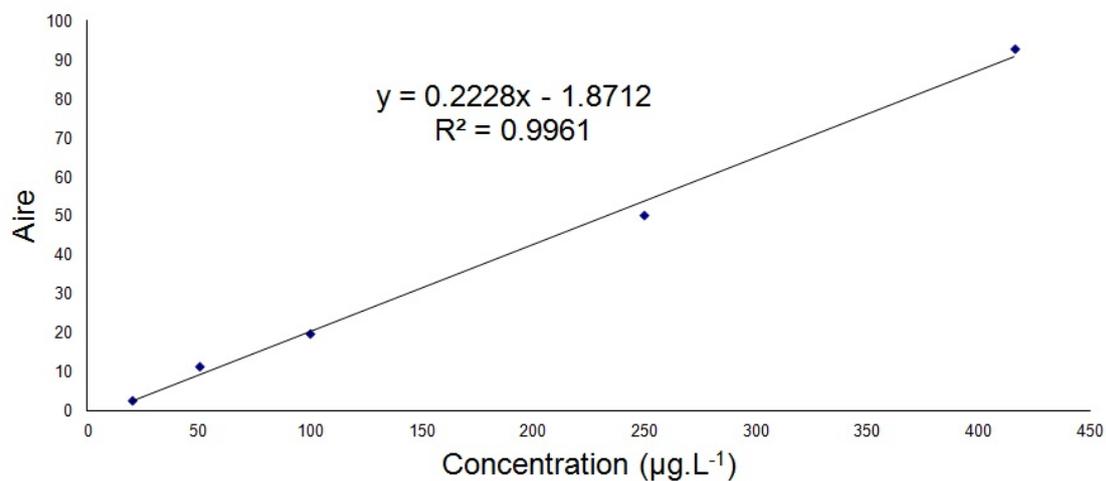
		R <sup>2</sup>	a	Sa	b	Sb
METH 80°C	Fenpropimorphe	0,98	0,0194	0,0010	0,0182	0,0068
	Ethofumesate	0,99	0,0449	0,0007	0,0063	0,0037
	Buprofézine	0,98	0,0373	0,0021	0,0537	0,0051
	Isoxadifen	0,99	0,0220	0,0007	0,0093	0,0021
	Tebufenpyrad	0,97	0,3539	0,0276	-0,0272	0,0432
	Pyraclostroline	0,99	0,2566	0,0045	0,1404	0,0265
	Deltamétrine	0,99	0,0022	0,0001	0,0017	0,0009
	DERIVATION	Flutamide	0,98	0,0204	0,0020	0,0294
	Mecoprop-p	0,98	2,9572	0,1298	0,7439	0,5241
	Dicamba	0,99	0,4200	0,0121	-0,2073	0,0757
	2,4-MPCA	0,99	1,0266	0,0302	0,2925	0,1940
	Diméthanamide-p	0,99	1,2986	0,0441	-0,0622	0,2818
	2,4-D	0,98	0,1848	0,0108	0,0683	0,0735
	Triclopyr	0,99	1,3996	0,0431	0,1548	0,1850
	Bromoxynil	0,99	2,3207	0,0569	-0,1103	0,3692

a : coefficient directeur de la droite d'étalonnage

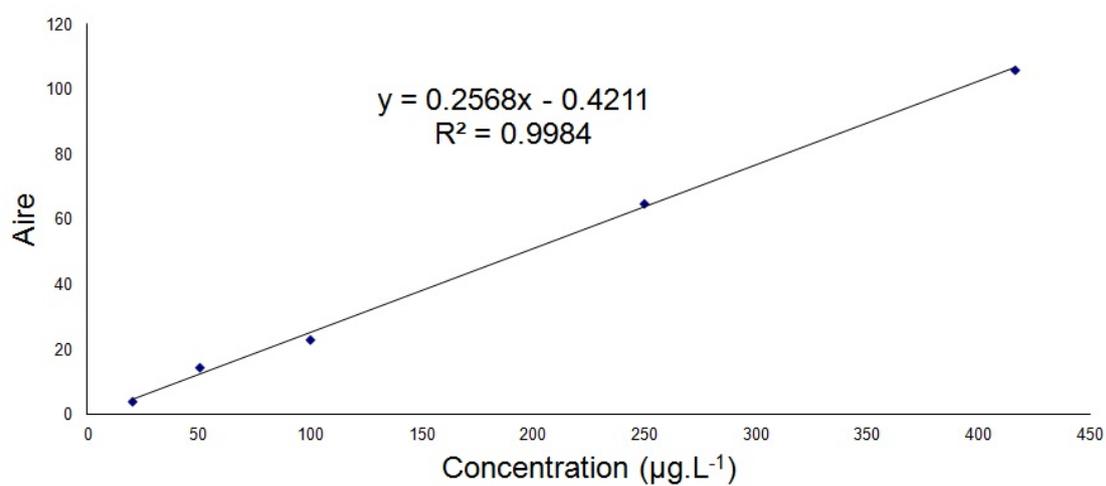
b : ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage

Sa : écart type du coefficient directeur de la droite d'étalonnage

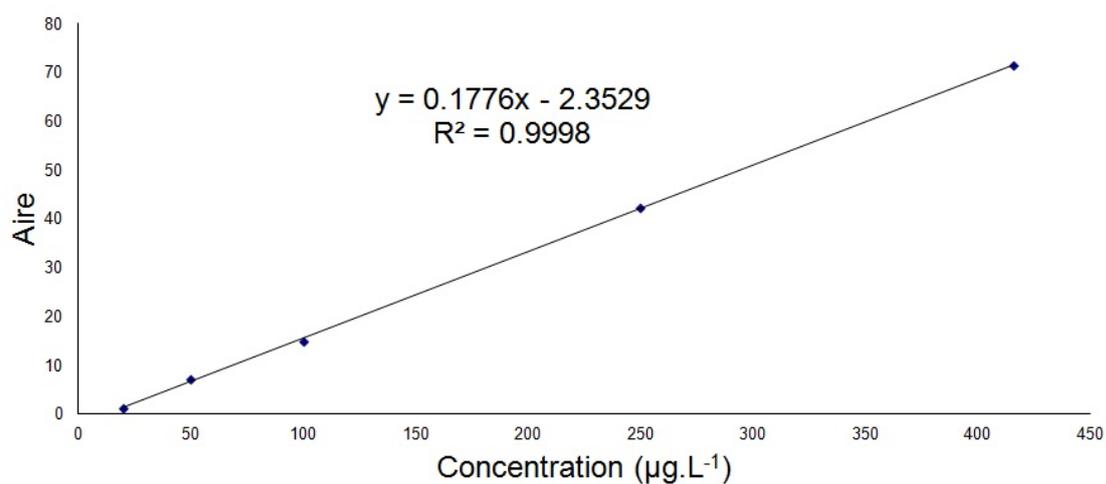
Sb : écart type de l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage



(a) Droite d'étalonnage du glyphosate



(b) Droite d'étalonnage de l'AMPA



(c) Droite d'étalonnage du glufosinate

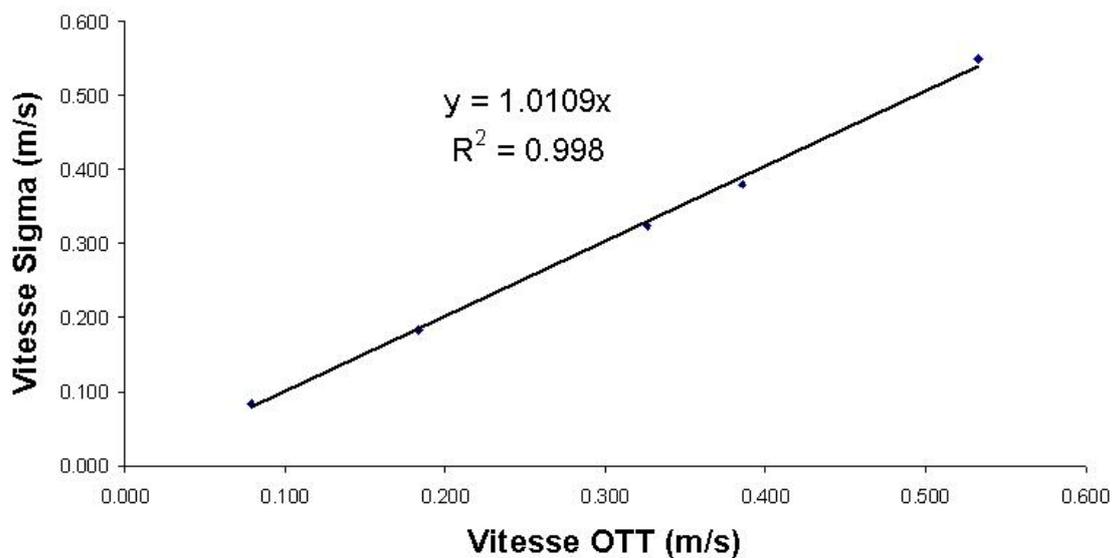
FIGURE B.1: Droites d'étalonnages du glyphosate, de l'AMPA et du glufosinate dans l'eau



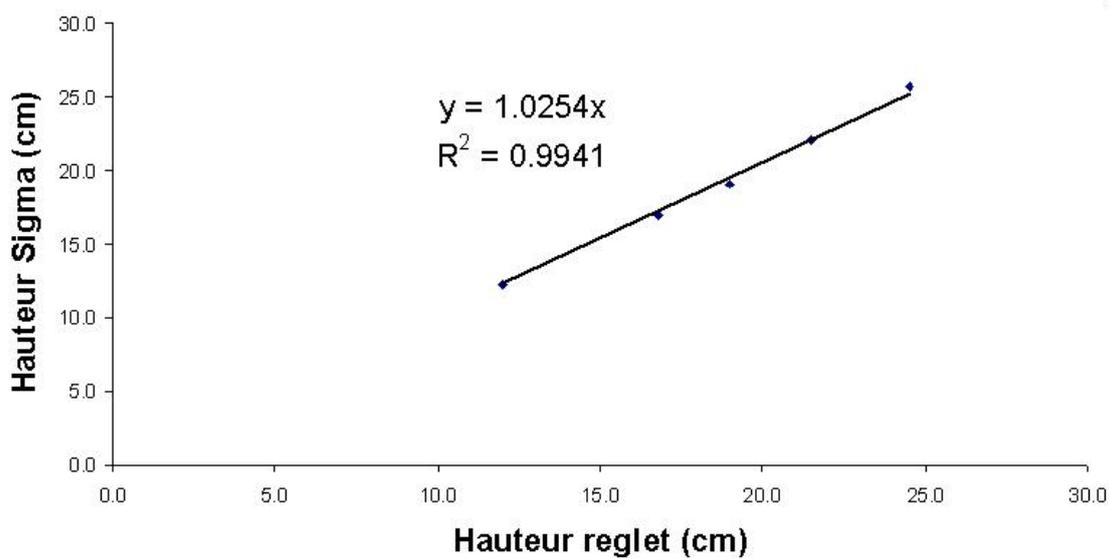
## Annexe C

# Étalonnage des préleveurs à l'exutoire

Les figures C.1a et C.1b présentent les contrôles de débit effectués sur le préleveur de marque "SIGMA" placé à l'exutoire du réseau d'eaux pluviales. Les vitesses sont validées à l'aide d'un courantomètre électromagnétique de marque OTT (cf. figure C.1a). Les hauteurs sont contrôlées à l'aide d'un régllet.



