



HAL
open science

Caractérisation et impact de la pollution dans les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) sur des bassins versants de l'agglomération Orléanaise.

Mohammed Al-Juhaishi

► To cite this version:

Mohammed Al-Juhaishi. Caractérisation et impact de la pollution dans les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) sur des bassins versants de l'agglomération Orléanaise.. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2021 . tel-02096061

HAL Id: tel-02096061

<https://theses.hal.science/tel-02096061v1>

Submitted on 11 Apr 2019

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

*ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS*

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE présentée par :

**Mohammed Rashid Dhahir
AL- JUHAISHI**

Soutenue le : **25 Juin 2018**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Hydrologie - Sciences de l'eau et aménagement

Caractérisation et impact de la pollution dans les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) sur des bassins versants de l'agglomération Orléanaise

THÈSE dirigée par :

**Mikael MOTELICA-HEINO
Fabrice MULLER**

Professeur, Université d'Orléans - Directeur de thèse
Maître de conférences, HDR, Université d'Orléans, Co-directeur
de thèse

RAPPORTEURS :

**Frédéric HUNEAU
Philippe LE COUSTOMER**

Professeur, Université de Corse Pascal Paoli, Corte
Maître de conférences, HDR, Université de Bordeaux

JURY :

Paulo BAISCH

Professeur, Université fédérale de Rio Grande (Brésil), Président
du jury

**Abdelkrim BENSALD
Frédéric HUNEAU
Philippe LE COUSTOMER
Mikael MOTELICA-HEINO
Fabrice Muller**

Maître de Conférences, Université d'Orléans
Professeur, Université de Corse Pascal Paoli, Corte
Maître de conférences, HDR, Université de Bordeaux
Professeur, Université d'Orléans - Directeur de thèse
Maître de conférences, HDR, Université d'Orléans, Co-directeur
de thèse

UNIVERSITY OF ORLEANS

Doctorale School
Energy, Materials, Earth and Univers Sciences

Institute of Earth Sciences of Orléans

THESIS presented by:

**Mohammed Rashid Dhahir
AL- JUHAISHI**

Date of thesis defence: **25th June 2018**

In partial fulfillment of the requirement for the degree: **Doctor of Philosophy from the
University of Orléans**

Discipline/Speciality: Hydrology and Water Management

Characteristics and impact of urban runoff pollution on subwatersheds of the Orléans agglomeration

THESIS directed by:

**Mikael MOTELICA-HEINO
Fabrice MULLER**

Professor, University of Orléans - Supervisor
Associate Professor HDR, University of Orléans - Cosupervisor

RAPPORTEURS :

**Frédéric HUNEAU
Philippe LE COUSTOMER**

Professor, University of Corsica Pascal Paoli, Corte
Associate Professor HDR, University of Bordeaux

JURY:

**Paulo BAISCH
Abdelkrim BENSALD
Frédéric HUNEAU
Philippe LE COUSTOMER
Mikael MOTELICA-HEINO
Fabrice MULLER**

Professor, Federal University of Rio Grande do Sul (Brazil)
Associate Professor, University of Orléans
Professor, University of Corsica Pascal Paoli, Corte
Associate Professor HDR, University of Bordeaux
Professor, University of Orléans - Supervisor
Associate Professor HDR, University of Orléans - Cosupervisor

REMERCIEMENTS

Je dédie cette thèse à la mémoire de mon frère Hussein qui est décédé pendant mon séjour en France.

Contribuer à un projet de recherche, ce n'est pas uniquement un travail, des sorties sur le terrain, des manipulations, des collectes de résultats, des interprétations et des présentations, mais c'est aussi une magnifique possibilité d'échanger avec des personnes passionnées, de se confronter aux problèmes et trouver des solutions alternatives ensemble, et ainsi s'enrichir de leurs suggestions. Je voudrais remercier ici toutes les personnes qui m'ont accompagné et sans lesquelles cette thèse n'aurait pas pu aboutir.

Tout d'abord, merci à mes encadrant et en premier lieu, Fabrice pour ta patience (particulièrement impressionnante durant la phase de rédaction). Tu as été d'une grande aide. Un grand merci à Mikael, merci pour la proposition du projet (très intéressant), ton optimisme depuis le premier jour jusqu'au dernier et tes propositions et riches idées. Ça n'a pas été seulement l'étude des trois bassins versant dans l'agglomération orléanaise, mais aussi une grande aventure au bout de laquelle nous sommes arrivés tous les trois. J'en suis ravi et hautement satisfait.

Je remercie Frédéric Huneau et Philippe Le Coustumer d'avoir accepté de rapporter cette thèse, ainsi que Abdelkrim Bensaid et Paulo Baisch pour avoir lu, évalué, critiqué ce travail et finalement pour avoir contribué à son amélioration.

Cette recherche et la réalisation de ce doctorat de l'Université d'Orléans (France) a été possible grâce au soutien financier du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique en Iraq (MESRS), de l'Université de Bagdad et de Campus France qui gère le programme franco-irakien. Je tiens également à remercier Monsieur l'Attaché Culturel Prof. Dr.Musa Jawad Al-Moussawi pour leur assistance administrative.

Je tiens à remercier les directeurs de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), Messieurs Bruno Scaillet puis Lionel Mercury et Madame Fatima Laggoun-Défarge Responsable du Grand Programme Biogéosystèmes.

Nos travaux sont basés sur des prélèvements, des sorties de terrain, des analyses dans différents laboratoires, du travail au bureau et de modélisation. Ils ont bénéficié du soutien fondamental du Service d'Assainissement (Merci à Cédric Morio et Catherine Jousset, Olivier Laüt et Mickael Quantin) de l'équipe de la cellule CETRAHE (Christian Défarge, Nevila Jozja, Audrey Guirimand-Dufour et Renata Zoccatelli), de l'équipe du LBLGC pour la minéralisation (Domenico Morabito, Florie Miard, Sylvain Bourgerie et Nour Hattab), du laboratoire CEDETE (Rachid Nedjai et Abdelkrim Bensaid), de l'équipe du bureau d'études indépendant DHI de modélisation hydraulique urbaine, d'Abel Dembelle pour le modèle conceptuel et d'Émilie Garel et Frédéric Huneau pour l'analyse isotopiques des échantillons.

Je voudrais également remercier certaines personnes du laboratoire et d'autres impliquées dans le projet RUTP Orléans, ils sont nombreux à avoir apporté leur contribution à ce travail : Jérémy

Jacob, Thomas Thiebault, Stéphane Binet, Claude Le Milbeau, Franck Le-Moing, Charles Gumiaux, Léonard Bernard-Jannin, Anaëlle Simonneau et Cécile Grosbois de l'Université de Tours.

Un grand merci enfin à tous les membres de la grande famille ISTO/CNRS. De collègues au départ, ils sont devenus des amis qui ont permis que ces quatre années se déroulent dans la bonne humeur et ont contribué, par nos discussions, à la réussite de ce travail et à la mise en place de liens d'amitié. Alors, merci à Régis, Guillaume, Christian D., Laurent, Clairette, Simon, Sébastien, Nicole, Jacques, Romain, Eric, Luc, Patrick, Yan Chen, Lydie, Stanislas, Pascale, Olivier, Jean-Louis, Nathalie et Rachel. Merci à tous les postdoctorants, doctorants et stagiaires pour la super ambiance au labo et à l'extérieur : Hugo, Vincent, Marie-Paule, Eloïse, Kévin, Valentin, Thomas G, Alexandre, Benoit, Chloé, Amélie, Simona, Maxime, Armel, Aurélien, Adoum, Nolwenn, Emelie, Lauriane, Tiago, Adrien, Mathieu, Florent, Bryan, Hugues, Zineb, Marion, Clément, Morgane, Liu, Carlos, Aboubacar, Sarah et Annick

Je voudrais remercier également le personnel administratif : Marie-Noëlle, Chantal, Fabienne, Olivier, Virginie, Martine, Catherine F., Marlène, Marielle et Brigitte

Je remercie également tous mes collègues de la grande famille de l'Université de Bagdad sans oublier mon directeur de master Dr. Rafa, Dr. Ghassan, Madame Afrah Y., Madame Marwa. Al Haddad et tous les employés du centre informatique.

Je désire en outre remercier tous les membres de Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE), Merci Philippe Belleudy de m'avoir donné du courage pendant mes périodes de recherche de thèse. Merci Solène, Camille, Lise, Benoit, Annette, Valentin et Thomas G.

Je ne peux également oublier de remercier les cadres du Centre Universitaire d'Études Françaises (CUEF) surtout Christelle Berger, Catherine Fert, Caroline Sperandio qui m'ont donné confiance en l'avenir pour l'apprentissage de la langue française. Ainsi que les membres de l'association « Coup de Pouce Etudiant – Grenoble », Régine Barbe et Michael Teare pour lesquels un « Merci » est insuffisant et enfin Laurent Boutonne avec qui j'ai continué à apprendre le français.

La thèse a parfois été un moment difficile pour mes proches. D'un point de vue plus personnel, je souhaite remercier toute ma grande famille en Irak avec une pensée toute particulière pour mes parents qui ne sont malheureusement plus de ce monde.

En grand merci et d'affectueuses pensées à ma petite famille (Nadia et Ahmed) qui ont réussi à me supporter et qui vont me supporter encore même si la thèse est terminée ☺ !!!

Table des matières

LISTE DES SIGLES, ABREVIATIONS ET ACRONYMES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION

| | |
|----------------------------------|---|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| 1. Contexte de l'étude..... | 1 |
| 2. Objectifs de l'étude..... | 3 |
| 3. Organisation du mémoire | 3 |
| 4. Références | 4 |

CHAPITRE 1: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|----|
| 1. Revue bibliographique | 8 |
| 1.1 Bref historique sur les réglementations sur la qualité de l'eau en milieu urbain..... | 8 |
| 1.2 Origine des eaux de ruissellement urbaines et typologie des polluants transportés..... | 11 |
| 1.3 Transport des eaux de ruissellement urbain | 12 |
| 1.4 Les réseaux d'assainissement urbain..... | 13 |
| 1.5 Origine de la pollution urbaine..... | 15 |
| 1.5.1. Pollution apportée par l'atmosphère..... | 15 |
| 1.5.2. Pollution apportée par les surfaces imperméables..... | 15 |
| 1.6 Les eaux usées | 16 |
| 1.7 Échantillonnage des RUTP..... | 17 |
| 1.8 Modélisation des flux de polluants..... | 18 |
| 1.8.1 Description du modèle BUWO | 19 |
| 1.8.2 La loi exponentielle d'accumulation (Buildup) | 20 |
| 1.8.3. Loi logarithmique d'accumulation (Buildup) | 20 |
| 1.8.4 Le transfert par érosion et lessivage) des polluants (Washoff) | 21 |
| 1.8.5 L'évaluation de la performance du modèle | 21 |
| 1.9 Présentation des polluants étudiés | 22 |
| 1.9.1 Les polluants de base et les paramètres de la qualité des eaux (non métalliques) .. | 22 |
| 1.9.2 Les éléments traces métalliques | 26 |
| 1.9.2.1 Source d'émissions des ETM | 26 |
| 1.9.2.2 Niveaux de contaminations métalliques des RUTP | 27 |

| | |
|---|----|
| 1.9.2.3 Niveaux de contaminations métalliques des eaux usées par temps sec..... | 28 |
| 1.9.2.4 Niveaux de contaminations métalliques des eaux de ruissellement..... | 29 |
| 1.9.2.5 Niveaux de contaminations métalliques des eaux météoriques | 30 |
| 1.9.2.6 Niveaux de contaminations métalliques des retombées atmosphériques sèches.. | 31 |
| 1.10 Impacts des RUTP sur le milieu récepteur | 31 |
| 1.10.1 Atteinte au cours d'eau | 32 |
| 1.10.2 Atteinte à l'état écologique..... | 32 |
| 1.10.3 Atteinte due aux activités anthropiques..... | 32 |
| 1.11 Normes de qualité environnementale (NQE) | 33 |
| 1.11.1 Niveau Européen | 33 |
| 1.11.2 Niveau national..... | 34 |
| 1.12 Références | 35 |

CHAPITRE 2: MATERIELS ET METHODES

| | |
|---|----|
| 2. Matériels et méthodes..... | 39 |
| 2.1 Description des sites d'étude | 39 |
| 2.1.1 Bassin versant de l'Egouttier..... | 41 |
| 2.1.2 Bassin versant d'Ormes | 45 |
| 2.1.3 Bassin versant de la Corne, | 48 |
| 2.2 Prélèvement des eaux et mesures in situ | 51 |
| 2.3 Analyse des MES | 51 |
| 2.4 Analyse du carbone organique dissous..... | 53 |
| 2.5 Analyses des cations et anions majeurs..... | 53 |
| 2.6 Analyse de la DCO..... | 53 |
| 2.7 Analyse de la DBO ₅ et DBO ₂₈ | 55 |
| 2.8 Calcul des flux de polluants | 55 |
| 2.9 Analyse des métaux | 56 |
| 2.9.1 Calcul de la concentration totale des polluants | 56 |
| 2.10 Références | 57 |

CHAPITRE 3:

| | |
|---|----|
| 3. Characteristics of urban runoff and its impact on hydrosystems. Example of a medium city (Orléans, France)..... | 58 |
| 3.1 Résumé du chapitre3 | 58 |

Table des matières

| | |
|---|----|
| 3.2 Abstract..... | 59 |
| 3.3 Introduction | 60 |
| 3.4 Material and methods | 62 |
| 3.4.1 Study site description | 62 |
| 3.4.2 Water sampling and field measurement | 63 |
| 3.4.3 Laboratory analysis | 64 |
| 3.5 Results and discussion..... | 65 |
| 3.5.1 Physico-chemical Parameters..... | 65 |
| 3.5.2 Trace element concentration..... | 74 |
| 3.5.3 Comparison of dissolved phase and solid phase | 74 |
| 3.6 Conclusion..... | 77 |
| 3.7 Acknowledgments | 77 |
| 3.8 References | 77 |

CHAPITRE 4:

| | |
|--|-----|
| 4. Impacts of urban runoff on the Loire River (Orléans, France)..... | 82 |
| 4.1 Résumé du chapitre 4 | 82 |
| 4.2 Abstract..... | 83 |
| 4.3 Introduction | 84 |
| 4.4 Material and methods | 85 |
| 4.4.1 Physical and hydrological characteristics of the Loire River basin | 85 |
| 4.4.2 Sampling methodology and analyses | 88 |
| 4.5 Results and discussion..... | 90 |
| 4.5.1 Specific fluxes calculations | 90 |
| 4.5.2 Annual loads calculations..... | 96 |
| 4.6 Conclusion..... | 100 |
| 4.7 Reference..... | 101 |

CHAPITRE 5:

| | |
|---|-----|
| 5 Applied conceptual buildup/washoff models to estimate water quality parameters fluxes: case of Orléans city, France..... | 104 |
| 5.1 Résumé du chapitre 5 | 104 |
| 5.2 Abstract..... | 106 |
| 5.3 Introduction | 107 |

| | |
|--|-----|
| 5.4 Material and methods | 109 |
| 5.4.1 Study site description | 109 |
| 5.4.2 Runoff water sampling and field measurements | 111 |
| 5.4.3 Laboratory analysis | 111 |
| 5.4.4 Elemental Flow calculations..... | 112 |
| 5.4.5 BUWO model descriptions..... | 113 |
| 5.4.6 Pollutant washoff model..... | 114 |
| 5.4.7 Model calibration and verification methods..... | 115 |
| 5.5 Results and discussion | 116 |
| 5.6 Conclusions and perspectives..... | 125 |
| 5.7 References | 126 |

CHAPITRE 6:

| | |
|---|-----|
| 6.A Calibrated Quantitative-Qualitative MIKE URBAN (SWMM and MOUSE) model for urban runoff of a medium city (Orléans, France) | 129 |
| 6.1 Résumé du chapitre 6 | 129 |
| 6.2 Abstract..... | 130 |
| 6.3 Introduction | 130 |
| 6.4 Materials and methods..... | 132 |
| 6.4.1 Study area catchment..... | 133 |
| 6.4.2 Model description..... | 134 |
| 6.4.2.1 Description of the MIKE URBAN SWMM model..... | 134 |
| 6.4.2.2 Description of the MIKE URBAN MOUSE model..... | 137 |
| 6.5 Results and discussion..... | 139 |
| 6.5.1 Calibration for runoff quantity coefficients..... | 139 |
| 6.5.1.1 MIKE URBAN MOUSE model..... | 139 |
| 6.5.3 Calibration of water quality coefficients | 144 |
| 6.6 Conclusion..... | 153 |
| 6.7. References | 153 |

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

| | |
|---|-----|
| 7. Conclusions | 157 |
| 7.1 Synthèse de principaux résultats..... | 157 |
| 8. Perspectives | 162 |

Table des matières

| | |
|---|-----|
| Annexe..... | 165 |
| A. Publications lors de la thèse | 165 |
| Actes de conférences internationales..... | 165 |
| Autres conférences nationales | 165 |

LISTE DES SIGLES, ABREVIATIONS ET ACRONYMES

| | |
|-------------------|--|
| ADWP | : Antecedent Dry Weather Period |
| BOD ₂₈ | : Twenty-eight Biological Oxygen Demand |
| BOD ₅ | : Five-Day Biological Oxygen Demand |
| BUWO | : Buildup/Washoff Models |
| CBOD | : Carbonaceous biochemical oxygen demand |
| Cd | : Cadmium |
| CME | : Concentration moyenne par événement |
| COD | : Carbone organique dissous |
| COD | : Chemical Oxygen Demand |
| Cu | : Cuivre |
| DBO ₂₈ | : Demande biologique en oxygène après 28 jours |
| DBO ₅ | : Demande biologique en oxygène après 5 jours |
| DCE | : Directive Cadre Européenne sur l'eau (directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000) |
| DCO | : Demande chimique en oxygène |
| DHI | : Danish Hydraulic Institute |
| DO | : Déversoir d'Orage |
| DOC | : Dissolved Organic Carbon |
| DWF | : Dry weather flow |
| EF | : Flux événementiels |
| EF | : Mass of pollutant washed off per unit area per rainfall event |
| EH | : Equivalent Habitant |
| EM | : Eaux météoriques |
| EMC | : Event mean concentration |
| ER | : Eaux de ruissellement |
| ETM | : Eléments traces métalliques |
| EUTP | : Eaux Usées de Temps de Pluie |

Liste des sigles, abreviations et acronymes

| | |
|----------------|---|
| EUTS | : Eaux Usées de Temps Sec |
| HAP | : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques |
| HR-ICP-MS | : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in high resolution |
| ICP-MS | : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry |
| LOD | : Limite de détection |
| LOQ | : Limite de quantification |
| MES | : Matières en suspension |
| MOUSE | : MOdel for Urban SEwers |
| NBOD: | : Nitrogenous biological oxygen demand |
| NQE | : Norme de qualité environnementale |
| NS | : Nash-Sutcliffe coefficient |
| NT | : Azote total |
| NTK | : Azote Kjeldahl |
| OD | : Oxygène dissous |
| OPUR | : Observatoire des polluants urbains à Paris |
| OTHU | : Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine |
| Pb | : Plomb |
| R | : Coefficient de corrélation |
| R ² | : Coefficient de détermination |
| RMSE | : Root-mean-square error |
| RS | : Retombées atmosphériques |
| RSD | : Relative standard deviation |
| RUTP | : Rejets urbains de temps de pluie |
| STEP | : Station d'Épuration |
| SWMM | : Storm Water Management Model |
| TE | : Trace element |
| TN | : Total Nitrogen |
| TP | : Depth of rain |

Liste des sigles, abreviations et acronymes

| | |
|------|-------------------------------------|
| TSS | : Total Suspended Solids |
| UBOD | : Ultimate Biological Oxygen Demand |
| WWF | : Wet weather flow |
| Zn | : Zinc |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1-1: Cycle de l'eau en milieu naturel..... | 9 |
| Figure 1-2: Cycle de l'eau dans les milieux urbanisés..... | 10 |
| Figure 1-3: Origine et composition des eaux de ruissellement..... | 12 |
| Figure 1-4: Origine des eaux de ruissellement urbain..... | 14 |
| Figure 1-5: Réseau unitaire / Réseau séparatif..... | 14 |
| Figure 1-6: Origine de la pollution urbaine..... | 16 |
| Figure 1-7: Source d'émissions des ETM..... | 26 |
| Figure 1-8: Échelles des impacts des RUTP sur les milieux aquatiques..... | 33 |
| Figure 2-1: Localisation de la ville d'Orléans et du fleuve Loire en France..... | 39 |
| Figure 2-2: Représentation schématique des infrastructures de traitement et rejet des eaux pluviales et usées de l'agglomération Orléanaise..... | 40 |
| Figure 2-3: Localisation des bassins versants étudiés dans l'agglomération orléanaise : la Corne, l'Egouttier et Ormes..... | 41 |
| Figure 2-4: Carte d'occupation des sols du bassin versant de l'Egouttier (via Arcview)..... | 43 |
| Figure 2-5: A: Photo du regard du réseau EP en aval du bassin versant de l'Egouttier par temps sec (12/12/2016). B: par temps de pluie (01/03/2017). C et D: Photos du regard du réseau EP en aval du bassin versant de l'Egouttier où les prélèvements ont été effectués. E: Raccordement d'une évacuation d'EU au réseau d'EP..... | 44 |
| Figure 2-6: Carte d'occupation des sols du bassin versant d'Ormes (via Arcview)..... | 46 |
| Figure 2-7: A: Photo du point de rejet du réseau d'EP à l'aval du bassin versant (17 /04/ 2015). B: Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant d'Ormes où les prélèvements ont été effectués. C: Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant d'Ormes par temps sec (13/05/2016). D: Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant d'Ormes par temps de pluie (23/05/2016)..... | 47 |
| Figure 2-8: Carte d'occupation des sols du bassin versant de la Corne (via Arcview)..... | 49 |
| Figure 2-9: A: Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant de la Corne par temps de pluie (07/03/2017). B: Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant de la Corne par temps sec (12/12/2016). C: Photo du regard du réseau EP en aval du bassin versant de la Corne où les prélèvements ont été effectués. D: Exutoire des eaux de ruissellement du bassin versant de la Corne. E: Mesure de la vitesse des RUTP..... | 50 |
| Figure 2-10: Protocole d'analyse des MES..... | 52 |
| Figure 2-11: A: étuve B: bloc chauffant WTW CR 1100 and Photomètre pour microméthode WTW Photolab S6, C: BOVELP Scientifica. D:E D. TOC VCSN Shimadzu E. équipement de filtration sous vide..... | 54 |
| Figure 2-12: Protocole d'analyse des métaux dans les phases dissoutes et particulaire..... | 56 |
| Figure 3-1: Location and principal land use characteristics of the studied urban watersheds, with the location of the sampling points..... | 62 |

| | |
|--|-------|
| Figure 3-2: Monthly accumulated depth of rainfall at Orléans-Bricy station, mean monthly discharge of Loire River at Orléans [Pont Royal] (http://www.hydro.eaufrance.fr) and date of sampling between April 2015 and April 2017 at the different sub-basins. | 64 |
| Figure 3-3: Average values and standard deviations of the physico-chemical parameters in the different outlets for both hydrologic scenarios (dry and wet weather conditions)..... | 68-69 |
| Figure 3-4: Average concentrations and standard deviations of major dissolved cations and anions (mg.L ⁻¹) in the different outlets for both hydrologic scenarios (dry and wet weather conditions)..... | 73 |
| Figure 3-5: A: comparison of dissolved phase and solid phase) in the different outlets for both hydrologic scenarios (dry and wet weather conditions). B: average concentrations and standard deviations of TE (µg.L ⁻¹) in the different outlets for both hydrologic scenarios (dry and wet weather conditions), Zn*10..... | 75 |
| Figure 4-1: Location and principal land use characteristics of the studied urban watersheds with the location of the sampling points..... | 87 |
| Figure 4-2: A Location of study area, streamflow-gaging stations..... | 87 |
| Figure 4-3: Schematic diagram showing the sampling stations in study area..... | 88 |
| Figure 4-4: Monthly accumulated depth of rainfall at station Orléans-Bricy, mean monthly discharge of Loire River at Orléans [Pont Royal] (http://www.hydro.eaufrance.fr) and dates of sampling between April 2015 and April 2017 at the different sub-basins. | 89 |
| Figure 5-1: Location and principal land use characteristics of the studied urban watersheds with the location of the sampling points..... | 110 |
| Figure 5-2: Results from original (at the left) and modified (at the right) models for TSS for different sub-basins..... | 119 |
| Figure 6-1: A: Location and principal land use characteristics of the studied urban watersheds with the location of the sampling point. B: Catchment basin, drainage network (in blue), outfall (point green), and retention basin (point red)..... | 133 |
| Figure 6-2: Screenshot of SWMM 5.1 showing depiction of the drainage network for the study area with 141 nodes,146 conduits link channels and 53 sub-catchments. | 135 |
| Figure 6-3: Screenshot of the Network of nodes, links and catchments by SWMM engine embedded in Mike URBAN for the studied area. | 137 |
| Figure 6-4: The measuring points over the whole area which were used for hydrogeological calibration..... | 140 |
| Figure 6-5: Show the location of the Clos de la Borde with its drainage area 90 ha with the location of point1. | 141 |
| Figure 6-6: Hydrograph for the event of the return period 10ans by using SWMM. | 143 |
| Figure 6-7: Hydrograph for the event of the return period 10ans by using MOUSE. | 143 |
| Figure 6-8: Hydrograph for the event of the return period 10ans. | 144 |
| Figure 6-9: Monthly accumulated depth of rainfall at Orléans-Bricy station, and date of sampling between April 2015 and April 2017 at the different sub-basins. | 146 |

| | |
|--|-----|
| Figure 6-10: Correlation between initial Pollutant buildup (kg) with ADWP (hour) as a linear function for both two engines SWMM and MOUSE..... | 147 |
| Figure 6-11: Correlation between washoff TSS (kg) and depth of rainfall (mm) by the SWMM model..... | 148 |
| Figure 6-12: Correlation between washed off and ADWP (hour). | 148 |
| Figure 6-13: Relationship between TSS EMCs and the variable TP (depth of rain) × ADWP. | 149 |
| Figure 6-14: Correlation between remaining buildup during (kg) and ADWP (hour). | 149 |
| Figure 6-15: Correlation between remaining buildup during (kg) and depth of rainfall (mm)..... | 150 |
| Figure 6-16: Comparison between washoff TSS MOUSE and SWMM of the 8 events. | 150 |
| Figure 6-17: Correlation between washoff TSS (kg) and ADWP (hour) by the MOUSE model. | 151 |
| Figure 6-18: Correlation between washoff (kg) and depth (mm) by the MOUSE model. | 152 |
| Figure 6-19: Correlation between remaining buildup (kg) and ADWP (hour) | 152 |
| Figure 6-20: Correlation between remaining buildup (kg) and depth (mm)..... | 153 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 1-1: Concentrations en MES, DCO, DBO5, NTK, Conductivité et pH dans les eaux de ruissellement (ER) urbaines (plage des valeurs: min-max, et médiane)..... | 24 |
| Tableau 1-2: Concentrations en ions majeurs (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) et (Na^+ , NH_4^+ , Mg^+ , K^+ , Ca^{2+})..... | 25 |
| Tableau 1-3: Concentrations événementielles en métaux en $\mu\text{g.l}^{-1}$ | 28 |
| Tableau 1-4: Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en métaux quantifiées dans les eaux usées..... | 29 |
| Tableau 1-5: Concentration en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) des eaux de ruissellement de chaussées urbaines en Europe et Etats-Unis. | 30 |
| Tableau 1-6: Concentration en ETM mesurées dans les eaux météoriques (EM) dans différents sites urbains et industriels à travers le monde | 31 |
| Tableau 1-7: Flux en métaux dans les retombées atmosphériques sèches dans différents sites urbains aux Etats-Unis et en Europe..... | 31 |
| Tableau 1-8: Normes de qualité environnementales définies par la réglementation européenne et française pour les ETM (Dutordoir, 2014). | 34 |
| Tableau 1-9: Concentrations maximales admissibles pour les eaux, selon différentes réglementations en vigueur en France. | 34 |
| Tableau 2-1: Récapitulatif des caractéristiques principales du bassin versant de l'Egouttier. | 42 |
| Tableau 2-2: Récapitulatif des caractéristiques principales du bassin versant d'Ormes..... | 45 |
| Tableau 2-3: Récapitulatif des caractéristiques principales du bassin versant de la Corne. | 48 |
| Table 3-1: Main land use characteristics of the 3 studied sub-basins. | 63 |
| Table 3-2: Values of physico-chemical parameters during wet weather flow and dry weather flow (min-max, median) in the different sub-basins of Orléans compared to values reported in the literature for France cities. | 66 |
| Table 3-3: Concentrations of major dissolved cations and anions (mg.L^{-1}) during wet weather flow and dry weather flow (min-max, median) in the different sub-basins compared to values reported in the literature..... | 72 |
| Table 3-4: Concentrations of TE ($\mu\text{g.L}^{-1}$) during wet weather flow and dry weather flow (min-max) in the different sub-basins compared to values reported in the literature for particle and dissolved Phases..... | 76 |
| Table 4-1: Estimate of specific fluxes of the physico-chemical parameters (kg.ha active^{-1}) during wet weather (min-max, median) for the different sub-basins of this study compared to values reported in the literature. | 93 |
| Table 4-2: Estimate of specific fluxes of the major cations and anions (g.ha active^{-1}) during wet weather (min-max, median) for the different sub-basins. | 95 |

| | |
|--|-----|
| Table 4-3: Estimate of specific fluxes of dissolved and particulate TE (g.ha active ⁻¹) during wet weather (min-max, median) for the different sub-basins compared to values reported in the literature..... | 96 |
| Table 4-4: Estimate of annual load of the major cations, anions and TSS (t.year ⁻¹) during wet weather and dry weather flow (mean) for the different sub-basins of this study compared to values reported in the literature..... | 99 |
| Table 4-5: Estimate of annual loads of TE (kg.year ⁻¹) during wet weather and dry weather flow (mean) for the different sub-basins compared to values reported in the literature..... | 100 |
| Table 5-1: Main land use characteristics of catchments..... | 111 |
| Table 5-2: Depth of rainfall at Orléans-Bricy station, ADWP and date of sampling between April 2015 and June 2017 at the different sub-basins..... | 111 |
| Table 5-3: Summary of the modelling results: the Nash-Sutcliffe coefficient values (NS), the correlation coefficient (R) and the root-mean-square error (RMSE) for physical and chemical water quality parameters. | 118 |
| Table 5-4: Summary of the modelling results: the Nash-Sutcliffe coefficient values (NS), the correlation coefficient (R) and the root-mean-square error (RMSE) for trace elements. | 121 |
| Table 5-5: Summary of the modelling results: the Nash-Sutcliffe coefficient values (NS), the correlation coefficient (R) and the root-mean-square error (RMSE) for major anions and cations. | 124 |
| Table 6-1: Characteristics of the rainfall events and measuring program used in entrance to the retention basin Clos de la Borde over the period of July 4 to 15, 2012.. | 141 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

1. Contexte de l'étude

La croissance rapide de l'urbanisation associée à une forte augmentation de la population mondiale vivant dans les zones urbaines se traduit depuis plusieurs décennies par une croissance des surfaces imperméables en ville (Chambers et al., 2016). L'espace urbain regroupe aujourd'hui plus de 70% de la population dans les pays développés, ce qui a accru l'impact des Rejets Urbains de Temps de Pluie (RUTP) sur les écosystèmes aquatiques. Dans les mégapoles (e.g. Pékin, Londres et Paris) où la population totale dépasse les dix millions de personnes, la population a connu une croissance plus rapide que dans les zones rurales (Aguilar et al., 2003). L'impact de cette forte population urbaine est considéré comme négatif pour l'environnement et une solution à ce problème nécessiterait une restructuration et une modification de la façon dont les gens y vivent et s'y comporte pour aboutir à une ville durable (Newman, 2006). Les volumes et les flux d'eau générés par temps de pluie sont tels qu'ils ne peuvent pas être traités dans leur totalité par les stations d'épuration (STEP) en milieu urbain. Une partie des rejets produits par temps de pluie en milieu urbain est donc rejetée dans l'environnement. Celle-ci est définie sous le nom de RUTP. Les RUTP constituent un vecteur significatif de polluants d'origine anthropiques qui sont responsables en grande partie de la dégradation des milieux aquatiques et de la qualité de l'eau (Gromaire-Mertz et al., 1999; Gasperi, 2006; Gasperi et al., 2008; Lamprea, 2009; Becouze-Lareure, 2010; Leutnant et al., 2016).

Depuis ce diagnostic de l'impact des RUTP sur les milieux naturels récepteurs, des stratégies spécifiques pour diminuer les émissions des polluants produits par temps de pluie et les stocks de polluants disponibles dans le réseau d'assainissement ont été établies (bassin de rétention, de stockage et d'infiltration) pour la gestion des eaux pluviales. Les investissements se chiffrent à plusieurs milliards d'euros (Gasperi, 2006). Ils visent aujourd'hui à la protection et à la préservation du milieu naturel mais aussi à l'application de la directive européenne relative au traitement des eaux urbaines résiduaires (Directive 91/271/CE du 21 mai 1991) qui impose le traitement des surverses unitaires pour les événements non exceptionnels. Par ailleurs, une autre directive cadre européenne sur l'eau (Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000) vise au bon état écologique des eaux souterraines et superficielles en Europe et exige la réduction ou la suppression des rejets de certaines substances classées comme dangereuses ou prioritaires incluant des éléments traces métalliques (ETM), pesticides et hydrocarbures. Les normes de qualité environnementale sont imposées par ces directives.

Pendant un événement pluvieux, la pluie lessive les infrastructures urbaines. Les collecteurs d'eaux pluviales et les égouts recueillent l'eau de pluie qui ruisselle des routes, des toits, des gouttières et parkings etc..., et transportent les polluants sous forme particulaire et/ou dissoute dont une partie est rejetée directement dans le milieu aquatique. Ces polluants proviennent de deux sources majeures: les retombées atmosphériques et la production (principalement endogène) du bassin versant telles que les activités domestiques, agricoles et industrielles (Dembélé, 2010). Les sédiments à l'exutoire d'un bassin versant proviennent à la fois de l'érosion des pentes du bassin puis du transport des particules qui y sont associées et des MES d'origine anthropiques.

Les RUTP s'effectuent i) au niveau des exutoires des réseaux séparatifs pluviaux ; ii) aux surverses des réseaux unitaires; et iii) à l'aval des stations d'épuration, pendant un événement pluvieux et pendant la période de temps sec qui lui succède, au cours de laquelle le système d'assainissement n'a pas encore retrouvé un fonctionnement normal de temps sec (Chocat B., 1997).

Les RUTP transportent des nutriments, des matières en suspension (MES), des contaminants toxiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des solvants, des pesticides et des micropolluants organiques tels que les résidus de médicaments. On y trouve également des métaux et métalloïdes sous forme d'ETM qui sont principalement générés par la circulation automobile (usure des freins, des pneus et échappement des véhicules), par des sources naturelles (activité volcanique, incendies de forêt), des sources industrielles (industrie, entreprises, hôpitaux et usines) et urbaines (matériaux de construction, corrosion des toitures, des gouttières, du mobilier urbain, lavage de voitures, carburant, etc... (Brown and Peake, 2006; Douglas and James, 2015).

Depuis 1970, un nombre croissant d'études ont été consacrées à la pollution générée par les RUTP à partir de campagnes de mesures ponctuelles et de courte durée se focalisant uniquement sur une partie du cycle urbain de l'eau (toitures, voiries, réseaux d'assainissement) (Garnaud et al., 1999; Gromaire et al., 2001). C'est le cas du travail présenté dans ce document. Il faut cependant noter que la mise en place actuelle des observatoires de terrain comme l'OPUR (observatoire des polluants urbains) en région parisienne, l'OTHU (observatoire de terrain en hydrologie urbaine) à Lyon ou le SAP (Secteur atelier pluridisciplinaire) à Nantes permet de se placer dans une perspective d'acquisition des données sur le long terme que nous n'avons pas approchée dans cette étude

L'impact environnemental des RUTP sur les milieux aquatiques est bien documenté pour les MES, nutriments, ETM et hydrocarbures (Chebbo, 1992; Chocat B., 1997; Gromaire, 1998) et pour certains micropolluants organiques (substances prioritaires dangereuses) à l'échelle de différents bassins versants urbains, tant en France (Dutordoir, 2014), en particulier à Nantes (Lamprea, 2009), à Grenoble (Dutordoir, 2014) et à Lyon (Becouze-Lareure, 2010); qu'à l'étranger, à Londres, à Hong Kong (Wang et al., 1998), en Allemagne (Leutnant et al., 2016) et en Espagne (Ordonez et al., 2003).

Concernant le bassin de la Loire (de Nantes à St Etienne), plusieurs études ont été réalisées en milieu naturel sur la géochimie (Grosbois et al., 2000, 2001) et les sédiments de la Loire (Négreland Grosbois, 1999; Grosbois et al., 2012). Peu de personnes se sont concentrées sur les zones urbaines du bassin versant de la Loire hormis Lamperas (2009) sur l'estuaire de Nantes. Ce travail constitue la première étude complète présentant des données sur les RUTP pendant les périodes de temps sec et temps de pluie pour l'Agglomération Orléanaise.

2. Objectifs de l'étude

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet APR-IR Région Centre Val de Loire intitulé «RUTP Orléans». Ce projet a pour objectifs d'apporter aux collectivités locales des connaissances sur le ruissellement urbain pour d'une part d'envisager un traitement efficace des eaux de ruissellement d'origine pluviale et d'autre part faire face aux enjeux environnementaux de gestion des eaux pluviales. Il s'agit d'effectuer une surveillance des eaux de ruissellement afin de caractériser les contaminants métalliques et les phases organo-minérales qu'elles transportent et de connaître les différents flux hydrauliques de ces polluants (MES, DCO, nutriments, micropolluants, éléments-traces métalliques, organiques) produits par temps sec et temps de pluie dans plusieurs sous-bassins versants de l'agglomération Orléanaise. Ces flux doivent être connus à différentes échelles de temps et d'espace et en fonction de l'urbanisation et de l'occupation des sols afin de pouvoir évaluer leurs impacts sur les milieux aquatiques récepteurs.

3. Organisation du mémoire

Le plan choisi pour ce mémoire suit le parcours de l'eau dans le bassin versant urbain, depuis l'événement pluvieux, le ruissellement en milieu urbain, puis les rejets de RUTP en Loire. Le document s'articule autour de 6 chapitres.

Le chapitre 1 est consacré à une synthèse bibliographique qui présente les résultats déjà connus (sources, types, impacts, flux, bilans des micropolluants) sur les RUTP de bassins versant urbains déjà étudiés. Il présente les démarches expérimentales (prélèvements, méthodes analytiques et approches de modélisation) employées habituellement et montrent quels types d'information sont disponibles.

Le chapitre 2 intitulé « Matériels et méthodes » présente les sites de prélèvement, les matériels utilisés, les méthodes d'échantillonnage et les protocoles analytiques de terrain et de laboratoire ainsi que les approches de modélisation.

Les résultats de l'étude sont présentés dans les chapitres 3 à 6

Introduction

Le chapitre 3 présente les caractéristiques physiques, physico-chimiques et biologiques déterminées pour les RUTP. L'impact en termes de flux sur les milieux aquatiques notamment la Loire est décrit dans le chapitre 4. L'application de la modélisation conceptuelle à notre cas d'étude est développé dans le chapitre 5 et la simulation de la qualité et quantité des RUTP grâce aux le logiciel SWMM et MOUSE le sont dans le chapitre 6.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale et une proposition de perspectives pour les recherches futures et les gestionnaires du système d'assainissement de l'agglomération orléanaise.

4. Références

Aguilar, A.G., Ward, P.M., Smith Sr, C.B., 2003. Globalization, regional development, and megacity expansion in Latin America: analyzing Mexico City's peri-urban hinterland. *Cities* 20, 3–21.

Introduction

- Becouze-Lareure, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. INSA–Lyon.
- Brown, J.N., Peake, B.M., 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Sci. Total Environ.* 359, 145–155.
- Chambers, L.G., Chin, Y.-P., Filippelli, G.M., Gardner, C.B., Herndon, E.M., Long, D.T., Lyons, W.B., Macpherson, G.L., McElmurry, S.P., McLean, C.E., Moore, J., Moyer, R.P., Neumann, K., Nezat, C.A., Soderberg, K., Teutsch, N., Widom, E., 2016. Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Appl. Geochem.* 67, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.01.005>
- Chebbo, G., 1992. Solides des rejets pluviaux urbains : caractérisation et traitabilité. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Chocat B., 1997. Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement. TEC DOC Lavoisier.
- Dembélé, A., 2010. MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie : mesure et modélisation des flux événementiels (TSS, COD and prioritypollutants in urban wet weather discharges: monitoring and modelling of eventloads). PhD Thesis, INSA, Lyon, France.
- Douglas, I., James, P., 2015. Urban ecology: an introduction. Routledge, London.
- Dutordoir, S., 2014. Bilan des flux de métaux, carbone organique et nutriments contenus dans une rivière alpine : part des rejets urbains de l'agglomération de Grenoble et apports amont (Isère et Drac).
- Garnaud, S., Mouchel, J.-M., Chebbo, G., Thévenot, D.R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Total Environ.* 235, 235–245.
- Gasperi, J., 2006. Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement parisien.
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Sci. Total Environ.* 407, 263–272.
- Gromaire, M.-C., 1998. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines. Ecole des Ponts ParisTech.
- Gromaire, M.-C., Garnaud, S., Saad, M., Chebbo, G., 2001. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Res.* 35, 521–533.
- Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Sci. Technol., Innovative Technologies in Urban Storm Drainage 1998 (Novatech '98) Selected Proceedings of the 3rd NOVATECH Conference on*

- Innovative Technologies in Urban Storm Drainage 39, 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00002-5)
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., Moatar, F., 2012. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Sci. Total Environ.* 435–436, 290–305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.056>
- Grosbois, C., Negrel, P., Fouillac, C., Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chem. Geol.* 170, 179–201.
- Grosbois, C., Négrel, P., Grimaud, D., Fouillac, C., 2001. An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the Loire river basin: natural and anthropogenic inputs. *Aquat. Geochem.* 7, 81–105.
- 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. (phd thesis). Ecole Centrale de Nantes (ECN).
- Leutnant, D., Muschalla, D., Uhl, M., 2016. Stormwater Pollutant Process Analysis with Long-Term Online Monitoring Data at Micro-Scale Sites. *Water* 8, 299.
- Négrel, P., Grosbois, C., 1999. Changes in chemical and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chem. Geol.* 156, 231–249.
- Newman, P., 2006. The environmental impact of cities. *Environ. Urban.* 18, 275–295. <https://doi.org/10.1177/0956247806069599>
- Ordóñez, A., Loredó, J., De Miguel, E., Charlesworth, S., 2003. Distribution of heavy metals in the street dusts and soils of an industrial city in Northern Spain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 0160–0170.
- Wang, W.H., Wong, M.H., Leharne, S., Fisher, B., 1998. Fractionation and biotoxicity of heavy metals in urban dusts collected from Hong Kong and London. *Environ. Geochem. Health* 20, 185–198.

CHAPITRE 1
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Revue bibliographique

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur l'origine et les sources des eaux de ruissellement urbains ainsi que sur le transport associé des micropolluants anthropiques. Il présente également les différents paramètres de la qualité des eaux caractérisant le taux de pollution des eaux urbaines évalués dans ce travail.

1.1 Bref historique sur les réglementations sur la qualité de l'eau en milieu urbain

Depuis toujours, l'eau joue un rôle primordial dans notre vie quotidienne. Elle a permis d'augmenter la qualité de vie dans les villes. Elle a été et sera toujours un facteur favorisant le développement de l'immobilier, de l'industrie, de l'agriculture, du transport, de l'énergie... Les empires Romain et Vénitien, la civilisation Egyptienne se sont développées à proximité de grands fleuves tels que le Tigre, l'Euphrate ou le Nil. Les Romains ont été également les premiers à construire des réseaux de transport d'eau à usage domestique (aqueducs). De nombreuses villes, devenues des mégapoles de nos jours (Paris, Londres, Moscou, Le Caire, New Dehli, Stockholm,...), sont construites sur les rives de fleuves ou de lacs.