(a) Validation des vitesses du préleveur "SIGMA"



(b) Validation des hauteurs mesurées par le préleveur "SIGMA"

FIGURE C.1: Étalonnage du préleveur "SIGMA"

## Annexe D

# Contrôle qualité interne des ETM dosés par ICP MS

Dans cette annexe les contrôles de qualité interne (CQI) des métaux, réalisés au sein du laboratoire de l'IFSTTAR, sont présentés dans le tableau D.1. Les analyses sont faites sur une trentaine d'échantillons.

Tableau D.1: Récapitulatif des CQI obtenus en ICP MS

éléments	CQI $\mu\text{g L}^{-1}$	moyenne	écart type	CV	2*CV	Biais %	nombre d'échantillons
V 51	5.00	5.22	0.19	3.7	7.3	4.4	27
Cr 52	2.00	2.01	0.09	4.3	8.6	0.6	23
Cr 53	2.00	2.19	0.25	11.4	22.9	9.4	34
Ni 60	5.00	5.13	0.29	5.7	11.4	2.6	34
Ni 58	5.00	5.07	0.26	5.1	10.2	1.5	33
Cu 65	5.00	5.15	0.29	5.6	11.1	3.1	33
Cu 63	5.00	5.14	0.28	5.4	10.8	2.8	33
Zn 64	10.00	10.77	0.67	6.3	12.5	7.7	31
Zn 66	10.00	10.98	0.65	5.9	11.8	9.8	30
Zn 68	10.00	10.82	0.68	6.3	12.5	8.2	21
As 75	10.00	10.57	0.58	5.5	10.9	5.7	34
Cd 114	0.50	0.54	0.03	5.2	10.4	8.3	33
Cd 112	0.50	0.53	0.03	5.9	11.8	6.3	34
Pb	5.00	5.01	0.26	5.3	10.5	0.1	34
Pb 208	5.00	5.01	0.30	6.0	12.0	0.3	34

CQI : contrôle qualité interne

CV : coefficient de variation



## Annexe E

# Données du Partisol 2000 FRM

Le tableau E.1 présente les données hebdomadaires enregistrées pendant la période de suivi des polluants dans l'atmosphère. On retrouve les durées de prélèvement en heures, les flux moyens d'air, les coefficients de variation des débits d'air au cour des prélèvements, les volumes collectés et enfin les paramètres météorologiques (pression et température).

Tableau E.1: Données de sortie du Partisol 2000 FRM

Date de début	Date de fin	Durée (heures)	Flux moyen d'air (L min <sup>-1</sup> )	Coefficient de variation du flux (%)	Volume (m <sup>3</sup> )	Température ambiante (°C)	Température du filtre (°C)	Pression atmosphérique (mm Hg)
27/08/2010	03/09/2010	168	16,7	0	167,1	17,8	19	762
03/09/2010	13/09/2010	234,3	16,7	0	232,9	18,6	19,8	759
13/09/2010	20/09/2010	167,15	16,7	0	166,4	15,3	16,5	762
20/09/2010	27/09/2010	166,3	16,7	0	165,6	15,6	16,6	758
28/09/2010	04/10/2010	147,3	16,7	0	146,7	15,3	17,6	757
04/10/2010	11/10/2010	167,4	16,7	0	166,7	17,2	19,4	756
11/10/2010	18/10/2010	167,4	16,7	0	166,7	10,9	13,6	763
19/10/2010	25/10/2010	148	16,7	0	147,3	8,8	11,6	765
25/10/2010	02/11/2010	191,15	16,7	0	190	11,3	13,4	760
02/11/2010	08/11/2010	143,3	16,7	0	142,8	13	14,9	763
08/11/2010	15/11/2010	162,55	16,7	0	162	11,1	11,8	745
17/11/2010	24/11/2010	172,05	16,7	0	171,1	7,2	8	754
24/11/2010	29/11/2010	119,35	16,7	0	119,2	2,5	3,4	752
29/11/2010	06/12/2010	166,5	16,7	0	165,9	0,9	1,7	753
06/12/2010	13/12/2010	166,55	16,7	0	166	3,1	4	763
13/12/2010	20/12/2010	167,2	16,7	0	166,4	3,2	4	757
20/12/2010	23/12/2010	66,58	16,7	0,2	67	4,6	5,4	748
23/12/2010	03/01/2011	267,38	16,7	0	265,6	3	4	763
03/01/2011	10/01/2011	166,54	16,7	0	166	7,6	8,4	755
10/01/2011	17/01/2011	167,16	16,7	0	166,3	10,4	11,2	763
17/01/2011	24/01/2011	167,24	16,7	0	166,5	4,9	5,8	771
26/01/2011	31/01/2011	119,05	16,7	0,3	118,7	1,8	2,8	759
30/03/2011	04/04/2011	123,4	16,7	0	123,2	13	14,6	764
04/04/2011	11/04/2011	167,25	16,7	0	166,5	15,4	17,7	769
11/04/2011	18/04/2011	167,38	16,7	0	166,7	12	14,3	767
18/04/2011	26/04/2011	191,1	16,7	0	190	17,5	20,1	759
26/04/2011	02/05/2011	143,25	16,7	0	142,7	14,4	17,1	757
02/05/2011	09/05/2011	167,55	16,7	0	167	16	18,6	761
09/05/2011	16/05/2011	167,26	16,7	0	166,5	14,6	17,4	768
16/05/2011	23/05/2011	167,1	16,7	0	166,2	16,5	19,5	765
23/05/2011	30/05/2011	167,45	16,7	0	166,9	15,4	18,3	765
30/05/2011	06/06/2011	166,19	16,7	0	165,5	17,3	20	764
06/06/2011	14/06/2011	191,35	16,7	0	190,4	14,5	17,3	761
14/06/2011	20/06/2011	143,25	16,7	0	142,8	16	18,5	762
21/06/2011	27/06/2011	147,24	16,7	0	146,8	19,3	22,3	765
28/06/2011	04/07/2011	147,4	16,7	0	147	18	21,1	765
04/07/2011	11/07/2011	166,45	16,7	0	165,9	17,5	20,1	760
11/07/2011	18/07/2011	163,58	16,7	0	163,1	17,1	19,8	760
19/07/2011	25/07/2011	148,07	16,7	0	147,4	15,7	18,4	760
25/07/2011	01/08/2011	167,21	16,7	0	166,4	19,9	23	763
02/08/2011	09/08/2011	144,04	16,7	0	143,4	18,3	20,9	759
08/08/2011	16/08/2011	191,22	16,7	0	190,1	18	20,9	763
16/08/2011	22/08/2011	144	16,7	0	143,4	21,1	24,1	761
24/08/2011	29/08/2011	118,35	16,7	0	118,2	16	18,8	761