L'augmentation de la population des villes et de l'urbanisation nécessite toujours plus d'eau, produit de plus en plus d'eaux usées et accroît le taux de pollution des eaux pluviales de ruissellement. Pour atteindre les exigences réglementaires imposées par les politiques de protection de l'environnement et de préservation de la qualité de l'eau, l'étendue et l'efficacité des réseaux de collecte d'eaux pluviales ont été accrues. Des précautions ont été prises pour éviter ou au moins limiter les débordements et inondations lors de fortes pluies. Des services de l'eau et de l'assainissement se sont développés pour garantir une eau de consommation de qualité et un traitement des eaux usées et pluviales par les réseaux d'assainissement. Souvent, malheureusement, le développement de ces services s'est fait par différents sous-systèmes : l'eau de consommation d'abord, puis l'assainissement, sans se soucier du cycle en milieu naturel de l'eau (Figure 1-1)

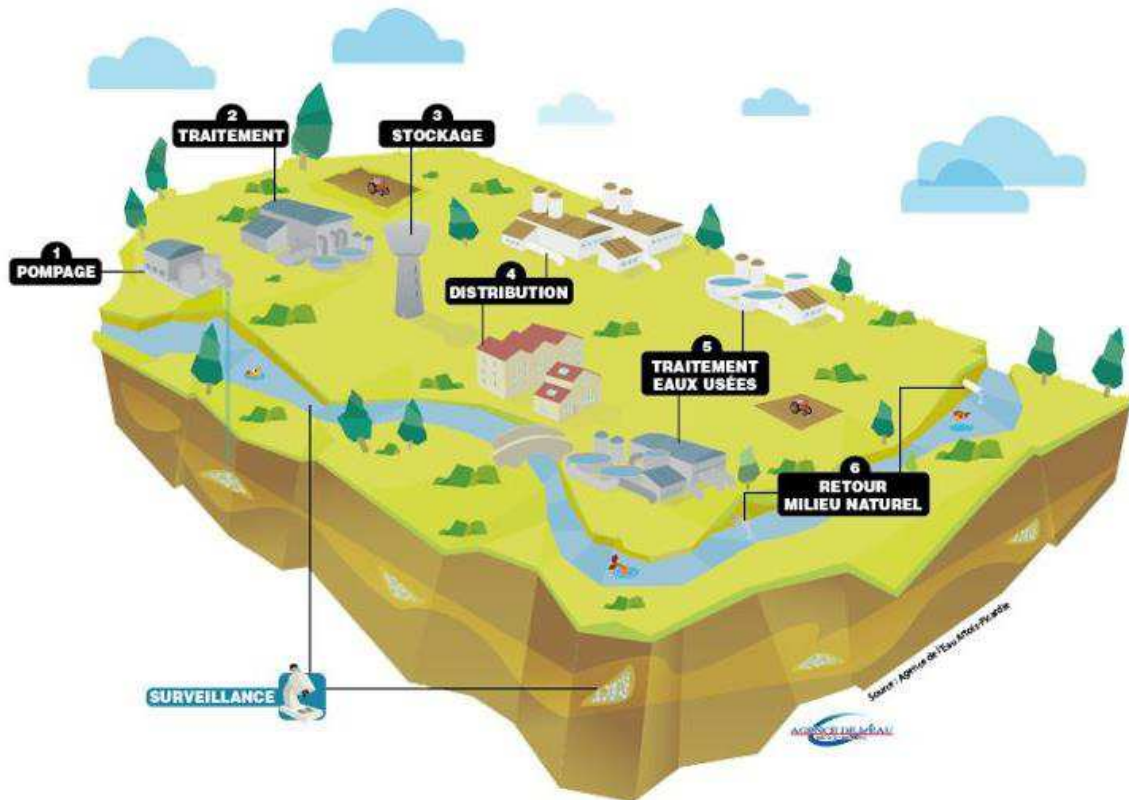


Figure 1-1: Cycle de l'eau en milieu naturel (source : www.eau-artois-picardie.fr).

Depuis plusieurs décennies la croissance de la population mondiale vivant dans les zones urbaines se traduit par une croissance de l'urbanisation et de l'industrialisation. Cette croissance a nécessité une extension des réseaux secondaires de collecte d'eaux pluviales pour éviter les débordements et les inondations par temps de pluie. Dans ces milieux, le cycle de l'eau suit un trajet différent de celui du milieu naturel (Figure 1-2).

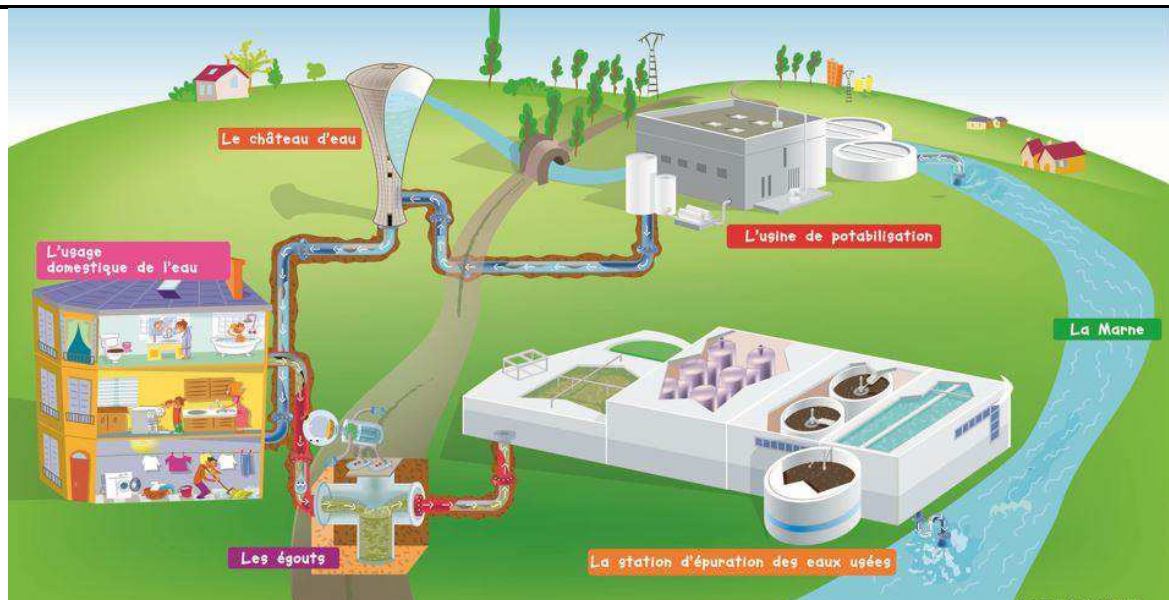


Figure 1-2: Cycle de l'eau dans les milieux urbanisés (source : siam77.fr).

Au début des années 1960, les usines et les villes étaient responsables de la pollution des eaux de surface aggravant l'impact du ruissellement des eaux pluviales et contribuant à la dégradation progressive de la qualité des écosystèmes aquatiques. Pour cette raison, en France et en Europe, plusieurs lois et réglementations ont été mises en place afin d'obtenir une meilleure qualité des cours d'eau et réduire les émissions de polluants vers l'environnement. Le 16 décembre 1964 apparaît en France 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. De plus, au milieu des années 1970, un changement de philosophie concernant les eaux pluviales urbaines est adopté, parallèlement au développement de l'habitat à la périphérie des grandes villes dans les pays développés. A cette époque les bassins de rétention, de stockage et d'infiltration sont apparus comme une stratégie complémentaire au réseau classique pour des considérations techniques. En parallèle, un nouvel objectif était d'améliorer la salubrité des agglomérations en évacuant les eaux usées le plus rapidement possible vers l'environnement naturel (Chocat B., 1997). Ainsi est apparue l'utilisation des techniques généralement employées en métrologie radar pour la gestion en temps réel des systèmes d'assainissement par temps de pluie. (Lamprea, 2009)

Vingt ans après la loi 64-1245, la loi du 29 juin 1984 avait pour objectif de conserver les milieux aquatiques et de protéger le patrimoine piscicole. Quelque temps après, le 3 janvier 1992 la « loi sur l'eau » est publiée. Cette loi reconnaît les ressources d'eau comme « patrimoine commun de la nation ». Elle instaure la compétence des communes dans la gestion de l'eau et impose à toutes les communes de plus de 2 000 habitants d'avoir un système de collecte et d'épuration des eaux résiduaires. Aujourd'hui, la directive cadre sur l'eau (DCE 200/60/CE), mise en vigueur en octobre

2000, a instauré une politique communautaire de l'eau en rappelant que « l'eau appartient au patrimoine commun des nations », et que « sa gestion rationnelle et participative est un des facteurs essentiels de la démocratie et du développement durable ».

1.2 Origine des eaux de ruissellement urbaines et typologie des polluants transportés

Le contact de la pluie avec les surfaces imperméabilisées en région urbaine, sur les routes, sur certains champs « nus » et sols déjà saturés d'eau représente l'origine des eaux de ruissellement (Figure 1-3). Depuis plusieurs décennies le remplacement du sol et de la végétation par des surfaces imperméables augmente. Ceci est une conséquence de la croissance de la population mondiale vivant dans les zones urbaines (Chambers et al., 2016) . En effet, la diminution de la quantité d'eau de pluie infiltrée dans les sols et l'augmentation du ruissellement ont des répercussions sur le milieu urbain conduisant à une dégradation progressive de la qualité de l'eau (Lamprea, 2009).

Depuis les années 60, de nombreuses recherches ont permis de caractériser et quantifier les polluants transportés dans les RUTP pour répondre au mieux aux objectifs de déterminer les impacts environnementaux sur les milieux naturels ainsi que d'évaluer les risques sanitaires pour les usages domestiques (arrosage, alimentation des toilettes, lavages de voitures) et usages récréatifs en zones urbaines (fontaines, canaux et lacs artificiels). Elles ont montré que les eaux de RUTP sont une des principales sources de pollution des cours d'eau à cause des fortes concentrations en polluants qu'elles transportent (Fam et al., 1987; Gromaire-Mertz et al., 1999)

D'après Bertrand-Krajewski (2006), les polluants transportés par les RUTP en milieu urbain peuvent être séparés en 7 familles :

- Les solides flottants (pollution visuelle) ;
- Les MES ;
- Les matières oxydables (matières organiques) ;
- Les nutriments (azote, phosphore) ;
- Les micros polluants minéraux (ETM) ;
- Les micros polluants organiques (hydrocarbures, composés aromatiques, PCB, pesticides, médicaments...)
- Les micro-organismes (pollution bactériologique).

Les polluants se trouvent sous forme adsorbée sur les MES ou bien sous forme dissoute. Des techniques (filtration, décantation) visant la rétention des matières en suspension sont de plus en plus élaborées pour que la charge solide polluante soit diminuée dans les cours d'eau naturels encaissants.

Généralement les concentrations en polluants en milieu urbain sont très variables et dépendent de plusieurs paramètres (Bertrand-Krajewski, 2006) :

- La pollution atmosphérique,
- Les caractéristiques spécifiques des événements pluvieux (fréquence, intensité et durée),
- La taille et le type des bassins versants (reliefs, éléments paysagers, type de sols...)
- Le type d'activités anthropiques développées dans les bassins versants,
- La composition des surfaces imperméables.

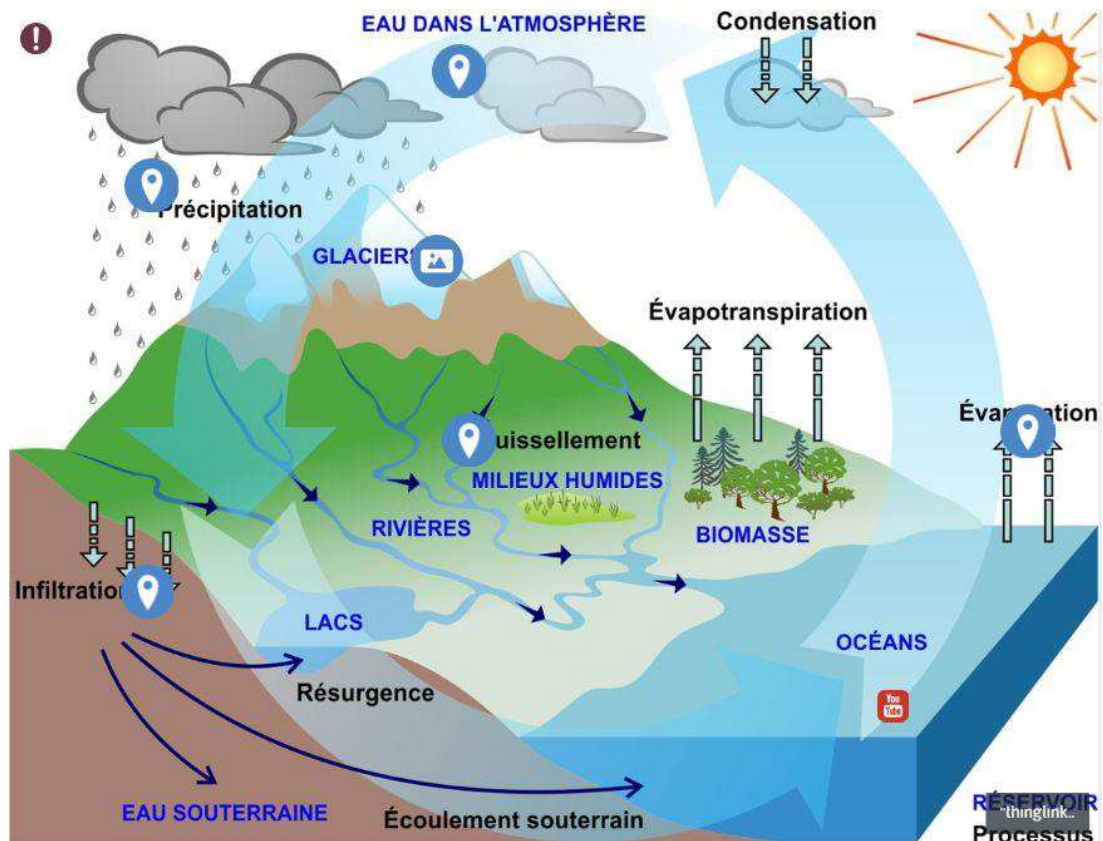


Figure 1-3: Origine et composition des eaux de ruissellement

(source : <https://www.thinglink.com>).

1.3 Transport des eaux de ruissellement urbain

Au moyen-âge, dans les grandes villes d'Europe occidentale (par exemple Paris), les habitants utilisaient l'eau des rivières et rejetaient les eaux usées dans de petits ruisseaux servant d'égouts, y compris pour les eaux pluviales. Les cours d'eau étaient utilisés pour l'évacuation des déchets. Ces pratiques étaient la cause de nombreux problèmes d'environnement et d'hygiène publique. A la fin de XIXe siècle l'assainissement des eaux urbaines s'est modernisé et les conditions d'hygiène publique se sont améliorées. Des réseaux d'égouts ont été réalisés dans les villes pour recevoir et

transporter l'ensemble des eaux urbaines, y compris les eaux de pluie. Le « tout-à-l'égout » est un réseau unitaire de larges dimensions qui a amélioré les conditions de vie des villes tout en les protégeant des inondations (Lamprea, 2009; Zgheib, 2009).

1.4 Les réseaux d'assainissement urbain

Il existe deux types principaux de réseaux d'eau dans les systèmes d'assainissement en ville. Le réseau d'assainissement unitaire est composé d'une seule canalisation qui draine à la fois les eaux usées urbaines et les eaux pluviales et qui les transporte jusqu'à STEP (Figure 1-4, 1-5). Le réseau d'assainissement de type séparatif est une canalisation spécialisée qui collecte les eaux usées uniquement qui sont ensuite drainées jusqu'à la STEP. Le type séparatif de réseau d'eaux pluviales est conduit vers les STEP ou est rejeté directement dans le milieu naturel (Figure 1.5).

Le réseau d'assainissement unitaire a plusieurs inconvénients, en particulier la réduction de l'efficacité du traitement des STEP suite à la dilution des eaux usées et la forte charge hydraulique apportée par l'eau de pluie. Le dimensionnement des canalisations est également important pour permettre une bonne évacuation afin d'éviter les inondations. En effet, ce type de réseau provoque une pollution ponctuelle du milieu récepteur à cause des effluents qui ne sont pas traités par la STEP pendant des événements pluvieux forts lorsque le flux d'eau excède la capacité des STEP. Dans ce cas, les effluents en excès sont détournés vers des déversoirs d'orage pour être ensuite soit reversés dans les STEP, soit rejetés dans le cours d'eau récepteur si le volume du déversoir ne permet pas de stocker toute l'eau.

Plusieurs recherches récentes (Kafi-Benyahia, 2006; Gasperi et al., 2010; Becouze-Lareure, 2010; Bersinger, 2013) ont évalué la charge en polluants des rejets par temps de pluie pour les deux types de réseaux d'assainissement. Les résultats de Lamprea (2009) montrent que les rejets par temps de pluie des réseaux unitaires libèrent généralement des charges plus élevées en phosphore et en azote en raison des apports des matières fécales et des détergents (cas du phosphore). Par contre, les rejets directs des eaux de ruissellement des réseaux séparatifs présentent une charge plus élevée de MES, une demande chimique en oxygène et une concentration en ETM plus importante que les rejets par temps de pluie des réseaux unitaires. (Brombach et al., 2005)

Des techniques de gestion alternative des eaux pluviales ont été utilisées pour réduire la charge de polluants introduits dans le milieu aquatique par les eaux de ruissellement comme des bassins de rétention enterrés ou à ciel ouvert, des bassins d'infiltration à ciel ouvert, des puits d'infiltration, des fosses et des noues, des toits stockant. De plus, le développement de l'aménagement du milieu urbain par l'utilisation de nouvelles techniques font partie d'un grand nombre de projets, notamment les techniques de phytoremédiation (Lamprea, 2009).

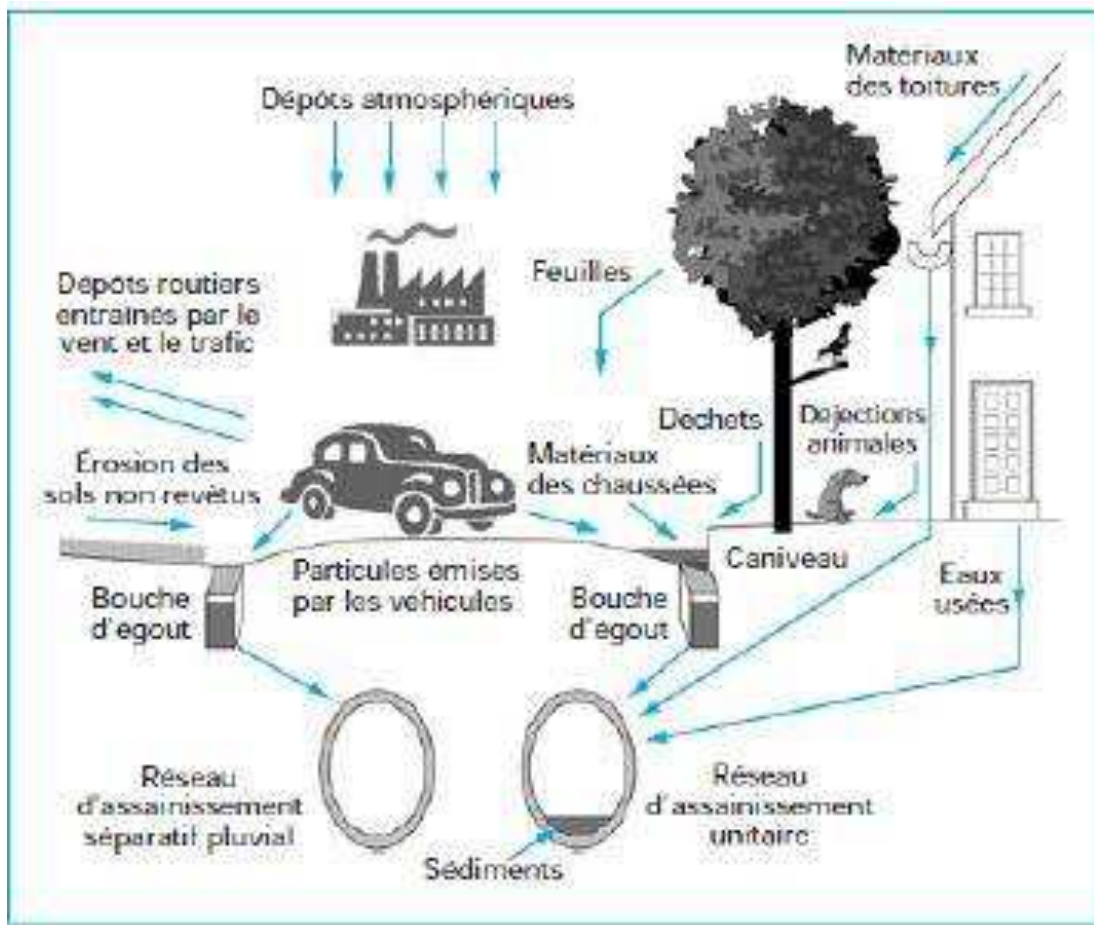
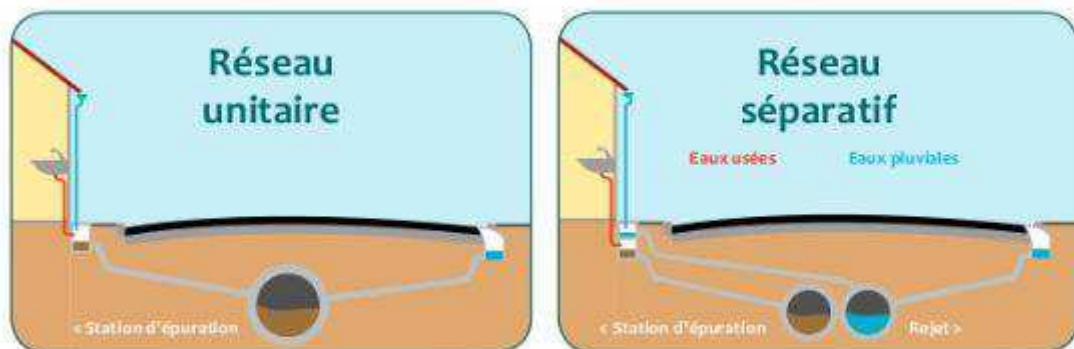


Figure 1-4: Origine des eaux de ruissellement urbain (Dutordoir, 2014)

Séparation des eaux usées et des eaux pluviales



Une opération importante pour protéger l'environnement du Clermontois
Des réseaux très anciens, à remplacer

Figure 1-5: Réseau unitaire / Réseau séparatif (source : <https://fr.slideshare.net>).

1.5 Origine de la pollution urbaine

La charge en polluants des eaux de ruissellement urbaines provient d'une part de l'atmosphère et d'autre part du lessivage des surfaces imperméables urbaines (chaussées, toits, trottoirs, parkings etc....) qui sont contaminées par la pollution atmosphérique et par la pollution liée aux activités humaines (industries, circulation routière etc.) (Figure 1-6).

1.5.1. Pollution apportée par l'atmosphère

La pollution de l'air à différentes origines. Elle apparaît sous forme gazeuse ou particulaire dans l'atmosphère. Elle est liée à des processus d'origine naturels et à des activités humaines (très souvent urbaines). Les principales sources naturelles de pollution de l'air sont les feux de forêt et les volcans, la production de gazes par les marécages et tourbières, l'évaporation des océans et des lacs, l'émission de matières végétale et animale (Zgheib, 2009). Les émissions de poussières constituées de composés microbiens organiques volatiles sont également responsables de la pollution de l'air (Lamprea, 2009). Les sources d'origine anthropiques sont les industries, la production d'énergie, l'utilisation industrielle ou domestique de combustible comme le bois et le fioul. Les activités urbaines liées à la circulation des véhicules (gaz d'échappement, usure des plaquettes de freins et des pneus, utilisation d'huile, de graisse, d'antigel, de fluides hydrauliques) contribuent de façon très importante à la pollution de l'air. L'utilisation de produits de nettoyage et de sel sur les surfaces routières a aussi un impact en matière de pollution par l'émission de composés dans l'atmosphère.

On peut généralement distinguer deux types des retombées atmosphériques selon l'association ou non avec les précipitations (pluie, neige, grêle). Lors d'une précipitation, l'eau tombe avec des polluants captés dans l'atmosphère. Ces derniers peuvent être transportés par les aérosols sur de longues distances avant de se déposer sur les sols. Les retombées atmosphériques sèches constituent les particules qui se déposent sur les surfaces bâties, la végétation, les sols et les eaux de surface par des processus qui ne dépendent pas des précipitations mais des vents, des phénomènes de convection thermique, ou de la gravité. De nombreux travaux ont étudiés les deux types de retombées atmosphériques (sèches et humides) ainsi que les pollutions associées (Azimi et al., 2003). Ils ont montré que leurs variations d'un site à l'autre dépendaient des conditions météorologiques et des techniques d'échantillonnage et d'analyse.

1.5.2. Pollution apportée par les surfaces imperméables

La plupart des surfaces aménagées imperméables (toitures, chaussées, autoroutes, pistes d'aéroports, parking, aires de stockage, etc....) accumulent des dépôts secs qui sont mobilisés par

temps de pluie avec le ruissellement. Ce sont les principales sources de polluants (Chebbo and Gromaire, 2004) (Figure 1-6)

L'occupation du sol et les activités liées au bassin versant considéré (résidentiel, commercial, industriel, urbain dense, pavillonnaire...) jouent donc un rôle fondamental dans la qualité des eaux de ruissellement urbain.



Figure 1-6: Origine de la pollution urbaine (source : <https://www.air-lr.org>).

1.6 Les eaux usées

On les nomme aussi eaux résiduaires urbaines et elles se classifient en deux catégories qui s'appuient sur leur origine. Tout d'abord les eaux d'origine domestique, qui sont produites par les activités humaine comme l'alimentation, toilettes, salles de bain..., etc. (Becouze-Lareure, 2010; Chocat B., 1997). Elles sont essentiellement porteuses de pollutions organiques et de matières en suspension (Gasperi, 2006) avec une composition assez constante dans le temps. Ainsi que les eaux d'origine industrielle provenant des différents usages de la production industrielle. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre (eaux de refroidissement par exemple) et d'un site à l'autre.

La charge en polluants transportée par les eaux usées urbaines dépend des usages de l'eau, des spécificités du bassin versant et des caractéristiques du réseau d'assainissement (pente, longueurs, séparatif ou unitaire). Généralement, les eaux usées urbaines se précisent par de présence d'ETM. Cette présence est attachée à la qualité de l'eau potable, à l'utilisation de produits d'entretien, à la corrosion des canalisations et collecteurs, etc... De plus elles se caractérisent par de fortes

concentrations en matières organiques phosphore et azote en raison des apports des matières fécales et des détergents (Gasperi, 2006; Lamprea, 2009).

Les usages de l'eau sont difficiles à prédire car ils dépendent de plusieurs paramètres : les cycles journaliers des activités humaines surtout dans le cas d'un bassin principalement résidentiel et les rejets industriels qui dépendent de la production (Bertrand-Krajewski et al., 2000)

Les eaux usées peuvent éventuellement être mélangées aux eaux de nettoyage des voiries, des parkings et aux eaux claires (fuites de réseau d'eau potable, eaux d'infiltration, eaux de fontaines) avant d'être traitées dans une station d'épuration collective (Becouze-Lareure, 2010).

1.7 Échantillonnage des RUTP

Le plan de l'expérimentation, les objectifs de l'étude, le choix des paramètres étudiés et les caractéristiques du bassin versant, sont les éléments à prendre en compte pour définir le régime d'échantillonnage.

Pour chaque étude, il faut donc adapter les programmes d'échantillonnage. Ces derniers sont bien souvent un compromis entre la qualité optimale du prélèvement pour assurer la représentativité et la validité des mesures et la prise en compte de contraintes pratiques (accessibilité, pérennité de la station, sécurité, disponibilité du matériel...) et économiques (coûts de réalisation, d'implantation, d'exploitation). Les objectifs de l'étude jouent un rôle essentiel dans le choix de la technique d'échantillonnage car il existe de nombreuses techniques d'échantillonnage répondant chacune à des besoins spécifiques. Les techniques d'échantillonnage se divisent en deux catégories selon :

- Le mode de prélèvement : soit manuel, assisté par un équipement (semi-automatiques) ou automatisé

Dans le cas manuel, des prélèvements d'eau sont effectués dans les regards, les bassins, les rivières etc. Dans le cas d'un prélèvement automatique les procédures de collecte sont contrôlées par des automates. Cette seconde technique d'échantillonnage augmente la possibilité d'avoir une assez bonne représentativité de la masse d'eau si certaines procédures sont respectées (installation stable et protégée, source d'énergie à proximité, volume et fréquence de l'échantillonnage adapté à l'étude...). Généralement, un préleveur automatique est utilisé. Le nombre de flacons (un seul ou plusieurs) et de méthodes (proportionnel au volume ou au temps) des prélèvements permet de contrôler la représentativité et la validité des mesures (Bertrand-Krajewski et al., 2000).

Différents exemples de prélèvement proportionnel au volume sont présentés dans la littérature. On peut citer par exemple les travaux de (Menzie et al., (2002). Ces auteurs ont effectué des prélèvements de 750 mL tous les 151 m³ pour l'analyse de 39 composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les eaux de ruissellement urbain dans le Massachusetts (USA).

Un volume de prélèvement dans un collecteur contrôlé par une hauteur d'eau dans un collecteur par rapport à une hauteur de référence a été utilisé par (McCarthy et al., 2008) sur quatre sites situés dans Melbourne (Australie).

L'accessibilité au site joue un rôle très important dans le choix de la méthode de collecte des échantillons. On utilise souvent une méthode automatique dans les canalisations d'eaux pluviales et une méthode manuelle dans les regards quand ils ne peuvent pas être instrumentés (voir par exemple les travaux de Asaf et al., 2004).

- La temporalité (prélèvements ponctuels ou continus) joue également un rôle important dans l'échantillonnage:

la fréquence d'échantillonnage ponctuelle est particulièrement importante à optimiser dans les petits bassins hydrologiques (<2000 EH) pour lesquels une part importante des flux de MES peut transiter en un temps très court (Duvert et al., 2011). Par contre cette fréquence est coûteuse en moyens techniques et humains (Coynel et al., 2004).

1.8 Modélisation des flux de polluants

Les campagnes de prélèvements ainsi que la surveillance in situ continue de la pollution issue des ruissellements urbains ne sont pas toujours complètes pour des raisons pratiques évidentes (nombre de site, variétés des polluants, fréquence des prélèvements très élevés) et également pour des raisons financières (Dembélé et al., 2013).

Pour ces raisons, de nombreuses approches de modélisation ont été développées depuis 1970 pour simuler et prédire les flux de polluants des RUTP (Sartor et al., 1974). Selon la littérature, s'il existe des études concernant la modélisation des flux de MES et de DCO (Chen and Adams, 2006), cependant très peu d'études portent sur la modélisation des flux de polluants prioritaires (Dembélé, 2010) Le manque d'information initiale sur les paramètres qui décrivent les processus physiques d'accumulation et de transport des polluants, le caractère aléatoire des événements pluvieux, et climatiques (vent, température, etc....) ajoutent des difficultés pour modéliser analytiquement les flux.

Il y a plusieurs approches utilisées en modélisation:

- Une approche statistique dans des modèles de régression à partir des données expérimentales. L'échantillon se doit d'être représentatif de la population dont il est extrait ;
- Une approche physique dans laquelle les modèles sont établis à partir d'analyses préalables des données expérimentales ;
- Une approche conceptuelle correspondant à la description et à la représentation théorique des processus en jeu par des lois physiques simplifiées avec un nombre de données limité.

La première approche est influencée par le nombre des données expérimentales disponibles (Mourad, 2005). De plus, cette approche n'est pas fiable lorsqu'elle est appliquée sur de courts intervalles de temps (Vaze and Chiew, 2003). Bien que les approches physiques donnent une interprétation logique des processus (voir par exemple l'étude de Hong et al. (2016), l'application n'est pas simple car elle nécessite la disponibilité d'une très grande base de données qui répond à la description détaillée du système. Par conséquent, lorsqu'il n'y a pas assez de données pour l'approche statistique ou physique, la seule approche de modélisation possible est le modèle conceptuel.

Le modèle conceptuel contient souvent des paramètres qui n'ont pas d'interprétation physique directe et ne nécessitent donc pas de mesures. Ces paramètres doivent être estimés à l'aide d'une procédure d'étalonnage en fonction de laquelle les paramètres du modèle sont ajustés jusqu'à obtenir un niveau de conformité acceptable (Kanso, 2004).

Généralement, les données utilisées pour les simulations des modèles conceptuels de calcul des flux de polluants des rejets urbains par temps de pluie (USQM, urban stormwater quality models) sont d'une part les concentrations des polluants prioritaires et d'autre part les caractéristiques des précipitations telles que la hauteur totale précipitée d'un événement pluvieux (TP, rainfall depth), la durée de temps sec précédent l'événement pluvieux (ADWP, antecedent dry weather period) et d'autres paramètres tels que le taux d'accumulation dans le temps et le coefficient de dispersion qui sont fonction de l'urbanisation, de l'utilisation des terres et du climat (Alley and Smith, 1981).

Parmi tous les modèles USQM, les modèles les plus sophistiqués sont du type accumulation, lessivage (BUWO, Buildup/washoff) qui ont été formulés pour prédire les flux de charges particulières en deux temps : 1) Buildup : modélisation de l'accumulation des polluants à la surface des bassins versants par temps sec et 2) washoff : lessivage et transport de cette masse lors d'événements pluvieux (Chen and Adams, 2006). Les modèles BUWO ont été largement utilisés dans les modèles conceptuels de RUTP (Kanso et al., 2007; Shaw et al., 2009).

1.8.1 Description du modèle BUWO

Les modèles conceptuels d'accumulation (Buildup) sont généralement formulés en fonction de la durée de temps sec avec des paramètres qui sont considérés comme des paramètres de calage (ou d'ajustement) et sont représentés par des équations linéaire, exponentielle, puissance ou de Michaelis-Menton (Alley and Smith, 1981). Parmi ces différents modèles, la plus largement utilisée est la fonction exponentielle (Bertrand-Krajewski et al., 1993). Dans cette étude, deux formulations de modèle différentes ont été utilisées : une loi exponentielle asymptotique et une loi logarithmique (sans asymptote) dans une version modifiée. Cette approche est similaire à celle employé par Dembélé (2010). Dans la formulation exponentielle, il est fait l'hypothèse que lors d'un événement pluvieux

le ruissellement ne transporte qu'une partie de la masse de polluants disponibles et non la totalité. Par conséquent, il reste toujours une masse résiduelle M_0 en fin d'événement qu'il faut prendre en compte. Cette hypothèse a également été adoptée dans de nombreuses autres études (Chen and Adams, 2006). Les deux formulations du modèle d'accumulation (Build-up) utilisent le même modèle d'érosion, de lessivage et de transfert (wash off).

1.8.2 La loi exponentielle d'accumulation (Buildup)

Le modèle d'accumulation exponentielle décrit une croissance exponentielle de la courbe d'accumulation jusqu'à ce qu'elle atteigne asymptotiquement une limite supérieure qui correspond à la charge maximale polluante qui peut être accumulée sur la surface. Cette limite est atteinte à l'état d'équilibre entre le dépôt et l'élimination des particules polluantes (Alley and Smith, 1981). Mathématiquement, on obtient l'équation 1.2 qui donne la masse de polluant accumulé après un événement pluvieux par intégration de l'équation (1.1) :

$$\frac{dM}{dADWP} = b_0 - b_1 M \dots\dots\dots (Eq.1.1)$$

$$M = \frac{b_0}{b_1} (1 - e^{-b_1 ADWP}) + M_0 e^{-b_1 ADWP} \dots\dots\dots (Eq.1.2)$$

avec

$M(\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1})$ la masse de polluant accumulée par unité de surface

M_0 la masse résiduelle en fin d'événement,

$ADWP$ la durée de temps sec (h)

$b_0 (\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ la constante d'accumulation

$b_1 (\text{h}^{-1})$ la constante de dispersion

1.8.3. Loi logarithmique d'accumulation (Buildup)

Ce modèle qui a été développé par Dembélé (2010), consiste principalement à remplacer le module exponentiel d'accumulation équation (1.2) par l'équation (1.4). Quelques autres modifications sont également apportées par rapport au modèle exponentiel. Cette formulation logarithmique fait l'hypothèse qu'il n'y a pas d'asymptote horizontale. Cela est utile surtout pour la prédiction des valeurs de flux supérieures à la valeur maximale des observations utilisées dans le calage du modèle. Contrairement à équation (1.2), aucune hypothèse n'est faite dans équation (1.4) sur la masse résiduelle M_0 , ce qui simplifie notablement le modèle. Finalement cette version modifiée équation (1.3 et 1.4) comporte seulement deux paramètres au lieu de quatre dans la version utilisant le modèle exponentiel (1.1 et 1.2) :

$$\frac{dM}{dADWP} = \frac{1}{ADWP} \dots\dots\dots (Eq.1.3)$$

$$M = \ln(ADWP) + C \dots\dots\dots (Eq.1.4)$$

avec C la constante d'intégration

1.8.4 Le transfert par érosion et lessivage) des polluants (Washoff)

En général, le transfert est mathématiquement modélisé à l'aide d'une fonction exponentielle (équation 1.5) dépendante de la masse accumulée M par unité de surface (obtenue avec la formulation exponentielle ou logarithmique), de la hauteur totale précipitée de l'événement pluvieux TP et d'un coefficient d'entraînement b_2 . b_2 décrit une diminution exponentielle de la masse polluante initiale disponible à la surface (Huber et al., 1988):

$$EF = M(1 - e^{-b_2 TP}) \dots\dots\dots (Eq.1.5)$$

avec

EF (kg.ha⁻¹) le flux total des polluants.

TP (mm) la hauteur totale précipitée de l'événement pluvieux.

b_2 (mm⁻¹) le paramètre du modèle de transfert.

En résumé, pour un polluant donné, les flux événementiels (EFs) transportés par les eaux pluviales urbaines, sont estimés à l'aide d'une fonction exponentielle équation (1.2) ou d'une fonction logarithmique équation (1.4) dépendant de la masse accumulée M, de la hauteur totale précipitée de l'événement pluvieux TP et d'un coefficient d'entraînement b_2

1.8.5 L'évaluation de la performance du modèle

Les performances d'étalonnage et de vérification sont évaluées en fonction de la valeur calculée du coefficient de Nash-Sutcliffe (Nash and Sutcliffe, 1970 ; équation 1.6). Elle est définie comme étant égale à la somme des différences au carré entre les valeurs simulées S_K et observées O_K normalisées par la variance des valeurs observées au cours de la période étudiée pourcentage de la variance explicative, (Krause et al.,2005; Criss and Winston, 2008).

Le coefficient de corrélation (R), donnée par l'équation 1.7 a également été utilisé dans les statistiques pour mesurer la relation forte entre les valeurs observées et les valeurs prédictives à des fins de comparaison.

$$\text{Nash - Sutcliffe coefficient} = \text{NS} = 1 - \frac{\sum_{k=1}^N (S_k - O_k)^2}{\sum_{k=1}^N (O_k - \bar{O})^2} \dots\dots\dots (\text{Eq.1.6})$$

avec

O_k et S_k respectivement les valeurs observée et simulée par le modèle.

\bar{O} la moyenne des N observations.

$$\text{Coefficient de corrélation (obs, pre)} = R = \frac{\sum(\text{obs} - \bar{\text{obs}})(\text{pre} - \bar{\text{pre}})}{\sqrt{\sum(\text{obs} - \bar{\text{obs}})^2 \sum(\text{pre} - \bar{\text{pre}})^2}} \dots\dots\dots (\text{Eq.1.7})$$

avec *obs* et *pre* les valeurs observées et les valeurs simulées par le modèle

La racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE, Root Mean Square Error) équation (1.8) a été utilisée pour mesurer la différence entre la performance du modèle modifié et le modèle original

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (S_k - O_k)^2} \dots\dots\dots (\text{Eq.1.8})$$

avec O_k et S_k les valeurs observée et simulée par le modèle

1.9 Présentation des polluants étudiés

1.9.1 Les polluants de base et les paramètres de la qualité des eaux (non métalliques)

Grâce aux nombreuses campagnes de mesure qui ont été effectuées depuis la fin des années soixante en France et à l'étranger, les polluants des RUTP sont aujourd'hui assez bien connus, tant en concentration qu'en flux, et ceci en fonction des divers types de réseaux et de niveaux d'urbanisation (Bertrand-Krajewski, 2006). Habituellement lors des campagnes expérimentales classiques les paramètres physico-chimiques mesurés sont la concentration de matières en suspension (MES), le pH, la conductivité électrique, la quantité d'oxygène dissous (OD), la quantité de carbone organique dissous (COD), la quantité d'azote total (NT), la quantité d'azote total Kjeldahl (NTK), la concentration en ammonium (NH_4^+), la demande chimique en oxygène (DCO), et la demande biochimique en oxygène DBO_5 (à 5 jours).

Les matières en suspension ne sont pas seulement une pollution mais elles peuvent être un vecteur de polluants car celles-ci peuvent adsorber (puis relâcher) différents composés chimiques (solvants, médicaments...), des ETM très toxiques, des pesticides et HAP. De plus elles réduisent la quantité de lumière lorsqu'elles sont présentes en trop grande concentration. Elles constituent l'ensemble des matières non dissoutes contenues dans l'eau et maintenues en suspension sous l'action de la turbulence.

La demande biochimique en oxygène (DBO) est une mesure de la quantité d'oxygène dissoute consommée par les micro-organismes au cours de l'oxydation des substances réduites dans un échantillon d'eau

Le tableau 1-1 présente des valeurs obtenues de ces paramètres majeures et leurs variabilités dans différents sites urbains en France déjà étudiés: variabilité d'un site à un autre, variabilité d'une pluie à une autre sur un même site et variabilité d'un instant à un autre au cours d'une même pluie.

A titre d'exemple, les valeurs indiquées dans le tableau 1-2 fournissent les ordres de grandeurs représentatifs des concentrations en anions et cations majeurs mesurées dans le bassin versant du Marais (Paris).

Tableau 1-1: Concentrations en MES, DCO, DBO₅, NTK, conductivité et pH dans les eaux de ruissellement (ER) urbaines
(plage des valeurs : min - max, et médiane).

| Catchments | | MES (mg.L ⁻¹) | | DCO(mg.L ⁻¹) | | DBO ₅ (mg.L ⁻¹) | | NTK(mg.L ⁻¹) | | Conductivité(μS.cm ⁻¹) | | pH | |
|------------|------------------|---------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--|-----------|--------------------------|---------|------------------------------------|----|-------------|----|
| | | TP | TS | TP | TS | TP | TS | TP | TS | TP | TS | TP | TS |
| A | OPUR 2 | 174 - 403 | | 286 - 633 | | 116 - 244 | | 15 - 35 | | | | | |
| | | 279 | | 432 | | 158 | | 25 | | | | | |
| B | OPUR 1 | 121 - 519 | 100 - 206 | 190 - 639 | 231 - 462 | 81 - 262 | 115 - 212 | | | | | | |
| | | 221 | 147 | 331 | 370 | 139 | 117 | | | | | | |
| C | OPUR 2 | | 162 - 243 | | 332 - 535 | | 133 - 211 | | 31 - 43 | | | | |
| | | | 200 | | 394 | | 181 | | 36 | | | | |
| D | Le ruissellement | 30 - 75 | | 43 - 113 | | 8 - 25 | | | | | | | |
| | | 36 | | 56 | | 11 | | | | | | | |
| E | OPUR 2 | | | | | | | | | 1060 - 1194 | | 8,17 - 8,37 | |
| | | | | | | | | | | 1118 | | 8,26 | |

TS: temp sec. TP: temps pluie.

OPUR 1 Bassin du Marais

OPUR 2 Les six sites: Marais, Sébastopol, Quais, Clichy centre, Coteaux et Clichy aval

A Données obtenues de TP (OPUR 2) (Kafi-Benyahia, 2008)

B Données obtenues de TP et TS du bassin versant du Marais 1996 et 1997 (Gromaire, 1998; Gasperi et al., 2006)

C Données obtenues de TS OPUR 2 (Gasperi et al., 2006)

D Données obtenues de TP du bassin versant du Marais (Gromaire, 1998)

E Données obtenues de TP (OPUR 2) (Kafi-Benyahia, 2006)

NTK Azote total Kjeldahl

Tableau 1-2: Concentrations en ions majeurs (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) et (Na^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , K^+ , Ca^{++}).

| Catchments | $\text{Cl}^- (\text{mg.L}^{-1})$ | $\text{NO}_3^- (\text{mg.L}^{-1})$ | $\text{SO}_4^{2-} (\text{mg.L}^{-1})$ | $\text{Na}^+ (\text{mg.L}^{-1})$ | $\text{NH}_4^+ (\text{mg.L}^{-1})$ | $\text{Mg}^{++} (\text{mg.L}^{-1})$ | $\text{K}^+ (\text{mg.L}^{-1})$ | $\text{Ca}^{++} (\text{mg.L}^{-1})$ |
|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Exutoire | 25,95 | 0,43 | 11,52 | 31,07 | 9,74 | 7,02 | 11,81 | 69,44 |
| Ruissellement | 6,10 | 0,56 | 5,86 | 14,39 | 1,91 | 2,02 | 6,88 | 25,44 |

A Exutoire de réseau unitaire du bassin versant expérimental urbain du Marais à Paris entre 1996 et 1997 (Garnaud, 1999),(mediane)

B Ruissellement de la rue du bassin versant expérimental urbain du Marais (Garnaud, 1999)(mediane)

1.9.2 Les éléments traces métalliques

Les ETM sont présents naturellement dans la croûte terrestre. Ce sont des métaux présents à l'état de trace à des concentrations inférieures à 0,1 % soit 1000 mg.kg^{-1} (1ppm) (Sébastien, 2013). Ce sont des « métaux lourds » car certains d'entre eux sont caractérisés par une masse volumique élevée que l'on nomme aussi « métaux toxiques » étant donné leurs effets toxiques. À la différence de la plupart des autres polluants organiques, ils ne sont pas biodégradables, et la plupart des ETM ne sont que très faiblement volatiles. Ces deux principales caractéristiques confèrent aux ETM un grand pouvoir d'accumulation dans tous les compartiments de la biosphère (Lamprea, 2009). Les ETM sont présents dans les RUTP via des facteurs naturels et des activités anthropiques.