## Annexe F

# Flux de dépôt sec par surface

Dans cette annexe nous avons reporté l'ensemble des flux de dépôt sec atmosphériques obtenus sur les différentes surfaces urbaines étudiées, pour les métaux (tableau F.1 à F.8) et pour les HAP (tableau F.9 à F.15)

Tableau F.1: Flux mensuels de dépôt sec de vanadium ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

Mois	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	16	7	0	1	3	2	1
oct-10	6	3	0	0	0	0	0
nov-10	6	4	0	1	2	0	1
déc-10	8	5	0	0	2	2	1
janv-11	6	6	0	1	3	2	1
févr-11	9	8	0	1	4	5	1
mars-11	6	6	0	1	5	6	3
avr-11	16	11	0	1	5	4	2
mai-11	15	10	0	1	5	4	2
juin-11	9	8	0	1	4	3	1
juil-11	7	7	0	1	3	3	2
août-11	19	10	0	2	4	2	1
année	124	85	3	10	41	33	17

Tableau F.2: Flux mensuels de dépôt sec de chrome ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	10	4	0	1	2	1	1
oct-10	4	2	0	0	0	0	0
nov-10	0	0	0	0	0	0	0
déc-10	12	7	0	0	3	2	1
janv-11	7	7	0	1	4	3	1
févr-11	8	7	0	1	4	4	1
mars-11	5	5	0	1	4	4	2
avr-11	11	8	0	1	4	3	2
mai-11	0	0	0	0	0	0	0
juin-11	0	0	0	0	0	0	0
juil-11	0	0	0	0	0	0	0
août-11	0	0	0	0	0	0	0
année	57	41	1	4	20	18	8

Tableau F.3: Flux mensuels de dépôt sec de nickel ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	16	7	0	1	3	2	1
oct-10	6	4	0	0	1	0	0
nov-10	4	3	0	0	2	0	0
déc-10	11	6	0	0	3	2	1
janv-11	5	5	0	0	2	2	1
févr-11	6	5	0	1	2	3	1
mars-11	4	4	0	0	3	3	2
avr-11	9	6	0	1	3	2	1
mai-11	13	9	0	1	4	3	2
juin-11	11	11	0	1	5	4	2
juil-11	5	5	0	0	2	2	2
août-11	15	8	0	1	3	2	1
année	106	72	2	8	33	27	14

Tableau F.4: Flux mensuels de dépôt sec de cuivre ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	117	53	1	7	21	16	9
oct-10	110	63	4	4	9	7	5
nov-10	119	74	1	14	49	10	14
déc-10	88	50	1	3	21	17	10
janv-11	42	44	2	4	21	15	8
févr-11	51	44	1	4	21	26	6
mars-11	31	31	1	4	26	28	13
avr-11	71	48	2	6	23	18	10
mai-11	51	35	1	4	17	13	7
juin-11	32	30	1	4	15	12	5
juil-11	29	26	1	2	13	11	8
août-11	62	31	1	5	12	7	5
année	802	530	17	61	247	179	101

Tableau F.5: Flux mensuels de dépôt sec de cuivre ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	257	117	3	15	46	35	19
oct-10	120	69	4	4	9	8	6
nov-10	119	74	1	14	49	10	14
déc-10	201	115	3	7	49	40	24
janv-11	113	119	4	11	58	41	22
févr-11	130	111	3	11	53	65	16
mars-11	75	75	3	9	62	66	32
avr-11	163	111	3	13	53	41	22
mai-11	103	70	2	8	34	26	14
juin-11	43	40	1	5	20	16	7
juil-11	48	45	1	3	22	19	14
août-11	93	47	2	8	17	10	7
année	1465	994	32	109	472	376	196