1.9.2.1 Source d'émissions des ETM

Différentes synthèses bibliographiques sont disponibles sur les sources d'émission des principaux polluants métalliques (Davis et al., 2001; Lamprea, 2009; Zgheib, 2009; Becouze-Lareure, 2010; Sébastien, 2013)

Les sources naturelles les plus importantes sont l'érosion naturelle des sols, les feux de forêts, les activités volcaniques, les embruns marins. Les sources anthropiques comprennent les exploitations minières, les industries des métaux, les incinérateurs de déchets, l'incinération des ordures ménagères, les industries du ciment et les fonderies, l'entretien des routes, le chauffage et le trafic automobile (combustion du carburant), la corrosion des véhicules, l'abrasion des freins et pneumatiques, le lessivage des toits et des chaussées etc. (Figure 1-7)

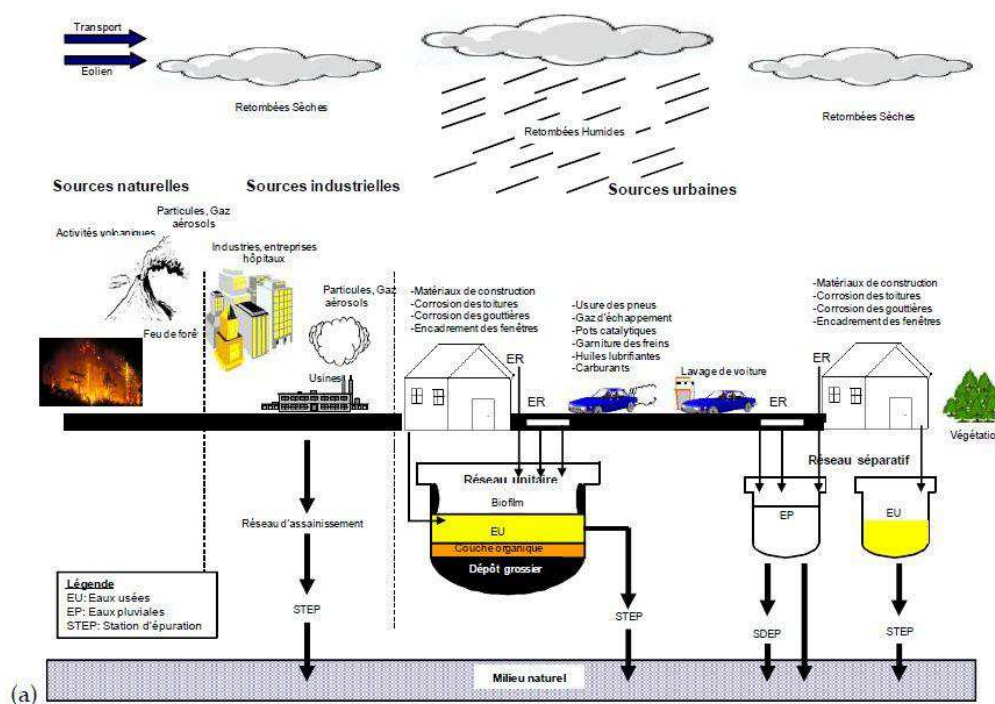


Figure 1-7: Source d'émissions des ETM (Zgheib, 2009)

1.9.2.2 Niveaux de contaminations métalliques des RUTP

Les concentrations d'ETM présents dans les RUTP sont bien documentées à l'échelle nationale et internationale. Le tableau 1-3 donne quelques exemples. De manière plus générale, on constate dans la littérature que les concentrations (Totales, dissoutes ou particulières) en Cd, Pb, Cu et Zn, sont les plus importantes et que les concentrations en Cd et Zn sont similaires dans les réseaux séparatifs et unitaires (Becouze-Lareure, 2010)

Tableau 1-3: Concentrations évènementielles en métaux en $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans différents bassins versants (BV) urbains (Sébastien, 2013)

| | Chassieu ¹ | Pin Sec ² | Sucy ² | Gohards ³ | Noisy-le-Grand ⁴ | BV industriels USA ⁵ | BV résidentiels USA ⁵ | Réseaux séparatifs pluviaux Allemagne ⁶ | NQE ⁷ |
|----|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|------------------|
| Cd | 0.1-2.3 [0.3] | 0.1-1.1 [0.1] | 0.1-0.3 [0.2] | 0.1-3.9 [0.7] | < -0.53 [<] | [2] | [0.5] | [2] | 0.08-0.25* |
| Cu | 17-74 [29] | 6.7-95.8 [18.8] | 17.5-111.4 [51.5] | 3.3-12 [7.5] | 30-220 [55] | [22] | [12] | [48] | - |
| Ni | 4-21 [9] | 1.4-8.8 [4.1] | 1.4-5.1 [4] | 2.2 - 32 [5] | < - 5.80 [<] | [16] | [5.4] | [23] | 20 |
| Pb | 2-37 [11] | 3.9-41 [12.2] | 5-43.3 [30] | 3-47 [9] | < - 129 [27] | [25] | [12] | [118] | 7.2 |
| Zn | 171-678 [258] | 80-817.3 [119.1] | 91.6-400.2 [285.1] | 5.7-58 [41] | 130-520 [270] | [210] | [73] | [275] | - |
| Cr | 2-21 [7] | 1.0-5.8 [2.3] | 1.2-7 [5] | 2.1-8 [4.6] | < - 45 [4.52] | [14] | [4.6] | [16] | - |

< Inférieur à LOD

¹(Becouze-Lareure 2010)

²INOGEV, BV résidentiels (Gasperi *et al.* 2013)

³BV résidentiel, économique (Lampréa et Ruban 2011)

⁴BV résidentiel, industriel (Zgheib *et al.* 2012)

⁵Synthèse, NSQD, US-EPA, (Pitt 2004)

⁶Synthèse, (Brombach *et al.* 2005)

⁷(Dir 2008/105/CE, en phase dissoute, eaux de surface intérieures)

* suivant la classe de dureté de l'eau

1.9.2.3 Niveaux de contaminations métalliques des eaux usées par temps sec

De nombreuses études se sont intéressées aux flux d'ETM transitant par temps sec dans les réseaux unitaires (Kafi-Benyahia, 2006; Gasperi *et al.*,2008; Zgheib,2009). Le Tableau 1-4 indique des ordres de grandeurs des concentrations mesurées dans différents bassins versants urbains.

Tableau 1-4: Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en métaux quantifiées dans les eaux usées dans différents bassins urbains (Becouze-Lareure, 2010)

| | Unités | Phase | Cd | Cr | Cu | Hg | Ni | Pb | Références |
|---|----------------------|-------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------------------|
| EUTS urbain Sébastopol Paris, France | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | B | 0.4-0.6 [0.5] | - | 69-128 [110] | - | - | 19-26 [21] | (Kafi-Benyahia 2006) |
| EUTS urbain dense Marais Paris, France | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | T | <1 -2.4 [1] | <10 | 20-95 [51] | 0.07-0.3 [0.1] | <10 | <0.2-43 [17] | (Gasperi et al. 2008) |
| EUTS urbain dense Clichy, France | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | T | 0.22-0.27 [0.23] | 22-27 [24] | 40-50 [50] | - | 1.7-2.8 [2.2] | 3-7 [4] | (Zgheib 2009) |
| EUTS Nancy, France | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | T | 0.02-0.5 (0.13) | 4-17 (10) | 22-147 (59) | - | 4-14 (7) | 2-19 (6) | (Houhou et al. 2009) |
| EUTS résidentielle Suède | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | ns | 0.23 | 4 | 78 | 0.1 | 6.2 | 3.6 | (Sörme et Lagerkvist 2002) |
| EUTS Suède | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | B | 0.06 - 0.2 (0.1) | 2 - 5 (4) | 47 - 70 (62) | (0.02) | 4 - 28 (11) | 2 - 3 (2.5) | (Palmquist et Hanauus 2005) |
| EUTS Londres | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | B | 0.1-6.1 (0.8) | 2-111 (12.4) | 14-556 (78) | 0.3-4.6 (0.5) | 2-98 (14) | 6-165 (25) | (Ruie et al. 2006a) |
| ETS séparatif, résidentiel Sucy-en-Brie, France | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | T | < LD | < LD | 80-160 [130] | - | < LD | < LD | (Zgheib 2009) |

EUTS : Eaux usées de temps sec; ETS : Eaux de temps sec

B : échantillon brut; T : somme des fractions dissoute et particulaires; ns : non spécifié dans la publication

1.9.2.4 Niveaux de contaminations métalliques des eaux de ruissellement

Les concentrations en métaux Cd, Cu, Pb et Zn mesurées lors de différentes études réalisées sur les eaux de ruissellement de chaussées urbaines et routières sont indiquées dans le tableau1-5, De

manière générale, les concentrations sont très variables d'un site à un autre relativement à l'occupation du sol et à l'intensité du trafic routier. Par ailleurs, il a été observé que les eaux de ruissellement des autoroutes sont plus polluées d'une manière générale que celles des zones résidentielles. Par contre, les eaux de ruissellement des toitures et des voiries sont plus chargées en ETM (Becouze-Lareure, 2010)

Par ailleurs, pendant les années 90 les abondances relatives des métaux dans les eaux de ruissellement présentaient l'ordre suivant. : Zn > Pb > Cu > Ni > Cd (Lamprea, 2009) Depuis l'interdiction de l'utilisation du plomb dans l'essence ces abondances relatives ont été modifiées : Zn >> Cu > Pb > Ni > Cd.

Tableau 1-5: Concentration en ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) des eaux de ruissellement de chaussées urbaines en Europe et Etats-Unis (Lamprea, 2009)

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

1.9.2.5 Niveaux de contaminations métalliques des eaux météoriques

Le tableau 1-6 ci-dessous présente des estimations de concentrations (Totales, dissoutes) en ETM mentionnées dans la littérature dans des eaux météoriques. Il est à noter que les concentrations mesurées dans des sites ruraux sont plus faibles que celles mesurées sur les autres sites. Pour Cd et Ni, les taux de contamination sont proches pour les milieux urbains et industriels Globalement une différence entre les types de sites est observée, qui se justifie par les conditions météorologiques et les topographies qui diffèrent entre les sites.

Tableau 1-6: Concentration en ETM mesurées dans les eaux météoriques (EM) dans différents sites urbains et industriels à travers le monde (Becouze-Lareure, 2010)

| | Unités | Phase | Cd | Cu | Ni | Pb | Zn | Références |
|------------------------------|--------------------|-------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|
| EM péri urbain Turquie | µg.L ⁻¹ | B | - | - | 0.1 - 7 (1) | 0.01 - 11 (2) | - | (Uygur <i>et al.</i> 2010) |
| EM urbain Singapour | µg.L ⁻¹ | B | - | (6) | - | - | (7) | (Hu et Balasubramanian 2003) |
| EM urbain USA | µg.L ⁻¹ | B | - | (1) | - | - | (26) | (Pike et Moran 2001) |
| EM urbain Mexique | µg.L ⁻¹ | D | 0.04 - 5 (0.4) | - | 0.4 - 14 (3) | 0.6 - 23 (3) | - | (Baez <i>et al.</i> 2007) |
| EM industrielle Turquie | µg.L ⁻¹ | T | 0.06 - 10 (1) | 1 - 669 (4) | 1 - 956 (7) | 2 - 1 804 (11) | 2 - 5 238 (50) | (Özsoy et Örnektekin 2009) |
| EM urbain Los Angeles | µg.L ⁻¹ | B | - | <0.1 - 14 (1) | <0.1 - 3 (0.2) | <0.1 - 5 (0.2) | <0.1 - 210 (8) | (Sabin <i>et al.</i> 2005) |
| EM urbain Prais, France | µg.L ⁻¹ | T | 0.05 - 0.15 | 3 - 7 | - | 6 - 17 | 12 - 30 | (Garnaud <i>et al.</i> 1999) |
| EM industrielle Allemagne | µg.L ⁻¹ | B | (1) | (34) | - | (21) | (235) | (Dannecker <i>et al.</i> 1990) |
| EM rural Jordanie | µg.L ⁻¹ | B | (0.1) | (0.3) | (1) | (0.5) | (2) | (Helmers et Schrems 1995) |
| EM rural Jordanie | µg.L ⁻¹ | B | (0.4) | (3) | - | (3) | (7) | (Al-Momani 2003) |

B : échantillon brut; D : échantillon filtré à 0.45µm; T: somme des fraction dissoute et particulaire

1.9.2.6 Niveaux de contaminations métalliques des retombées atmosphériques sèches

Des informations sur les flux d'ETM dans les retombées atmosphériques sèches sont disponibles dans la littérature (Tableau 1-7). Il a été constaté une grande fluctuation entre sites étudiés. Ceci peut s'expliquer par une hétérogénéité de la production métallique, l'influence des paramètres tels que les activités humaines et industrielles, la direction des vents (Sabin et al., 2005) et par la localisation des sources d'émission relativement à l'appareil de mesure.

Tableau 1-7: Flux en métaux dans les retombées atmosphériques sèches dans différents sites urbains aux Etats-Unis et en Europe (Becouze-Lareure, 2010)

| | Unités | Cd | Cr | Ni | Pb | Zn | Références |
|---------------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|--------------|---------------|-----------------|-----------------------------------|
| RS rural USA | µg.m ⁻² .j ⁻¹ | (0.03) | - | - | (4) | (2) | (Lindberg et Harris 1981) |
| RS urbain Los Angeles | µg.m ⁻² .j ⁻¹ | - | 0.7 - 1.8 (1.3) | 0 - 8 (4) | 1 - 10 (6) | 14 - 64 (39) | (Sabin <i>et al.</i> 2005) |
| RS péri urbain Turquie | µg.m ⁻² .j ⁻¹ | (42) | (97) | - | (97) | (2 182) | (Muezzinoglu et Cizmecioglu 2006) |

1.10 Impacts des RUTP sur le milieu récepteur

Les influences temporelle et spatiale des charges polluantes des RUTP sur les écosystèmes aquatiques sont très variables et dépendent entre autres de la nature des polluants Figure 1-9. Leurs impacts dépendent aussi des caractéristiques des surfaces imperméables du site ainsi que des activités

à l'intérieur du bassin versant et dans ses environs (mode de vie des habitants, densité du trafic routier, qualité des eaux usées urbaines et caractéristiques et quantité des MES).

Les effets des RUTP sur les milieux aquatiques peuvent être divisés en trois catégories (Krejci et al., 2005).

1.10.1 Atteinte au cours d'eau

- Atteinte à la qualité de l'eau (augmentation des concentrations des substances chimiques, de bactéries, la température)
- Atteinte à l'état morphologique (modifications du lit des cours d'eau par les dépôts et l'érosion de sédiments)
- Atteinte au régime hydrologique (modification des débits minimaux et maximaux et de leurs fréquences).

1.10.2 Atteinte à l'état écologique

- Atteintes physiques (modification de l'espace vital des cours d'eau, changement hydrauliques et thermiques.).
- Atteintes chimiques (polluants inorganiques, métalliques et organiques).

1.10.3 Atteinte due aux activités anthropiques

- Les matières grossières visibles (papier toilette, matières fécales, plastiques, etc.) dans les eaux

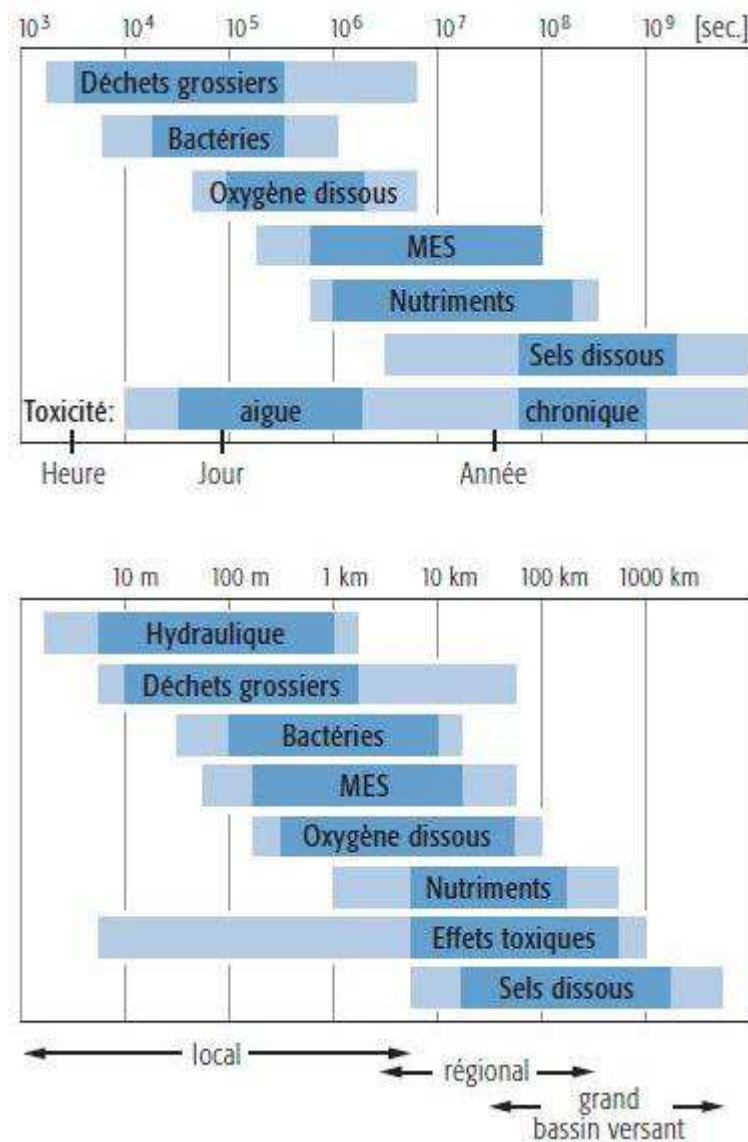


Figure 1-8: Échelles des impacts des RUTP sur les milieux aquatiques (Krejci et al., 2005)

1.11 Normes de qualité environnementale (NQE)

1.11.1 Niveau Européen

L'article 2 de la Directive-Cadre-Européenne sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) (EC 2000) précise en termes de concentration les normes de qualité environnementale (NQE). Pour cela, il a été établi une liste de 41 substances prioritaires avec leurs valeurs limites de concentrations dans les milieux aquatiques. Parmi ces substances, pour les éléments traces métalliques comme le mercure, nickel et plomb (appartenant aux 33 substances prioritaires définies par la DCE), les NQE ont été fixés par la Directive 2008/105/CE et revus dans la Directive 2013/39/UE (Tableau 1-8). Des NQE provisoires

ont été définies par la circulaire du 7 mai 2007 pour les autres ETM : arsenic, chrome, cuivre, nickel, cadmium et zinc

Tableau 1-8: Normes de qualité environnementales définies par la réglementation européenne et française pour les ETM (Dutordoir, 2014)

| Unité ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | Directive 2008/105/CE | | Directive 2013/39/UE | | Circulaire 7 mai 2007 NQE provisoires |
|-----------------------------------|-----------------------|---------|----------------------|---------|--|
| | NQE-MA | NQE-CMA | NQE-MA | NQE-CMA | |
| Mercure | 0,05 | 0,07 | - | 0,07 | |
| Nickel | 20 | - | 4 | 34 | |
| Plomb | 7,2 | - | 1,2 | 14 | |
| Arsenic | | | | | BFG+4,2 |
| Chrome | | | | | BFG+3,4 |
| Cuivre | | | | | BFG+1,4 |
| Zinc | | | | | BFG+7,8 |

(MA: moyenne annuelle, CMA: Concentration maximale autorisée, BFG: Bruit de fond géochimique)

1.11.2 Niveau national

En France, l'évaluation de la qualité des eaux superficielles et des eaux souterraines selon leurs qualités physico-chimique ou selon leurs aptitudes aux usages est réalisée en utilisant l'outil Système d'Evaluation de la Qualité de l'Eau (SEQ-Eau, 2003) qui a été préconisé par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. Le tableau 1-9 présente les concentrations maximales en ETM tolérées dans les cours d'eau. Les limites de concentrations varient selon la teneur de l'eau en carbonate de calcium.

Tableau 1-9: Concentrations maximales admissibles pour les eaux, selon différentes réglementations en vigueur en France (Lamprea, 2009)

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

1.12 Références

- Alley, W.M., Smith, P.E., 1981. Estimation of accumulation parameters for urban runoff quality modeling. *Water Resour. Res.* 17, 1657–1664.
- Asaf, L., Nativ, R., Shain, D., Hassan, M., Geyer, S., 2004. Controls on the chemical and isotopic compositions of urban stormwater in a semiarid zone. *J. Hydrol.* 294, 270–293.
- Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R., Colin, J.-L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci. Total Environ.* 308, 247–256.
- Becouze-Lareure, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. INSA–Lyon.
- Bersinger, T., 2013. Dynamique des effluents et des contaminants associés au système d’assainissement de la Communauté d’Agglomération de Pau Pyrénées (CDAPP). (PhD Thesis). Pau.
- Bertrand-Krajewski, J.L., Laplace, D., Joannis, C., Chebbo, G., 2000. Mesures en hydrologie urbaine et assainissement. Paris (France): Technique et Documentation, juin 2000. ISBN 2-7430-0380.
- Bertrand-Krajewski, J.L., 2006. Cours d’hydrologie urbaine. Partie.
- Bertrand-Krajewski, J.L., Briat, P., Scrivener, O., 1993. Sewer sediment production and transport modelling: A literature review. *J. Hydraul. Res.* 31, 435–460. <https://doi.org/10.1080/00221689309498869>
- Brombach, H., Weiss, G., Fuchs, S., 2005. A new database on urban runoff pollution: comparison of separate and combined sewer systems. *Water Sci. Technol.* 51, 119–128.
- Chambers, L.G., Chin, Y.-P., Filippelli, G.M., Gardner, C.B., Herndon, E.M., Long, D.T., Lyons, W.B., Macpherson, G.L., McElmurry, S.P., McLean, C.E., Moore, J., Moyer, R.P., Neumann, K., Nezat, C.A., Soderberg, K., Teutsch, N., Widom, E., 2016. Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Appl. Geochem.* 67, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.01.005>
- Chebbo, G., Gromaire, M.C., 2004. The experimental urban catchment “Le Marais” in Paris; what lessons can be learned from it? *J. Hydrol.* 299, 312–323. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.08.011>
- Chen, J., Adams, B.J., 2006. Analytical urban storm water quality models based on pollutant buildup and washoff processes. *J. Environ. Eng.* 132, 1314–1330.
- Chocat B., 1997. Encyclopédie de l’hydrologie urbaine et de l’assainissement. TEC DOC Lavoisier.

- Coynel, A., Schäfer, J., Hurtrez, J.-E., Dumas, J., Etcheber, H., Blanc, G., 2004. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Sci. Total Environ.* 330, 233–247.
- Criss, R.E., Winston, W.E., 2008. Do Nash values have value? Discussion and alternate proposals. *Hydrol. Process.* 22, 2723.
- Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 997–1009. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00561-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00561-0)
- Défarge, C., Lepiller, M., 2015. Polycopié QUALITE DES EAUX, GEOBIOLOGIE – partie Analyse de la qualité des eaux.
- Dembélé, A., 2010. MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie: mesure et modélisation des flux événementiels (TSS, COD and prioritypollutants in urbanwetweatherdischarges: monitoring and modelling of eventloads). PhD Thesis, INSA, Lyon, France.
- Dembélé, A., Bertrand-Krajewski, J.-L., Becouze, C., Barillon, B., Dauthuille, P., 2013. TSS, COD and priority pollutants in stormwater–Event fluxes modelling using conceptual approach. NOVATECH 2013.
- Douglas, I., James, P., 2015. *Urban ecology: an introduction*. Routledge, London.
- Dutordoir, S., 2014. Bilan des flux de métaux, carbone organique et nutriments contenus dans une rivière alpine: part des rejets urbains de l’agglomération de Grenoble et apports amont (Isère et Drac).
- Duvert, C., Gratiot, N., Némery, J., Burgos, A., Navratil, O., 2011. Sub-daily variability of suspended sediment fluxes in small mountainous catchments &ndash implications for community-based river monitoring. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15, 703–713. <https://doi.org/10.5194/hess-15-703-2011>
- Fam, S., Stenstrom, M.K., Silverman, G., 1987. Hydrocarbons in urban runoff. *J. Environ. Eng.* 113, 1032–1046.
- Garnaud, S., Mouchel, J.-M., Chebbo, G., Thévenot, D.R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Total Environ.* 235, 235–245.
- Gasperi, J., 2006. Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d’assainissement parisien.
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Sci. Total Environ.* 407, 263–272.

- Gasperi, J., Gromaire, M.C., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2010. Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. *Water Res.* 44, 5875–5886. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.008>
- Gromaire, M.-C., 1998. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines. Ecole des Ponts ParisTech.
- Gromaire, M.-C., Garnaud, S., Saad, M., Chebbo, G., 2001. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Water Res.* 35, 521–533.
- Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Sci. Technol., Innovative Technologies in Urban Storm Drainage 1998 (Novatech '98) Selected Proceedings of the 3rd NOVATECH Conference on Innovative Technologies in Urban Storm Drainage* 39, 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00002-5)
- Hong, Y., Bonhomme, C., Le, M.-H., Chebbo, G., 2016. A new approach of monitoring and physically-based modelling to investigate urban washoff process on a road catchment near Paris. *Water Res.* 102, 96–108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.027>
- Kafi-Benyahia, M., 2006. Spatial variability of characteristics and origins of wet weather pollutants in combined servers (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.
- Kanso, A., 2004. Evaluation of urban stormwater quality models: a bayesian approach (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.
- Kanso, A., Tassin, B., Chebbo, G., 2007. Evaluation des modèles de calcul des flux polluants des rejets urbains par temps de pluie. *Houille Blanche* 99–104. <https://doi.org/10.1051/lhb:2007025>
- Krause, P., Boyle, D.P., Bäse, F., 2005. Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. *Adv. Geosci.* 5, 89–97.
- Krejci, V., Frutiger, A., Kreikenbaum, S., Rossi, L., 2005. Impact des rejets pluviaux urbains sur les milieux récepteurs.
- 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. (phd thesis). Ecole Centrale de Nantes (ECN).
- McCarthy, D.T., Deletic, A., Mitchell, V.G., Fletcher, T.D., Diaper, C., 2008. Uncertainties in stormwater *E. coli* levels. *Water Res.* 42, 1812–1824.
- Menzie, C.A., Hoepfner, S.S., Cura, J.J., Freshman, J.S., LaFrey, E.N., 2002. Urban and suburban storm water runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to Massachusetts

- estuarine and coastal environments. *Estuaries* 25, 165–176.
<https://doi.org/10.1007/BF02691305>
- Mourad, M., 2005. Modélisation de la qualité des rejets urbains de temps de pluie : sensibilité aux données expérimentales et adéquation aux besoins opérationnels. Inst. Sci. Appliquées Lyon Fr.
- Nash, J.E., Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I — A discussion of principles. *J. Hydrol.* 10, 282–290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)
- RSartor, J.D., Boyd, G.B., Agardy, F.J., 1974. Water Pollution Aspects of Street Surface Contaminants. *J. Water Pollut. Control Fed.* 46, 458–467.
- Sébastien, C., 2013. Bassin de retenue des eaux pluviales en milieu urbain: performance en matière de piégeage des micropolluants. INSA de Lyon.
- Shaw, S.B., Stedinger, J.R., Walter, M.T., 2009. Evaluating urban pollutant buildup/washoff models using a Madison, Wisconsin catchment. *J. Environ. Eng.* 136, 194–203.
- Vaze, J., Chiew, F.H., 2003. Comparative evaluation of urban storm water quality models. *Water Resour. Res.* 39.
- Zgheib, S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l’usage du territoire (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.

CHAPITRE 2
MATERIELS ET METHODES

2. Matériels et méthodes

2.1 Description des sites d'étude

Notre étude porte sur le système d'assainissement d'eau de pluie de l'agglomération d'Orléans (réseau séparatif à 90%) et son impact sur les hydrosystèmes naturels, notamment le fleuve Loire qui traverse l'agglomération. La Loire est le plus long fleuve de France avec une longueur de 1012 km, celui-ci possède un bassin versant de 120,000 km² et le débit moyen annuel du fleuve est de 850 m³s⁻¹ (Grosbois et al., 2000, 2001). Orléans est une commune située dans le département du Loiret (région Centre-Val de Loire, Figure 2.1) sur la Loire moyenne. La ville comptait 114977 habitants en 2014 fait partie d'Orléans Métropole, qui regroupe 22 communes pour un total d'environ 275037 habitants en 2015. Le bassin versant Orléanais représente 34% du bassin total de la Loire.



Figure 2-1: Localisation de la ville d'Orléans et du fleuve Loire en France

La Figure 2.2 représente schématiquement l'ensemble des infrastructures de traitement et de rejet des eaux pluviales et eaux usées de l'agglomération Orléanaise. Les trois exutoires d'eau pluviale étudiés sont associés à des bassins versants urbanisés très peuplés de l'agglomération orléanaise qui présentent des occupations du sol différentes (en grisé sur les Figure 2.2, Figure 2.3). Ce sont les trois principaux bassins versants urbains en termes de contribution de flux d'eau pluviale à la Loire. Ces sites ont été également choisis car ils ont des réseaux séparatifs.

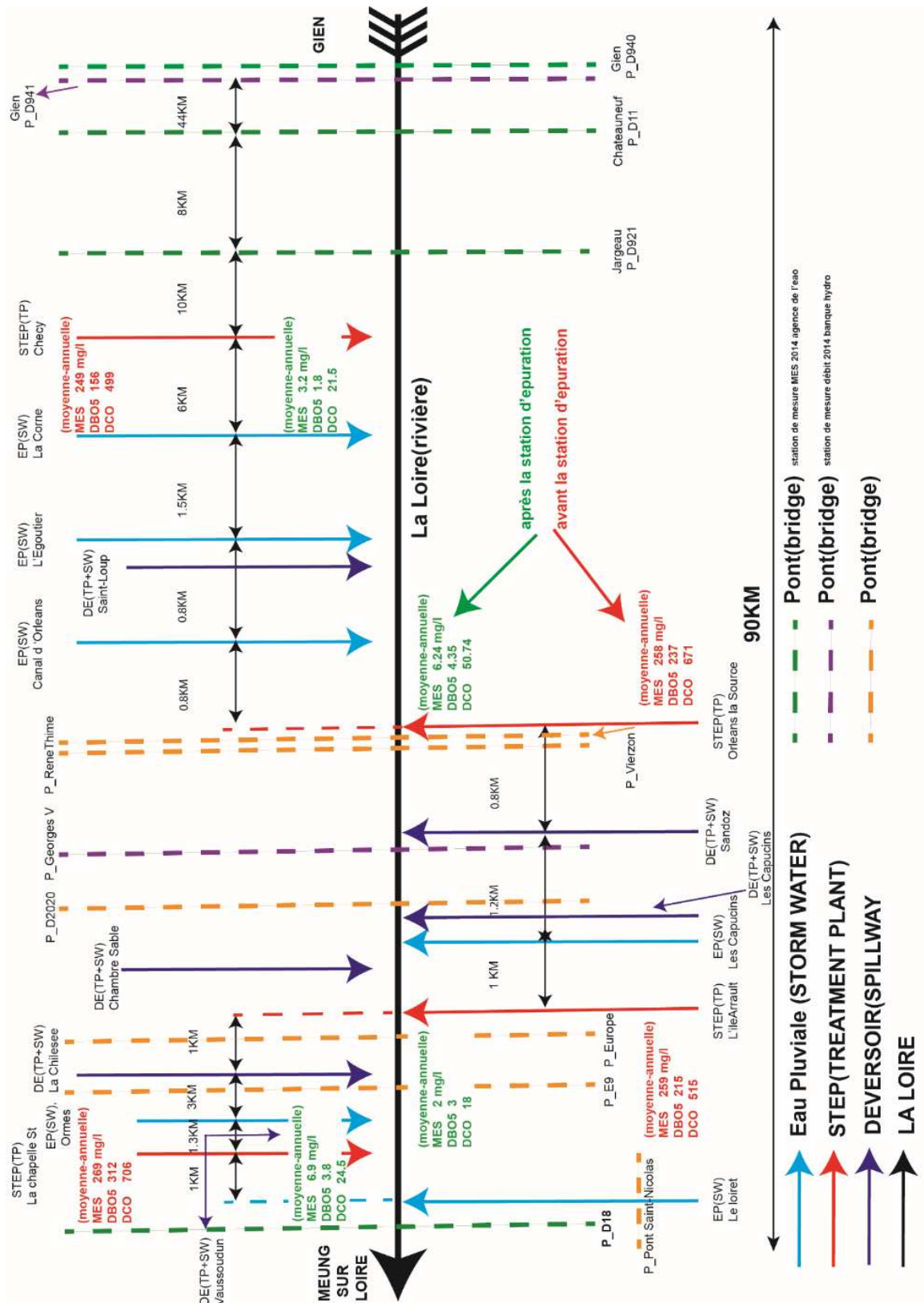


Figure 2-2: Représentation schématique des infrastructures de traitement et rejet des eaux pluviales et usées de l'agglomération Orléanaise.

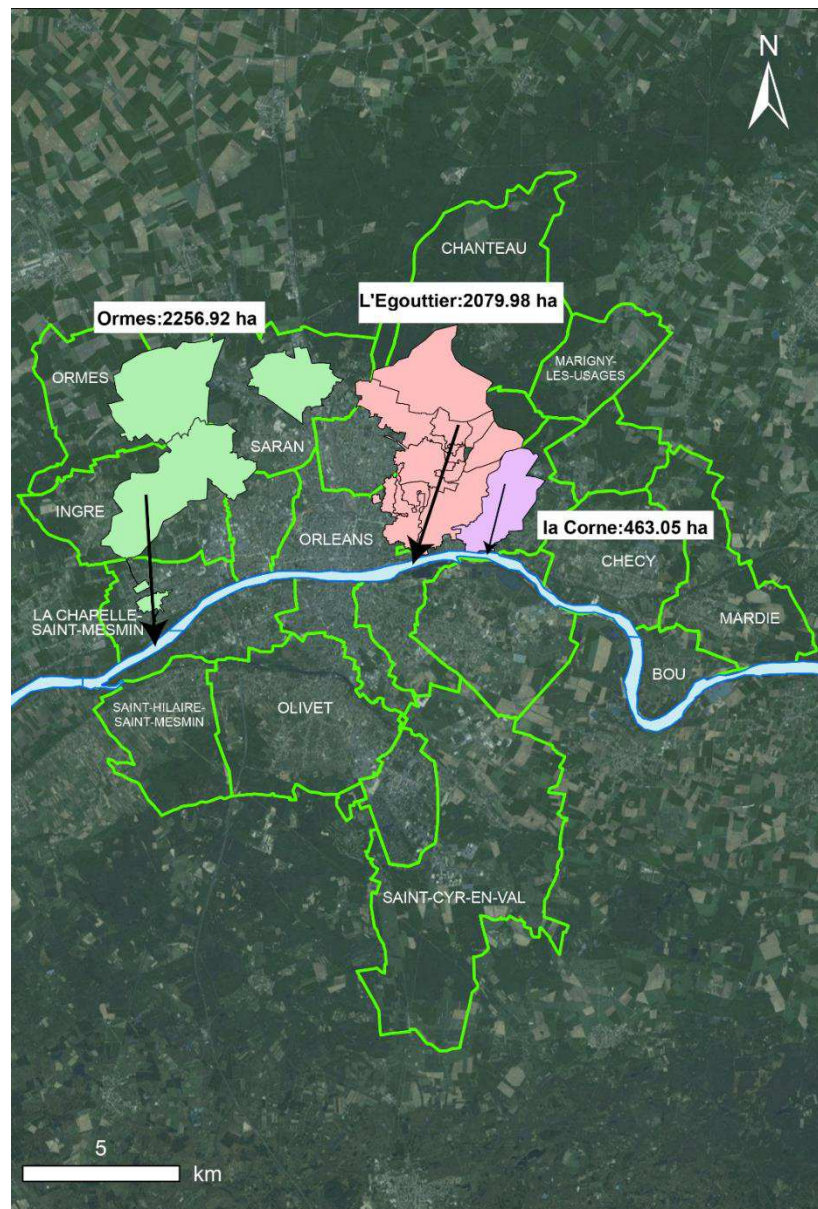


Figure 2-3: Localisation des bassins versants étudiés dans l'agglomération orléanaise : la Corne, l'Egouttier et Ormes dans l'agglomération orléanaise.

2.1.1 Bassin versant de l'Egouttier

Le site de l'Egouttier est un ruisseau souterrain canalisant le ruissellement de surface. Son bassin versant est drainé pour 90% par un réseau séparatif, d'une surface totale de 2079,98 ha (57% de la surface totale sont des prairies, forêts, vignes et vergers). Environ 50% (\cong 600 ha) de la surface perméable est occupée par des forêts. Environ 40% de la surface imperméable (\cong 400 ha) est occupée par des zones d'activité. L'ensemble est situé dans la plaine de l'Est de l'agglomération orléanaise (Figure 2.4). Les principales caractéristiques de ce bassin sont reportées dans le tableau 2.1. La pente moyenne du bassin versant est estimée à 0,10%. Ce bassin versant a un coefficient de ruissellement de 0,44. Ce réseau reçoit en permanence, en plus des eaux pluviales, des eaux en période de temps sec théoriquement propres issues de processus industriels de la zone (eaux de refroidissement, le

lavage de la voirie...). Il faut noter que des fuites des réseaux d'eau usées existent (voir Figure 2.5E par exemple)

Le point de prélèvement des RUTP, qui est donc un mélange des eaux de ruissellement avec potentiellement des eaux usées domestiques issues de fuites, se situe dans un regard à environ 500 m en amont du point de rejet dans la Loire (Figure 2.5C).

Tableau 2-1: récapitulatif des caractéristiques principales du bassin versant de l'Egouttier.

| Localisation | l'Egouttier | | |
|------------------------------|-------------------|----------|-------|
| | Au nord d'Orléans | | |
| Occupation du sol | Zone d'activité | Bâtiment | Route |
| Surface (ha) | 397,13 | 490,37 | 26,62 |
| Surface totale (ha) | 2079,98 | | |
| Surface imperméable (ha) | 914,13 | | |
| Coefficient de ruissellement | 0,44 | | |
| Pente% | 0,10 | | |
| Coefficient d'apport (Ca) | 0,40 | | |
| Surface active (ha) | 831,99 | | |
| Système d'assainissement | Séparative | | |

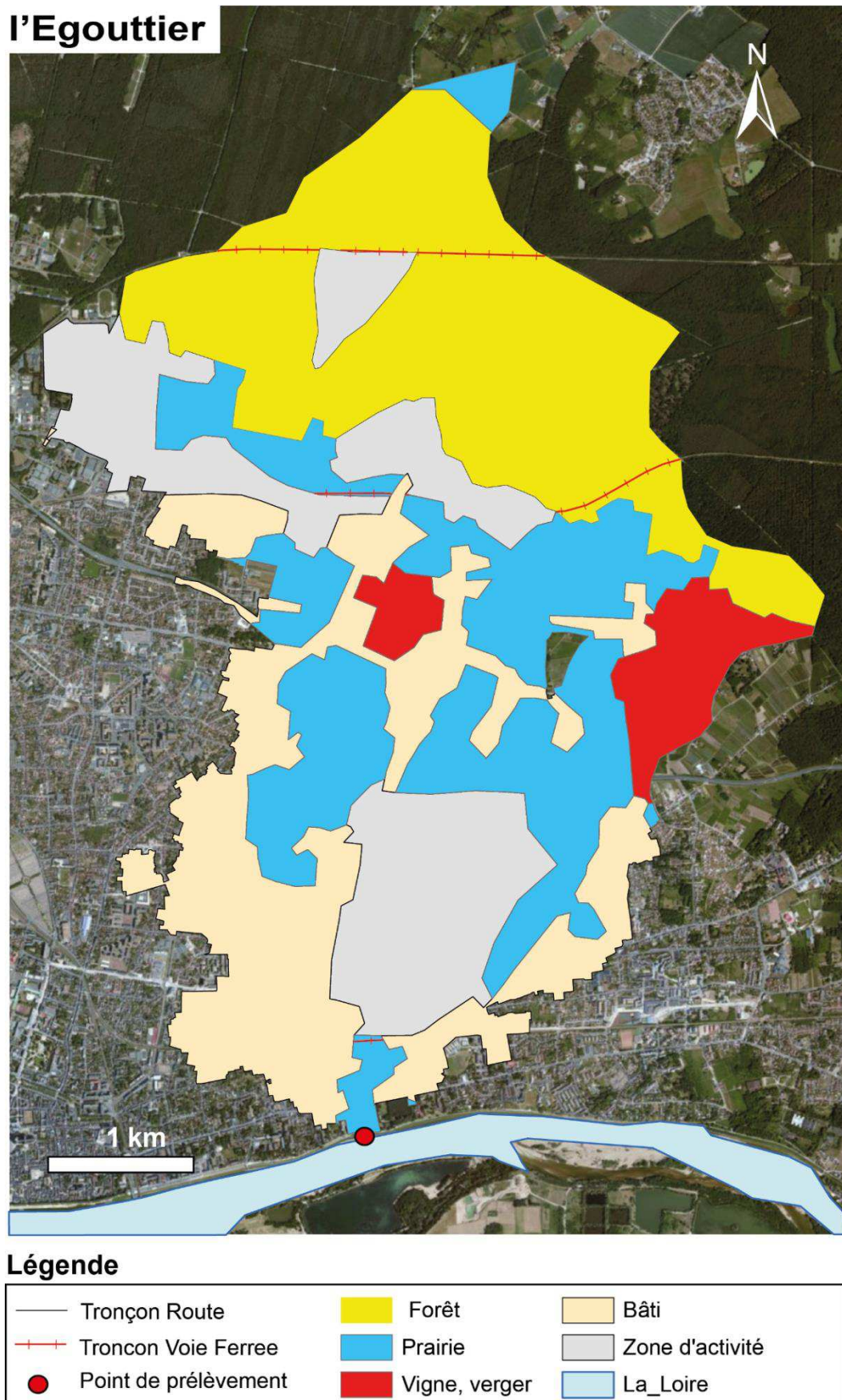


Figure 2-4: Carte d'occupation des sols du bassin versant de l'Egouttier (via Arcview)



Figure 2-5: A : Photo du regard du réseau EP en aval du bassin versant de l'Egouttier par temps sec (12/12/2016). B : par temps de pluie (01/03/2017). C et D : Photos du regard du réseau EP en aval du bassin versant de l'Egouttier où les prélèvements ont été effectués. E : Raccordement d'une évacuation d'EU au réseau d'EP.

2.1.2 Bassin versant d'Ormes

Ormes est un réseau d'eaux pluviales issu de trois sous-bassins urbains (Saran, Ingré et Ormes). Il se situe à l'Ouest de l'agglomération orléanaise dans une zone à occupation principalement résidentielle : les surfaces bâties occupent 60% des zones imperméables (\cong 600 ha). Ormes est équipé pour 90% d'un réseau séparatif avec une surface totale de 2256.92 ha imperméabilisée à 57 %. Environ 80% de la surface perméable contient des prairies (\cong 1070 ha) (Figure 2.6). Son coefficient de ruissellement est de 0,42 et sa surface active est d'environ 902,77 ha. Sa pente moyenne est de 0,18 (Tableau 2.2).

Le point de prélèvement des RUTP se situe dans le regard à environ 1000 m en amont du point de rejet dans la Loire (Figure 2.7B).