Tableau F.6: Flux mensuels de dépôt sec d'arsenic ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	5	2	0	0	1	1	0
oct-10	2	1	0	0	0	0	0
nov-10	3	2	0	0	1	0	0
déc-10	5	3	0	0	1	1	1
janv-11	2	2	0	0	1	1	0
févr-11	3	2	0	0	1	1	0
mars-11	2	2	0	0	2	2	1
avr-11	4	3	0	0	1	1	1
mai-11	3	2	0	0	1	1	0
juin-11	1	1	0	0	1	0	0
juil-11	1	1	0	0	1	0	0
août-11	3	1	0	0	1	0	0
année	35	24	0	0	12	8	3

Tableau F.7: Flux mensuels de dépôt sec de cadmium ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	1	0	0	0	0	0	0
oct-10	1	0	0	0	0	0	0
nov-10	1	1	0	0	0	0	0
déc-10	1	1	0	0	0	0	0
janv-11	1	1	0	0	0	0	0
févr-11	1	1	0	0	0	0	0
mars-11	0	0	0	0	0	0	0
avr-11	1	1	0	0	0	0	0
mai-11	1	0	0	0	0	0	0
juin-11	0	0	0	0	0	0	0
juil-11	0	0	0	0	0	0	0
août-11	1	0	0	0	0	0	0
année	9	5	0	0	0	0	0

Tableau F.8: Flux mensuels de dépôt sec de plomb ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	90	41	1	5	16	12	7
oct-10	62	35	2	2	5	4	3
nov-10	56	35	1	7	23	5	7
déc-10	58	33	1	2	14	12	7
janv-11	31	33	1	3	16	11	6
févr-11	38	32	1	3	15	19	5
mars-11	23	23	1	3	19	20	10
avr-11	52	35	1	4	17	13	7
mai-11	27	19	1	2	9	7	4
juin-11	19	18	1	2	9	7	3
juil-11	17	16	0	1	8	7	5
août-11	27	14	1	2	5	3	2
année	500	334	11	37	156	119	64

Tableau F.9: Flux mensuels de dépôt sec de fluoranthène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

janv-11	
Herbe	1
Bitume	1
Verre	0
Enduit	0
Zinc	0
Ardoise	0
Tuile	0

Tableau F.10: Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[a]anthracène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	nov-10	déc-10
Herbe	1	3
Bitume	1	2
Verre	0	0
Enduit	0	0
Zinc	1	1
Ardoise	0	1
Tuile	0	0

Tableau F.11: Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[b]fluoranthène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	nov-10	déc-10	janv-11
Herbe	2	4	1
Bitume	1	2	1
Verre	0	0	0
Enduit	0	0	0
Zinc	1	1	0
Ardoise	0	1	0
Tuile	0	1	0

Tableau F.12: Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[k]fluoranthène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	déc-10
Herbe	2
Bitume	1
Verre	0
Enduit	0
Zinc	0
Ardoise	0
Tuile	0

Tableau F.13: Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[a]pyrène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	oct-10	nov-10	déc-10
Herbe	1	2	3
Bitume	0	1	2
Verre	0	0	0
Enduit	0	0	0
Zinc	0	1	1
Ardoise	0	0	1
Tuile	0	0	0

Tableau F.14: Flux mensuels de dépôt sec de Benzo[g,h,i]pérylène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	oct-10	nov-10	déc-10	juil-11	août-11
Herbe	1	3	8	3	1
Bitume	1	2	5	3	1
Verre	0	0	0	0	0
Enduit	0	0	0	0	0
Zinc	0	1	2	1	0
Ardoise	0	0	2	1	0
Tuile	0	0	1	0	0

Tableau F.15: Flux mensuels de dépôt sec de phénanthrène ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ mois}^{-1}$ )

	déc-10	janv-11	juil-11	août-11
Herbe	1	5	3	2
Bitume	1	5	3	2
Verre	0	0	0	0
Enduit	0	0	0	0
Zinc	0	3	1	1
Ardoise	0	2	1	1
Tuile	0	1	1	1



## Annexe G

# Masses déposées par voie sèche

Cette annexe reprend l'ensemble des masses estimées de dépôt sec déposées sur les surfaces du bassin du Pin Sec. Pour cela les flux ont été rapportés à l'ensemble des surfaces. Les masses de métaux sont présentées dans les tableaux G.1 à G.8.

Tableau G.1: Masses mensuelles de vanadium déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	2 577 705	720 374	3 099	81 488	2 874	27 631	25 042
oct-10	965 528	339 796	3 209	19 356	470	4 907	6 273
nov-10	898 445	342 612	1 130	58 846	2 314	6 143	13 912
déc-10	1 303 064	460 311	2 134	23 130	1 983	20 523	20 241
janv-11	1 000 535	650 826	3 857	53 179	3 218	28 461	25 279
févr-11	1 326 044	698 755	3 634	61 953	3 404	53 021	21 747
mars-11	1 029 588	635 403	3 664	69 207	5 392	72 279	57 722
avr-11	2 541 139	1 065 872	5 630	107 860	5 222	50 199	45 496
mai-11	2 519 454	1 056 776	5 582	106 940	5 177	49 771	45 108
juin-11	1 408 590	803 700	4 513	84 317	4 056	40 535	29 458
juil-11	1 205 587	687 536	3 132	45 514	3 554	36 860	47 376
août-11	3 166 956	978 285	6 130	148 462	3 730	27 790	32 195
année	19 942 635	8 440 246	45 716	860 252	41 394	418 119	369 849