Tableau 2-2: récapitulatif des caractéristiques principales du bassin versant d'Ormes.

| Localisation | Ormes | | |
|------------------------------|-------------------|----------|-------|
| | Au nord d'Orléans | | |
| Occupation du sol | Zone d'activité | Bâtiment | Route |
| Surface (ha) | 330,12 | 584,94 | 23,49 |
| Surface totale (ha) | 2256,92 | | |
| Surface imperméable (ha) | 938,55 | | |
| Coefficient de ruissellement | 0,42 | | |
| Pente% | 0,18 | | |
| Coefficient d'apport (Ca) | 0,40 | | |
| Surface active (ha) | 902,77 | | |
| Système d'assainissement | Séparative | | |

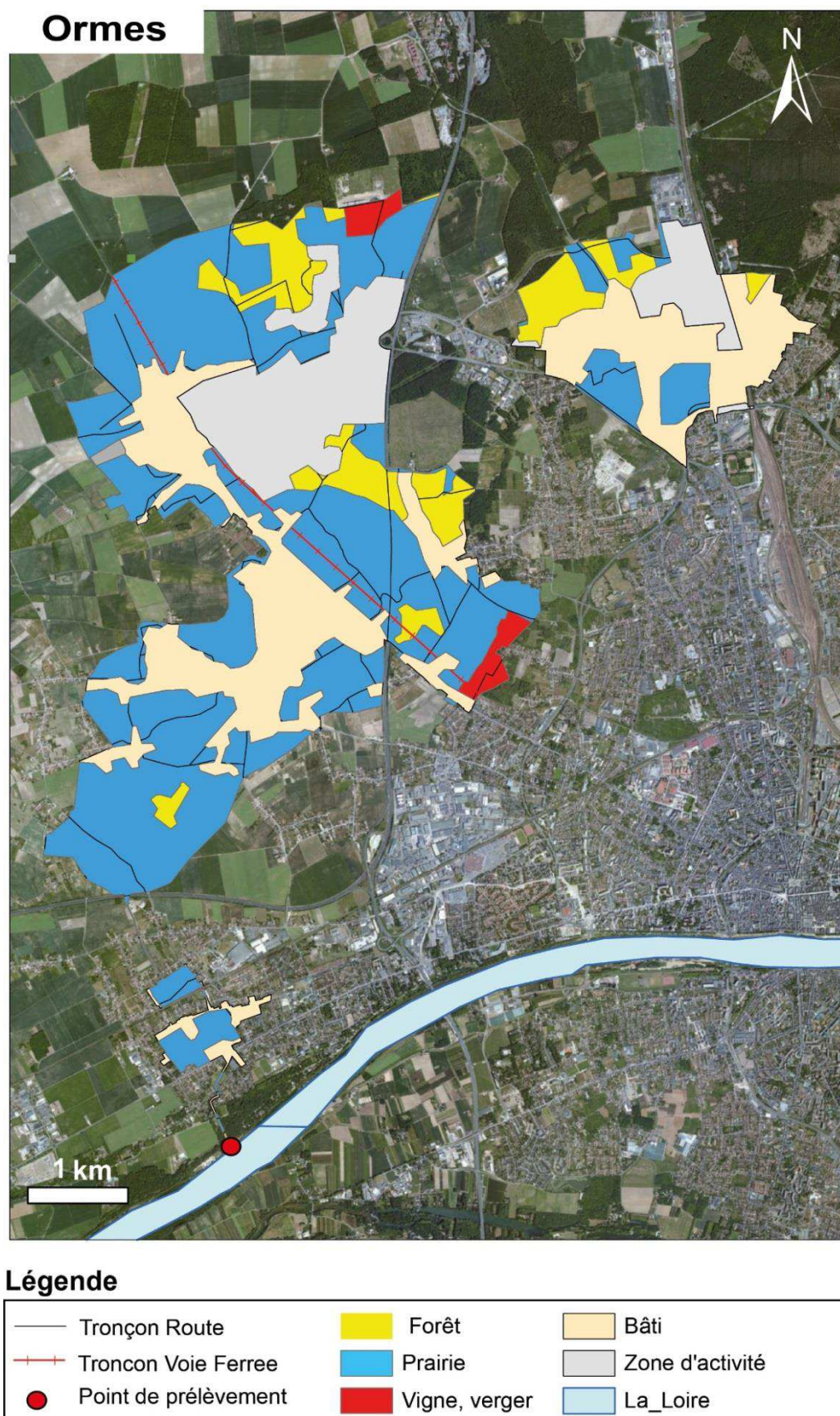


Figure 2-6: Carte d'occupation des sols du bassin versant d'Ormes (via Arcview)



Figure 2-7: A : Photo du point de rejet du réseau d'EP à l'aval du bassin versant (17 /04/ 2015). B : Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant d'Ormes où les prélèvements ont été effectués. C : Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant d'Ormes par temps sec (13/05/2016). D : Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant d'Ormes par temps de pluie (23/05/2016).

2.1.3 Bassin versant de la Corne,

Avec 463,05 ha de surface totale imperméabilisée à environ 50 % (234,40 ha), le site de la Corne est un ruisseau souterrain dans lequel coule les ruissellements qui sont situés à l'Est de l'agglomération orléanaise dans une zone à occupation des sols principalement résidentielle (Figure 2.8). Environ 80% de sa surface est imperméabilisée, soit près de 200 ha, et d'occupation bâties. Environ 40% (\cong 100 ha) de la surface perméable de la corne est occupée par d'anciennes vignes et vergers. La surface active du bassin versant a été estimée à 208,37 ha et sa pente moyenne à 0,08 (Tableau 2.3). Le bassin versant de la Corne est équipé d'un réseau séparatif pluvial dont les exutoires (deux collecteurs de 1,0 m de diamètre) se déversent directement dans la Loire.

Le point de prélèvement des RUTP se situe dans le regard à environ 50 m en amont du point de rejet dans la Loire Figure 2.9C.

Tableau 2-3: Récapitulatif des caractéristiques principales du bassin versant de la Corne.

| Localisation | La Corne | | |
|------------------------------|-------------------|----------|-------|
| | Au nord d'Orléans | | |
| Occupation du sol | Zone d'activité | Bâtiment | Route |
| Surface (ha) | 28,24 | 199,34 | 6,82 |
| Surface totale (ha) | 463,05 | | |
| Surface imperméable (ha) | 234,40 | | |
| Coefficient de ruissellement | 0,51 | | |
| Pente% | 0,08 | | |
| Coefficient d'apport (Ca) | 0,45 | | |
| Surface active (ha) | 208,37 | | |
| Système d'assainissement | Séparative | | |

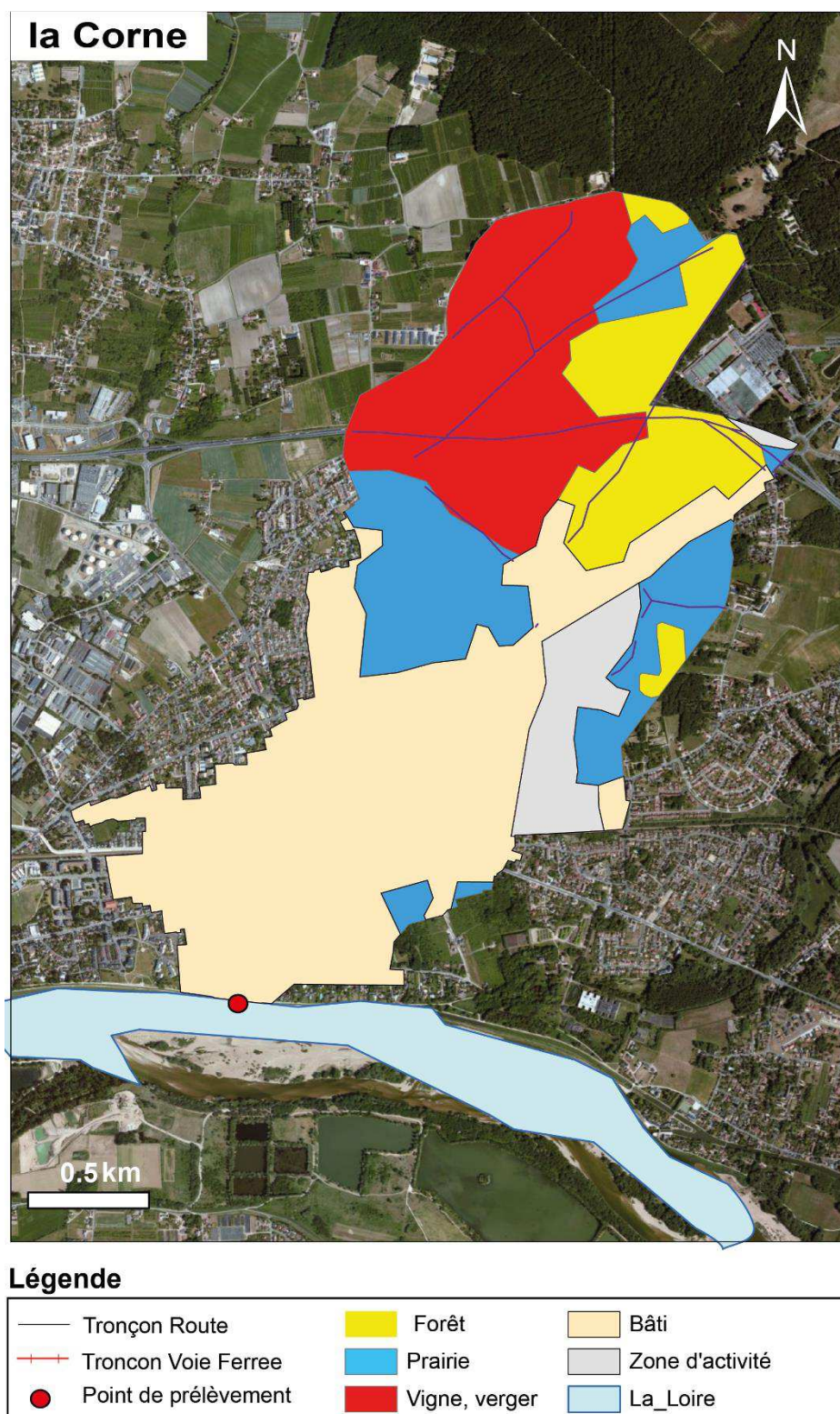


Figure 2-8: Carte d'occupation des sols du bassin versant de la Corne (via Arcview)



Figure 2-9: A : Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant de la Corne par temps de pluie (07/03/2017). B : Photo du regard du réseau EP à l'aval du bassin versant de la Corne par temps sec (12/12/2016). C : Photo du regard du réseau EP en aval du bassin versant de la Corne où les prélèvements ont été effectués. D : Exutoire des eaux de ruissellement du bassin versant de la Corne. E : Mesure de la vitesse des RUTP.

2.2 Prélèvement des eaux et mesures in situ

La campagne de mesures et de prélèvements s'est déroulée sur 26 mois (avril 2015-juin 2017), ce qui a permis d'analyser les rejets du système d'assainissement d'eaux pluviales au cours de différents épisodes pluvieux d'intensité variable et par temps sec.

Les paramètres analysés *in situ* pour chaque prélèvement ont été d'ordre physico-chimique. La conductivité et le pH ont été mesurés avec une sonde Multi 3430 Multiparameter de terrain. Un spectrophotomètre Smart3 Lamotte a été utilisé pour mesurer la turbidité. Tous les matériels utilisés dans la chaîne analytique (unité de filtration, bouteilles, etc.) sont préalablement lavés à l'acide nitrique HNO₃ à 10% et rincés avec de l'eau ultra pure (Milli-Q, Millipore). Les échantillons d'eau ont été prélevés près des exutoires (points rouge sur les Figures 2.4, 2.6 et 2.8) à l'aide de bouteilles en plastique préalablement rincées 3 fois avec l'eau prélevées. Ils ont été ensuite conservés à 4°C et transportés ainsi jusqu'au laboratoire.

2.3 Analyse des MES

Les protocoles de quantification des MES suivent la norme AFNOR NF T90-105 mars 1972 (Figure 2.10). Les prélèvements d'eau ont été filtrés sous vide ou sous pression (de 1 à 2 bars) sur une membrane filtrante (*Magna Nylon, GE Infrastructure Water & Process Technologies*) à 0,45µm puis séchés à 105°C jusqu'à masse constante (Figure 2.11A,E) pour déterminer la quantité de matières en suspension (Rodier et al., 2009) (Défarge and Lepiller, 2015).

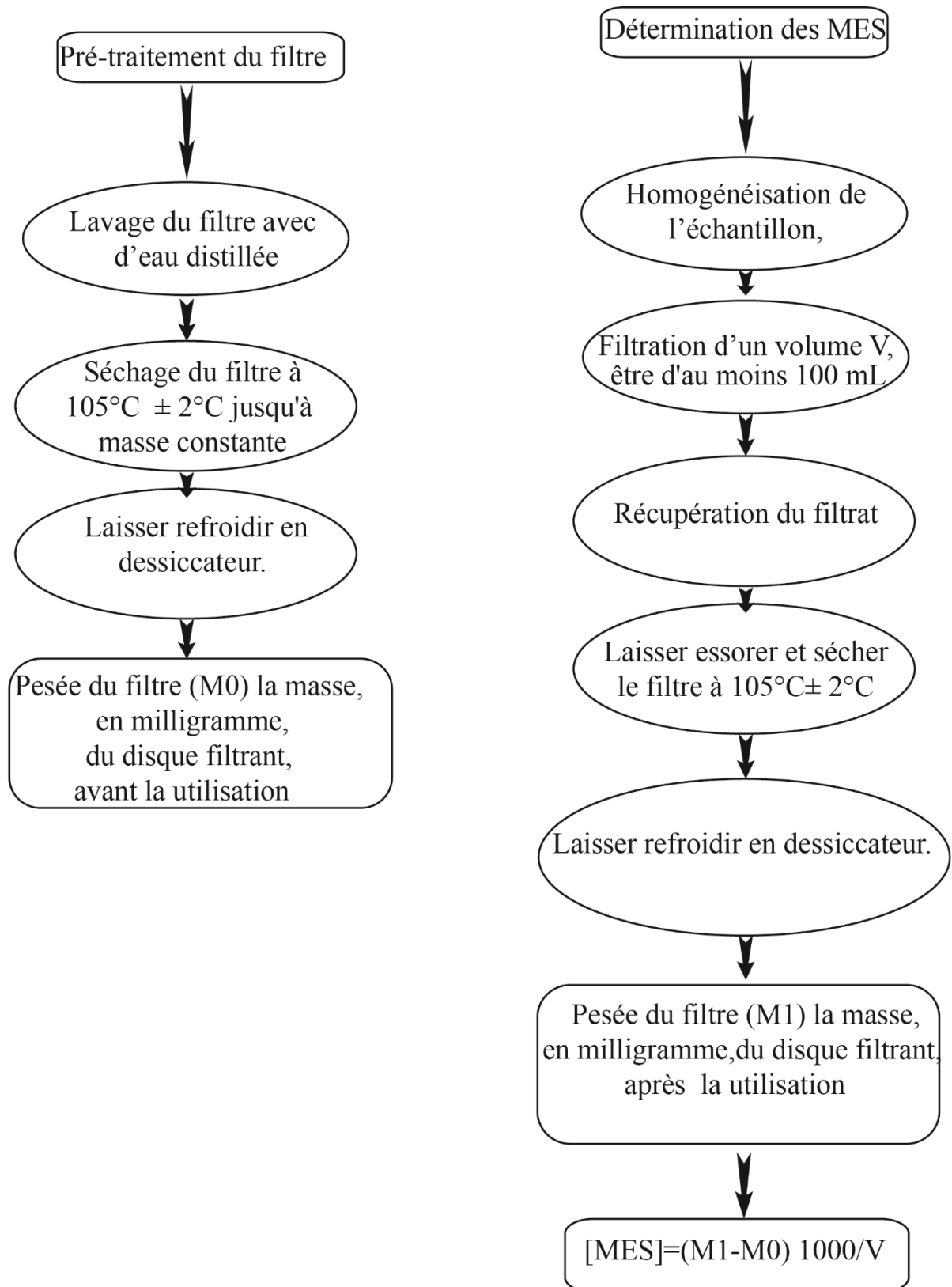


Figure 2-10: Protocole d'analyse des MES d'après la norme AFNOR NF T90-105 (mars 1972).

2.4 Analyse du carbone organique dissous

Le COD a été mesuré sur les échantillons d'eau filtrée (0,45 μ m) par un analyseur de carbone total de type (TOC-L, Shimadzu) (Figure 2.11D).

2.5 Analyses des cations et anions majeurs

Les analyses des principaux cations (Na^+ , Mg^+ , K^+ , Ca^{2+}) et anions (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) ont été réalisées au laboratoire CETRAHE de l'Ecole Polytech Orléans par chromatographie ionique (Dionex ICS 900 et 1100) sur les échantillons d'eau filtrée (0,45 μ m).

2.6 Analyse de la DCO

La détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (DCO) a été effectuée au laboratoire CETRAHE de l'Ecole Polytech Orléans par la méthode à petite échelle en tube fermé (Figure 2.11 B), selon la norme NF EN ISO 15705 (novembre 2002). Le principe repose sur l'oxydation de l'échantillon par le dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique, de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure (II) (Rodier et al., 2009)

D'après ces auteurs, la méthode est considérée comme satisfaisante (précision 6%) pour les échantillons possédant une DCO supérieure à 50 mg.L⁻¹ et une teneur en Cl^- inférieure à 1.5 mg.L⁻¹. Elle serait moins adaptée aux eaux ayant une DCO < 30 mg/L (cas de la plupart des eaux naturelles). La méthode est applicable aux échantillons d'eau non filtrées après deux heures de décantation en utilisant le test en tube WTW C3/25 et C4/25 (Figure 2.11B).



Figure 2-11: A : étuve B : bloc chauffant WTW CR 1100 et Photomètre pour microméthode WTW Photolab S6 C : BOVELP Scientifica. D : E D.TOC VCSN Shimadzu E : équipement de filtration sous vide.

2.7 Analyse de la DBO₅ et DBO₂₈

Le suivi de la consommation d'oxygène dissous pendant une période allant généralement de (5-7 à 21-28) jours, permet d'avoir deux phases. La première phase, atteinte au bout de quelque jours, correspond à la fin de la dégradation des composés carbonés dissous, tandis que la dégradation des composés azotés (nitrification) est atteinte au bout d'une vingtaine de jours. La présence de population importantes de bactéries nitrifiantes peut parfois masquer la première phase. Les réglementations concernant la qualité des eaux et les performances épuratoires des stations d'épuration ne prennent en compte, pour des raisons pratiques, que la biodégradation carbonée au bout de (DBO₅) à (DBO₇). La BDO obtenue au terme de la biodégradation des composés azotés (DBO₂₁, DBO₂₈.) est aussi appelée DBO ultime.

Les demandes biochimiques en oxygène ont été obtenues après 5 jours (DBO₅) et 28 jours (DBO₂₈) d'incubation à 20 ± 0,5 ° C dans l'obscurité (Rodier et al., 2009). La DBO₅ est réalisée par le laboratoire de l'école Polytech Orléans par la méthode de respirométrie sur les échantillons d'eau bruts, en utilisant les dispositifs de DBO VELP Scientifica (Figure 2.11C). Cette méthode a un avantage par rapport à celle de la norme AFONOR (NF, T90-103) qui ne peut être appliquée qu'aux échantillons des eaux usées ou à l'inverse aux échantillons d'eaux naturelles présentant une DBO < 6 mg/L (méthode pour les échantillons non dilués). Leur précision est de toute façon de l'ordre de 5 à 10 % et jusqu'à 20% (Défarge and Lepiller, 2015).

2.8 Calcul des flux de polluants

Les RUTP sont caractérisés par un flux de polluant de RUTP (FRUTP en g.ha actif⁻¹) à l'exutoire. Les flux ont été estimés à partir de la concentration totale par polluant, la hauteur d'eau précipitée au cours de l'événement pluvieux et la surface active du bassin versant :

$$FRUTP = \left(\frac{M_{EM}}{S_a} \right) \dots\dots\dots (Eq. 2.1)$$

avec

$$M_{EM} = CME \times H \times S_a \times 10 \dots\dots\dots (Eq. 2.2)$$

et CME la concentration totale moyenne événementielle (mg.L⁻¹) du polluant considéré, H la hauteur précipitée lors de l'événement pluvieux (mm) et S_a la surface active du bassin versant (ha).

2.9 Analyse des métaux

L'étude à l'état de trace des substances prioritaires dans les RUTP a conduit à utiliser des méthodes analytiques adaptées et permettant d'acquérir des niveaux de concentrations dans les eaux faibles ($\mu\text{g.L}^{-1}$ et ng.L^{-1}). L'analyse des ETM dans les fractions dissoutes et particulaires a été effectuée par ICP-MS (HR-ICP-MS (Thermo X7 series II) selon la norme NF EN ISO 17294-1/2 (ISO 2004) au sein du laboratoire IRAMAT du Campus CNRS d'Orléans.

Les analyses d'ETM ont été réalisées sur 50 mL de chaque échantillon filtré à $0,45 \mu\text{m}$ (conditionné avec une goutte d'acide nitrique concentré suprapur). Pour la fraction solide, la moitié du filtre a été traitée par un mélange acide (2 ml d'acide nitrique à 65% et 1 ml d'acide chlorhydrique à 37%) et minéralisée à l'aide d'un four à micro-ondes (Multiwave ECO Anton Paar.). La température a été élevée à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ en 5 minutes, puis maintenue constante pendant 5 minutes (la puissance maximale était de 1000 W). Les échantillons digérés ont été ajustés à 10 ml avec de l'eau désionisée et ils ont été filtrés par une membrane HAWP Millipore $0,45 \mu\text{m}$ (Sandroni et al., 2003) (Figure 2.12).

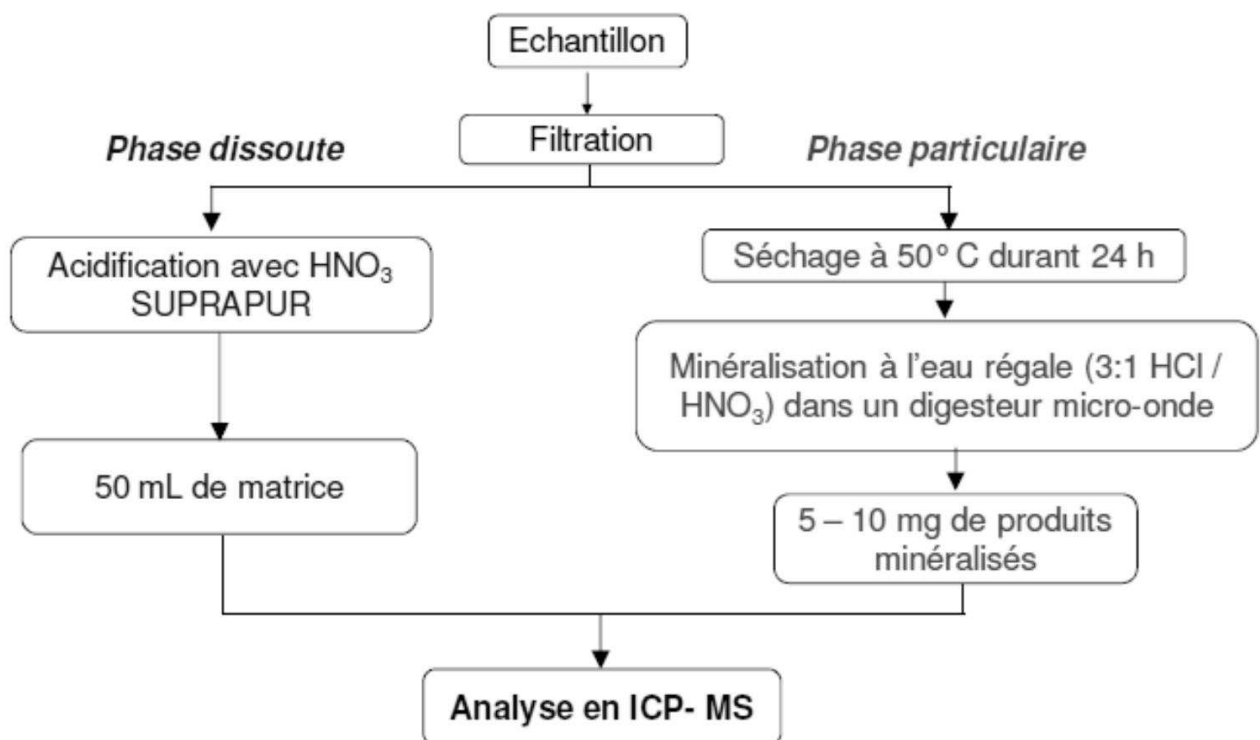


Figure 2-12: Protocole d'analyse des métaux dans les phases dissoutes et particulaire.

2.9.1 Calcul de la concentration totale des polluants

Pour chaque polluant deux concentrations moyennes sont obtenues :

- la concentration en phase dissoute CME_d en µg.L⁻¹ pour les ETM.
- la concentration massique CME_p massique en µg.g⁻¹ pour les ETM de la fraction particulaire.