Tableau G.2: Masses mensuelles de chrome déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	1 541 490	430 790	1 853	48 731	1 719	16 523	14 975
oct-10	664 876	233 988	2 210	13 329	323	3 379	4 320
nov-10	0	0	0	0	0	0	0
déc-10	1 968 371	695 333	3 224	34 939	2 996	31 002	30 575
janv-11	1 126 354	732 669	4 342	59 866	3 623	32 041	28 458
févr-11	1 223 470	644 704	3 353	57 161	3 140	48 919	20 065
mars-11	817 078	504 254	2 908	54 922	4 279	57 360	45 808
avr-11	1 789 841	750 742	3 965	75 971	3 678	35 358	32 045
mai-11	0	0	0	0	0	0	0
juin-11	0	0	0	0	0	0	0
juil-11	0	0	0	0	0	0	0
août-11	0	0	0	0	0	0	0
année	9 131 480	3 992 480	21 856	344 919	19 758	224 581	176 246

Tableau G.3: Masses mensuelles de nickel déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	2 502 117	699 250	3 008	79 099	2 790	26 820	24 307
oct-10	1 066 736	375 414	3 546	21 385	519	5 421	6 931
nov-10	654 679	249 654	823	42 880	1 686	4 476	10 137
déc-10	1 836 750	648 837	3 008	32 603	2 795	28 929	28 530
janv-11	749 143	487 301	2 888	39 817	2 410	21 310	18 927
févr-11	888 770	468 335	2 436	41 524	2 281	35 537	14 576
mars-11	638 720	394 181	2 273	42 933	3 345	44 839	35 809
avr-11	1 488 773	624 461	3 298	63 192	3 059	29 410	26 655
mai-11	2 089 921	876 610	4 630	88 708	4 295	41 286	37 417
juin-11	1 804 622	1 029 664	5 782	108 023	5 196	51 932	37 741
juil-11	838 273	478 059	2 178	31 647	2 471	25 630	32 942
août-11	2 504 673	773 704	4 848	117 415	2 950	21 978	25 462
année	17 063 175	7 105 470	38 720	709 226	33 798	337 568	299 435

Tableau G.4: Masses mensuelles de cuivre déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	18 560 390	5 186 950	22 313	586 745	20 696	198 949	180 309
oct-10	18 117 261	6 375 965	60 220	363 199	8 810	92 077	117 716
nov-10	18 844 049	7 185 966	23 698	1 234 242	48 529	128 842	291 785
déc-10	14 388 539	5 082 794	23 567	255 399	21 898	226 618	223 498
janv-11	6 895 099	4 485 114	26 583	366 478	22 180	196 139	174 208
févr-11	7 571 746	3 989 907	20 751	353 755	19 434	302 749	124 178
mars-11	5 106 132	3 151 212	18 170	343 223	26 739	358 458	286 268
avr-11	11 283 297	4 732 739	24 999	478 927	23 187	222 897	202 013
mai-11	8 392 643	3 520 264	18 594	356 231	17 247	165 793	150 260
juin-11	5 131 307	2 927 774	16 441	307 155	14 776	147 665	107 313
juil-11	4 686 151	2 672 470	12 175	176 914	13 814	143 276	184 151
août-11	10 162 103	3 139 114	19 671	476 384	11 970	89 172	103 307
année	129 138 717	52 450 270	287 182	5 298 652	249 279	2 272 635	2 145 005

Tableau G.5: Masses mensuelles de zinc déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	40 938 580	11 440 836	49 215	1 294 182	45 649	438 822	397 707
oct-10	19 720 933	6 940 342	65 550	395 348	9 590	100 227	128 135
nov-10	18 951 365	7 226 890	23 833	1 241 271	48 805	129 575	293 447
déc-10	32 994 188	11 655 295	54 042	585 653	50 213	519 655	512 500
janv-11	18 545 241	12 063 282	71 498	985 688	59 655	527 542	468 555
févr-11	19 257 363	10 147 605	52 776	899 711	49 427	769 988	315 823
mars-11	12 326 931	7 607 476	43 865	828 589	64 552	865 368	691 092
avr-11	25 943 189	10 881 779	57 478	1 101 177	53 313	512 498	464 480
mai-11	16 865 870	7 074 330	37 367	715 883	34 659	333 179	301 962
juin-11	6 830 916	3 897 521	21 887	408 891	19 670	196 575	142 858
juil-11	7 878 817	4 493 219	20 471	297 446	23 226	240 890	309 613
août-11	15 263 884	4 715 074	29 547	715 548	17 979	133 940	155 171
année	235 517 278	98 143 648	527 529	9 469 386	476 738	4 768 257	4 181 343

Tableau G.6: Masses mensuelles d'arsenic déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	782 319	218 630	940	24 731	872	8 386	7 600
oct-10	378 403	133 171	1 258	7 586	184	1 923	2 459
nov-10	508 638	193 963	640	33 315	1 310	3 478	7 876
déc-10	894 879	316 119	1 466	15 884	1 362	14 094	13 900
janv-11	383 843	249 682	1 480	20 401	1 235	10 919	9 698
févr-11	432 263	227 780	1 185	20 195	1 109	17 284	7 089
mars-11	297 905	183 850	1 060	20 025	1 560	20 913	16 702
avr-11	670 878	281 397	1 486	28 476	1 379	13 253	12 011
mai-11	508 618	213 338	1 127	21 589	1 045	10 048	9 106
juin-11	200 684	114 504	643	12 013	578	5 775	4 197
juil-11	199 989	114 052	520	7 550	590	6 115	7 859
août-11	444 928	137 440	861	20 858	524	3 904	4 523
année	5 703 348	2 383 925	12 665	232 622	11 748	116 091	103 020

Tableau G.7: Masses mensuelles de cadmium déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	103 391	28 894	124	3 268	115	1 108	1 004
oct-10	92 791	32 656	308	1 860	45	472	603
nov-10	155 919	59 458	196	10 212	402	1 066	2 414
déc-10	208 777	73 751	342	3 706	318	3 288	3 243
janv-11	119 376	77 651	460	6 345	384	3 396	3 016
févr-11	112 726	59 400	309	5 267	289	4 507	1 849
mars-11	65 084	40 166	232	4 375	341	4 569	3 649
avr-11	122 330	51 311	271	5 192	251	2 417	2 190
mai-11	94 877	39 796	210	4 027	195	1 874	1 699
juin-11	46 810	26 709	150	2 802	135	1 347	979
juil-11	47 369	27 014	123	1 788	140	1 448	1 861
août-11	90 696	28 016	176	4 252	107	796	922
année	1 260 147	544 823	2 901	53 095	2 721	26 288	23 429

Tableau G.8: Masses mensuelles de plomb déposées par voie sèche sur les surfaces du Pin Sec ( $\mu\text{g}$ )

	Herbe	Bitume	Verre	Enduit	Zinc	Ardoise	Tuile
sept-10	14 270 402	3 988 056	17 155	451 127	15 912	152 965	138 633
oct-10	10 159 732	3 575 491	33 770	203 673	4 941	51 635	66 012
nov-10	8 855 985	3 377 130	11 137	580 047	22 807	60 551	137 128
déc-10	9 534 045	3 367 930	15 616	169 231	14 510	150 160	148 093
janv-11	5 128 049	3 335 686	19 770	272 558	16 496	145 874	129 563
févr-11	5 593 014	2 947 221	15 328	261 308	14 355	223 632	91 726
mars-11	3 748 953	2 313 639	13 341	251 996	19 632	263 182	210 180
avr-11	8 239 479	3 456 020	18 255	349 730	16 932	162 768	147 517
mai-11	4 470 657	1 875 201	9 905	189 760	9 187	88 316	80 041
juin-11	3 025 016	1 725 986	9 693	181 074	8 711	87 051	63 263
juil-11	2 868 118	1 635 662	7 452	108 279	8 455	87 691	112 708
août-11	4 516 024	1 395 018	8 742	211 704	5 319	39 628	45 909
année	80 409 476	32 993 040	180 163	3 230 488	157 256	1 513 451	1 370 774

## Glossaire

<b>ANR</b>	Agence Nationale de la Recherche
<b>CAFE</b>	Clean Air For Europe
<b>CNRS</b>	Centre National de la Recherche Scientifique
<b>IFSTTAR</b>	Institut Français des Sciences et Technologies des Transports et de l'Aménagement des Réseaux
<b>INERIS</b>	Institut National de l'Environnement Industriel
<b>INOGEV</b>	Innovations pour une gestion durable de l'eau en Ville
<b>IRSN</b>	Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire
<b>IRSTV</b>	Institut de Recherche en Sciences et Techniques de la Ville
<b>LAURE</b>	Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie
<b>LCSQA</b>	Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air
<b>LMSPC</b>	Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse
<b>LNE</b>	Laboratoire National de métrologie et d'Essais
<b>OMS</b>	Organisation Mondiale de la Santé
<b>ONEVU</b>	Observatoire Nantais des Environnements Urbains
<b>OPUR</b>	Observatoire des Polluants Urbains
<b>OSUNA</b>	Observatoire des Sciences de l'Univers Nantes Atlantique
<b>OTHU</b>	Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine
<b>PDU</b>	Plan de Déplacement Urbain
<b>PPA</b>	Plan de Protection de l'Atmosphère
<b>PRQA</b>	Plan Régionaux de la Qualité de l'Air
<b>SOERE</b>	Système d'observation et d'expérimentation sur le long terme pour la recherche en environnement

## Notations

<b><sup>7</sup>Be</b>	Béryllium 7
<b>Ace</b>	Acénaphène
<b>AMPA</b>	Acide amino méthyl phosphonique
<b>Anth</b>	Anthracène
<b>As</b>	Arsenic
<b>ASE</b>	Accelerated Solvent Extraction
<b>BaA</b>	Benzo[a]Anthracène
<b>BaPyr</b>	Benzo[a]pyrène
<b>BbFl</b>	Benzo[b]fluoranthène
<b>BC</b>	Carbone suie
<b>BgihP</b>	Benzo[g,h,i]pérylène
<b>BkFl</b>	Benzo[k]fluoranthène
<b>CCN</b>	Cloud Condensation Nuclei
<b>Cd</b>	Cadmium
<b>Chr</b>	Chrysène

<b>Cor</b>	Coronène
<b>COT</b>	Carbone Organique Total
<b>COV</b>	Composés Organiques Volatils
<b>CQI</b>	Contrôle Qualité Interne
<b>Cr</b>	Chrome
<b>Cu</b>	Cuivre
<b>D[a,h]A</b>	Dibenzo[a,h]anthracène
<b>D50</b>	Diamètre aérodynamique médian ( $\mu\text{m}$ )
<b>Da</b>	Diamètre aérodynamique
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours
<b>DCE</b>	Directive Cadre sur l'Eau
<b>DCO</b>	Demande Chimique en Oxygène
<b>DMDCS</b>	Dimethyldichlorosilane
<b>EPA</b>	US Environmental Protection Agency
<b>ETG</b>	Ecart Type Géométrique
<b>ETM</b>	Elément Trace Métallique
<b>FE</b>	Facteur d'Enrichissement
<b>Flu</b>	Fluorène
<b>Fth</b>	Fluoranthène
<b>GC MS</b>	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
<b>HAP</b>	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
<b>INPY</b>	Indéno[1,2,3,c,d]pyrène
<b>Kp</b>	Coefficient de partage gaz / particule d'un composé
<b>LD</b>	Limite de détection
<b>LPI</b>	Low Pressure Impactor
<b>LQ</b>	Limite de quantification
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>MES</b>	Matières en Suspension
<b>MTBSTFA</b>	N-methyl-N-tert-butyl-dimethylsilyl-trifluoroacetamide
<b>Nap</b>	Naphtalène
<b>Ni</b>	Nickel
<b>NQE</b>	Norme de Qualité Environnementale
<b>PA</b>	polyacrylate
<b>Pb</b>	Plomb
<b>PCB</b>	Polychlorobiphényle
<b>PDMS/DV</b>	polydiméthylsiloxane/divinylbenzene
<b>Phen</b>	Phénanthrène
<b>PM<sub>10</sub></b>	Particule en suspension dans l'air ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10 $\mu\text{m}$
<b>PM<sub>2,5</sub></b>	Particule en suspension dans l'air ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 $\mu\text{m}$
<b>POP</b>	Polluants Organiques Persistants
<b>Pyr</b>	Pyrène
<b>SEEE</b>	Systèmes d'évaluation de l'état des eaux
<b>SPE</b>	Solid Phase Extraction : Extraction en Phase Solide
<b>SPME</b>	Solid Phase Micro Extraction : microextraction en phase solide
<b>TSP</b>	Total Suspended Particles
<b>V</b>	Vanadium
<b>Vd</b>	Vitesse de dépôt atmosphérique (m s <sup>-1</sup> )
<b>Zn</b>	Zinc

## Résumé

Les aérosols sont les principaux vecteurs des polluants dans l'atmosphère, et sont au cœur de nombreuses études en raison des effets qu'ils peuvent avoir sur la santé humaine et l'environnement. Ces aérosols et polluants associés vont par la suite quitter le compartiment atmosphérique soit par dépôt, soit par transformation lors de réactions chimiques. Une fois déposés, les polluants vont contribuer à la pollution des eaux par des processus de lessivage des surfaces. En milieu urbain, la problématique de pollution des eaux de ruissellement et de leur impact sur les milieux aquatiques est étudiée depuis plusieurs décennies. L'objectif de cette thèse est d'améliorer l'estimation de la contribution du dépôt atmosphérique à la pollution globale émise par un petit bassin versant urbain nantais (Pin Sec). A cette fin, une méthode innovante de mesure du dépôt sec atmosphérique est utilisée ; elle prend en compte les différentes surfaces urbaines (tuiles, bitume, enduits de façade etc.) et repose sur l'utilisation d'un traceur naturel des aérosols, le Béryllium 7. Les micropolluants (métaux, pesticides et hydrocarbures aromatiques polycycliques) ont été caractérisés pendant une durée d'un an. Le suivi a montré que ce bassin est faiblement pollué et que les pratiques d'utilisation des pesticides ont fortement diminué. Nous avons également montré la grande influence de la nature des surfaces sur le flux de dépôt sec des polluants. De plus, il s'avère que les flux calculés par cette méthode innovante sont nettement inférieurs à ceux généralement rapportés dans la littérature. La contribution du dépôt sec métallique est en particulier beaucoup plus faible (Zn : 30 %, Cu : 52 %, Pb : 73 % en moyenne annuelle).

**Mots-clés :** Béryllium 7, aérosol, dépôt atmosphérique, bassin versant séparatif, pollution urbaine, métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, MEB

## Abstract

Aerosols are the main carriers of pollutants in the atmosphere and have largely been studied because they have multiple effects on human health and the environment. Those aerosols and associated pollutants will be evacuated from the atmospheric compartment either by atmospheric deposition or by chemical transformation. After deposition, those pollutants can contribute to water pollution by leaching processes on surfaces. In urban areas, storm water pollution and the impact on aquatic system are of major concern and have been studied for several decades. The aim of this thesis is to improve the estimation of the contribution of atmospheric deposition to the global pollution of a small urban catchment in Nantes city (Pin Sec). To achieve this objective a new method has been used. It takes account of the different urban surfaces (i.e. tiles, bitumen, front coatings etc.) and relies on the use of a natural aerosol tracer, Beryllium 7. Micro pollutants (i.e. metals, pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons) have been characterized during a one-year survey. The survey shows that the pollution level on this catchment is low and that utilization of pesticides has been reduced. Furthermore, the study highlights the importance of the nature of urban surfaces on dry deposition flux of pollutants. This flux appears to be lower than the flux estimated by classical methods. The metallic contribution is, therefore, less important than that previously reported (Zn : 30 %, Cu : 52 %, Pb : 73 % annual mean).

**Key words :** Beryllium 7, aerosol, atmospheric fallout, separative catchment, urban pollution, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, pesticides, SEM