La concentration totale CME est alors déduite en effectuant la somme des concentrations des phases dissoute et particulaire équation (2.3) :

$$CME_T = CME_D + CME_P \dots\dots\dots (Eq. 2.3)$$

2.10 Références

Défarage, C., Lepiller, M., 2015. Polycopié QUALITE DES EAUX, GEOBIOLOGIE – partie Analyse de la qualité des eaux.

Grosbois, C., Negrel, P., Fouillac, C., Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chem. Geol.* 170, 179–201.

Grosbois, C., Négrel, P., Grimaud, D., Fouillac, C., 2001. An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the Loire river basin: natural and anthropogenic inputs. *Aquat. Geochem.* 7, 81–105.

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., Brunet, R., 2009. L'analyse de l'eau-9ème édition-Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod.

Sandroni, V., Smith, C.M.M., Donovan, A., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta* 60, 715–723. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00131-0)

CHAPITRE 3

*Ce chapitre est presente sous forme d'article .Il sera l'objet
d'une soumission future*

3. Characteristics of urban runoff and its impact on hydrosystems. Example of a medium city (Orléans, France)

3.1 Résumé du chapitre3

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'Agglomération d'Orléans (région Centre-Val de Loire, France) afin d'évaluer et quantifier les paramètres globaux, physico-chimiques, chimiques et biologiques de la qualité de l'eau de ruissellement urbain dans l'agglomération Orléanaise. Les données présentées dans ce chapitre constituent une des premières études menées dans l'agglomération d'Orléans pour mesurer les concentrations d'une variété importante de micropolluants présents dans le ruissellement urbain et les paramètres globaux de la chimie de l'eau associés.

Les paramètres : concentration de MES, pH, conductivité électrique, quantité d'oxygène dissous, concentration en cations et anions majeurs, COD, NT, NTK, DCO, DBO₅, DBO ultime (DBOU à 28 jours), ont été déterminés dans les eaux de ruissellements sur une période de deux ans. Les concentrations dissoutes et particulaire en ETM (Cu et Zn) ont également été déterminées. L'eau de ruissellement a été échantillonnée pour deux scénarios hydrologiques différents (par temps de pluie et par temps sec), sur trois bassins versants urbains qui couvrent une superficie totale de 463 à 2 257 ha, avec une différence de densité de population qui contraste l'occupation des sols, dans le but de déterminer l'impact environnemental des RUTP sur l'hydrosystème de la Loire. Ces trois bassins versants (la Corne, l'Egouttier et Ormes) sont ceux qui contribuent le plus en termes de flux hydrique pour le ruissellement en Loire.

Au total, 8 prélèvements d'eau ont été effectués pendant des événements pluvieux et 10 campagnes ont été également effectuées par temps sec, d'avril 2015 à avril 2017, sur les trois bassins versants étudiés juste avant la confluence avec la Loire. Les sols des bassins 2 (l'Egouttier) et 3 (Ormes) sont principalement occupés (57%) par des surfaces imperméables (industrielles, résidentielles, routières) alors que celles-ci occupent environ 50% de la surface du bassin 1 (la Corne). Pour les surfaces perméables, 80% du bassin 3 est représenté par des prairies, 50% du bassin 2 par de la forêt et 40% du bassin 1 par d'anciennes terres viticoles.

Les résultats indiquent que la qualité des RUTP est fortement affectée par l'occupation des sols et les variables hydrologiques, telles que l'intensité et la durée de la pluie. Pour tous les sites, la conductivité, la DCO, la DBO₅, la DBO₂₈, le COD et le NT étaient généralement plus élevés par temps sec que par temps de pluie indiquant un effet de dilution par les précipitations.

Nous avons également constaté que les valeurs de ces paramètres pour le bassin 3 étaient toujours supérieures à celles des bassins 1 et 2, ce qui suggère un mélange des eaux pluviales avec des eaux usées. La quantité importante de surfaces bâties qui occupent 60% de la surface du bassin

versant 3 (600 ha) est sans doute à l'origine des importantes arrivées d'eaux usées. Cette hypothèse est cohérente avec les valeurs plus élevées de la conductivité mesurée dans le bassin 3 (médian 1465 $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ en médian).

Les valeurs de la DBO_5 et de la DBO_{28} , du COD et du NT sont généralement plus élevées par temps de pluie pour le bassin 2 en raison d'une importante activité industrielle (40 % de la zone imperméable).

Le rapport DCO / DBO_5 qui a été évalué dans cette étude est beaucoup plus élevé que ceux rapportés pour les effluents traités par les STEP.

Les concentrations en cations et anions majeurs suivent la même tendance que celle des paramètres cités précédemment. Elles sont plus élevées par temps sec que par temps de pluie en raison d'un effet de dilution pendant le temps de pluie. Elles peuvent être divisées en 3 catégories selon leur comportement : (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+}), (NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+) et (SO_4^{2-} , NO_3^-). La première catégorie présente des concentrations plus élevées par temps sec dans le bassin 2 que dans les deux autres bassins. Ce comportement pourrait s'expliquer par des fuites des eaux usées dans un réseau situé près du point d'échantillonnage pendant la période d'échantillonnage en juillet 2017. Pour la deuxième catégorie, leurs concentrations sont plus élevées dans le bassin 3 par temps sec. Ceci peut également être dû aux eaux usées domestiques qui sont généralement une source importante de NH_4^+ . Les concentrations de la troisième catégorie sont plus élevées dans le bassin 1 que dans les autres sites à cause de la présence d'une zone agricole, de vignes et de vergers en amont de ce bassin.

Les concentrations dissoutes de Cu et Zn obtenues dans les 3 bassins ont permis de comparer les différentes occupations des sols et démontrent l'impact des activités anthropiques (activités industrielles, parkings et de fuites sur les réseaux d'eaux usées) sur les eaux de ruissellement. On observe une augmentation des concentrations de Cu et Zn (dissous) dans le bassin 2 par rapport aux autres bassins en raison de la présence d'une zone d'activité industrielle importante (40% de la zone imperméable).

3.2 Abstract

An investigation of urban pollutants was carried out in Orléans agglomeration (France) a medium city in France, for assessing and quantifying global water quality parameters. Total Suspended Solids (TSS), pH, conductivity, Dissolved Oxygen (DO), major dissolved ions, Dissolved Organic Carbon (DOC), Total Nitrogen (TN), Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen Demand (at 5 days, BOD_5 , and at 28 days, BOD_{28} or UBOD for Ultimate BOD), Nitrogenous Biological Oxygen Demand (NBOD) were determined. Additionally, trace elements (TE) dissolved and particulate concentrations (Cu and Zn) were determined. Runoff water was sampled for two

hydrologic scenarios (dry weather flow, DWF, and wet weather flow, WWF) on three urban sub-basins covering land areas ranging in size from 463 to 2257 ha at their outlets in order to determine the environmental impact of urban runoff on the Loire river hydrosystem. These three urban sub-basins have different population densities contrasted land use.

A total of 8 rain events were sampled at outlets of the 3 sub-basins just before the confluence with the Loire River between April 2015 - April 2017 and 10 campaigns were also conducted during DWF. Land use classification provided information for each sub-basin: sub-basins 2 (l'Egouttier) and 3 (Ormes) are predominantly (57%) occupied with impermeable surfaces (industrial, residential, road) while it is around 50% for sub-basin 1 (La Corne). For permeable surfaces, 80% of sub-basin 3 is represented by grasslands, 50% of forest in sub-basin 2 and 40% of former vineyard in sub-basin 1.

Hydro-geochemical results indicated that the water quality of urban runoff is strongly affected by the land use and hydrological variables such rainfall intensity and duration. For all sites, conductivity, COD, BOD₅ and BOD₂₈, NBOD, DOC, and TN were generally found higher for DWF than for WWF. We also found that the values of these parameters for sub-basin 3 were always higher than those of sub-basin 1 and 2 suggesting that this increase is due to mixing with wastewater. Major cations and anions were divided into 3 categories according to their behavior (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+}), (NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+) and (SO_4^{2-} , NO_3^-). Dissolved concentrations of Cu, Zn obtained in the 3 sub-basins allowed comparison between different land uses and demonstrate the impact of anthropogenic activities (industrial activities, parking lots and leakage from sewer pipes) on surface runoff. The global pattern showed an increase of Cu and Zn concentrations (dissolved) in sub-basin 2 in contrast to other sub-basins due to presence of significant industrial activity area (40% of the impervious area).

Data obtained during this survey constitute one of the first studies conducted in the city of Orléans to report concentrations for a variety of pollutants in urban runoff using grab sampling.

Keywords: rain water; urban runoff; water quality; trace elements; environment impact assessment.

3.3 Introduction

Growing urbanization since the past century has generated a large portion of environmental risks to water bodies and degradation of surface water quality (Chambers et al., 2016). In urbanized areas, different types of pollutants are deposited on impervious surfaces such as street dust, animal faecal waste, vegetal detritus or traffic pollutants and the accumulation of atmospheric deposition (Gasperi et al., 2005). During rain fall events, runoff conveys these pollutants and, as a consequence, water runoff from urban environments is considered to be a significant source of pollution that

impacts the quality of receiving natural waters (Leutnant et al., 2016). Urban runoff usually carries nutrients, suspended particulate matter, toxic contaminants such as PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), organic micro-pollutants such as soaps, medicine residues and trace elements (Gromaire-Mertz et al., 1999; Gasperi et al., 2008). Numerous studies have highlighted the importance of different pollutant loads conveyed by separated and combined urban drainage networks and their adverse impacts on receiving natural hydrosystems: 1) in megacities or large cities with a total population in excess of ten millions people such as London, Hong-Kong or Paris (Gromaire, 1998; Kafi-Benyahia, 2006; Wang et al., 1998); 2) in medium-size French cities such as Lyon (Becouze-Lareure, 2010; Dembélé, 2010), Nantes (Lamprea, 2009) and Grenoble (Dutordoir, 2014).

In urban areas, TE are primarily generated by motor traffic related sources such as brake wear, tyre wear and vehicle exhaust (Cd, Pb, Ni, Zn). Additional sources can also be considered such as industries (companies, hospitals and factories) for Ag, Al, B, Ba, Ca, Fe etc.. and internal sources (building materials, roof corrosion, gutter corrosion, car wash, domestic waters, fuels, ...) for Na, P, Sb, Si, Sr, Sn, V ... (Brown and Peake, 2006; Gasperi et al., 2009; Zgheib, 2009; Douglas and James, 2015).

Under the European water regulations to combat surface water pollution by means of a control policy was set forth in the European Water Framework Directive 2000/60/EC, which established the first list of 33 substances in the field of water policy. Among these priority substances, certain have been identified as “priority hazardous substances”, whose emissions, discharges and losses are targeted for phasing out or complete removal. More recently, on July 17, 2006, the European Commission adopted a Directive in order to ensure a “satisfactory chemical status for surface water”. (Gasperi et al., 2008, 2012).

In the studied Loire basin, several projects have been carried out on surface water geochemistry (Grosbois et al., 2000, 2001) and sediments (Négrel and Grosbois, 1999; Grosbois et al., 2012; Dhivert et al., 2016). However, none of them specially focused on urban areas except in the estuary at Nantes (Lamprea, 2009) and for our previous work in Orléans (Al-Juhaishi et al., 2015) although the basin encompasses large urban areas (Tours: 490 915; Clermont-Ferrand 409 446 and Orléans 275.037 inhabitants).

In this study, the survey of urban runoff was carried out in three different types of sub-basins in Orléans city. Objectives of the study were to determine and compare the physico-chemical parameters (TSS, pH, conductivity, DO, major dissolved ions, DOC, TN, COD, BOD₅, BOD₂₈ NBOD) the dissolved concentrations of TE in the urban water drainage systems during dry and wet weather periods for separated drainage systems.

3.4 Material and methods

3.4.1 Study site description

Orléans is located on the Loire River basin in the central part of France. Orléans agglomeration has a population of 275.037 inhabitants. Its territory has a surface area of 330 km² of which 72 km² of agricultural land and 91 km² of forest (Communauté d'agglomération Orléans val de Loire, 2015). The length of the Loire River throughout the city is about 20 km (Figure 3.1). Through the Orléans Loire River section four main Wastewater Treatment plants (WWTP) are discharged into the Loire River.

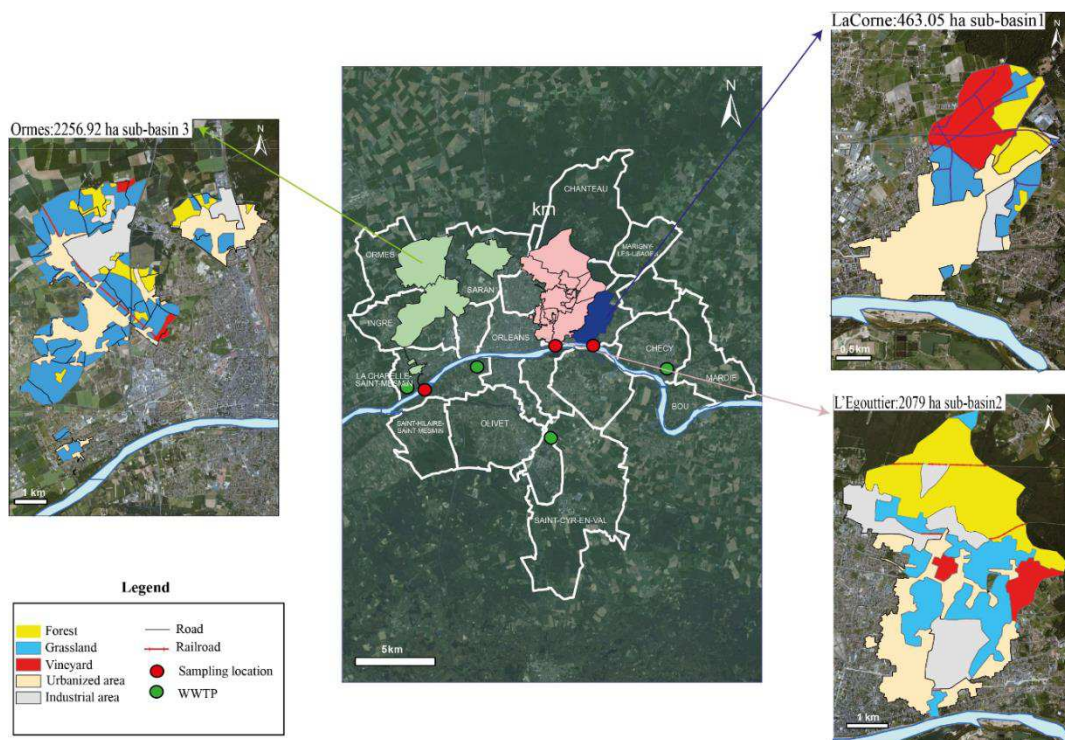


Figure 3-1: Location and principal land use characteristics of the studied urban watersheds, with the location of the sampling points.

Stormwater outfalls were investigated at the output of three major urban sub-basins of the agglomeration, on the right bank of the Loire river: the sub-basin 1, with a total surface of 463 ha, the sub-basin 2 with a total of 20 021 inhabitants and a total surface of 2080 ha, the sub-basin 3 which contain three towns named: Saran 15 573 inhabitants, Ingré 8 317 inhabitants, Ormes 3 714 inhabitants with a total surface of 2256.9 ha. Figure 3.1 shows the locations of these three major sub-basins with the location of the sampling points at the sub-basin outlets.

In this study, the land slope was calculated based on a 25×25-m grid digital elevation model (DEM) and 1:250,000 topographic maps. The Geographical Information System (GIS) was established by the ArcGIS 10.3.1 (ESRI Company, Redlands, California, USA) to facilitate the spatial

and land use analysis. The original shape files were downloaded from the French National Geographical Institute (www.ign.fr) and used to generate the land cover map of the study area. The land use study showed that the catchment of sub-basins 2 and 3 were predominantly (57%) occupied with impermeable surfaces (industrial, residential, roads), while this contribution for sub-basin 1 is a little less (50%; Table 3.1). For sub-basin 1, about 40% (\cong 100 ha) of the permeable surface was former vineyard (Figure 3.1) Most of the soils of sub-basin 2 (nearly 600 ha) were occupied by forests. Grasslands of sub-basin 3 consisted of 80% of permeable surface (nearly 1070 ha), mostly located south of the sub-basin.

The type of drainage system of sub-basins 1 and 2 are streams that directed towards covered conduit near the city center while sub-basin 3 is a storm water network for three urban sub-catchments (Saran, Ingré and Ormes).

Table 3-1: Main land use characteristics of the 3 studied sub-basins

| Land use | Sub-basin1 | | | Sub-basin2 | | | Sub-basin3 | | |
|-------------------------|------------|-------------|----------|------------|-------------|----------|------------|-------------|----------|
| | Industrial | Residential | Road | Industrial | Residential | Road | Industrial | Residential | Road |
| Area (ha) | 28.2 | 199.3 | 6.8 | 397.1 | 490.4 | 26.6 | 330.1 | 584.9 | 23.5 |
| Total surface (ha) | 463.0 | | | 2079.9 | | | 2256.9 | | |
| Impervious surface (ha) | 234.4 | | | 914.1 | | | 938.5 | | |
| Runoff coefficient | 0.5 | | | 0.4 | | | 0.4 | | |
| Mean slope% | 8.0 | | | 10.0 | | | 18.0 | | |
| Active surface (ha) | 208.4 | | | 831.9 | | | 902.8 | | |
| Drainage system | Separative | | | Separative | | | Separative | | |
| Permeable surface (ha) | Grassland | Forests | Vineyard | Grassland | Forests | Vineyard | Grassland | Forests | Vineyard |
| | 79.5 | 57.8 | 97.9 | 493.3 | 590.4 | 108.8 | 1068.1 | 201.6 | 36.2 |

Four main wastewater treatment plants (WWTP) are located in the city Orléans (Figure 3.1): The first one is situated at Chécy (25 000 equivalent inhabitants -EH), located upstream of the sub basin 1. The second (La Source) and the third (L'Ile Arrault) are significantly bigger with 90 000 and 95 000 EH, respectively and they are positioned upstream of sub basin 3 and downstream of sub basin 2. The fourth one (La Chapelle-Saint-Mesmin, 400 000 EH) is located downstream of sub basin 3 and discharges their effluent in the Loire River (Communauté d'agglomération Orléans Val de Loire, 2015).

3.4.2 Water sampling and field measurement

A device of rain water sampling (ARG100 type) with a funnel (diameter 254 mm and a rim height 340 mm) was installed at the ISTO laboratory (GPS coordinates 47.833197, 1.941443), south of the Loire river, at 15 km from Orléans centre where are situated the sampling points. This device was used to collect rain water. The sampling device has been operated since March 2015. Sampling

campaigns were carried out over a period of 24 months from April 2015 to April 2017 (Figure 3.2) according to sampler availability and access, importance and timing of rainfall events. The sampling frequency is then, not linear: 10 samples were collected during the dry period and 8 during the wet period during rain events. One liter of runoff water was sampled in plastic pre-washed bottles. The in-situ parameters (pH, conductivity and DO) were directly measured in the field using a WTW Multi 3430 multimeter device according to the specifications of (Rodier et al., 2009). To investigate the temporal variation of runoff water quality, sampling was performed with one single grab during the rain fall event for the WWF and for DWF. In addition, one liter of waters in the Loire river was sampled upstream of all the sub-basins for each campaign.

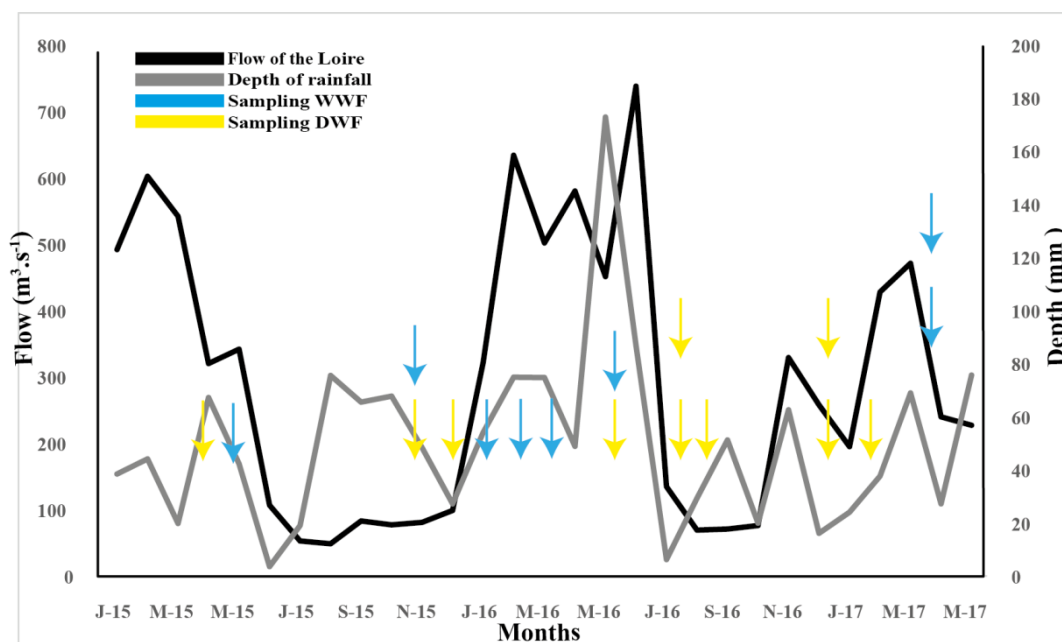


Figure 3-2: Monthly accumulated depth of rainfall at Orléans-Bricy station, mean monthly discharge of Loire River at [Orléans \[Pont Royal\]](http://www.hydro.eaufrance.fr) (<http://www.hydro.eaufrance.fr>) and date of sampling between April 2015 and April 2017 at the different sub-basins.

3.4.3 Laboratory analysis

All materials and sampling devices used in the analytical chain (filtration unit, bottles, etc.) were previously washed with nitric acid HNO₃ 10% and rinsed with ultrapure water (Milli-Q, Millipore). In the field, plastic bottles were pre-washed three times using the water of sampling using 1 liter plastic tube to collect water. All samples were stored at 4° C in the dark and analyzed within 24 hours after collection.

TE analyses for dissolved phase were performed on 0.45 µm filtered samples on 50 mL (filtration under vacuum), mixed with a drop of concentrated nitric acid prior to HR-ICP-MS analysis. For the particulate phase, half of filter was treated by an acid mixture (2mL of nitric acid 65% and 1

mL hydrochloric acid 37%) and mineralised using a microwave (Multiwave ECO Anton Paar, Graz, Austria). The temperature was raised to 180°C in 5 min, and then kept constant for 5 min (the maximum power was 1000 W). The digested samples were adjusted to 50 ml with deionized water and filtered by a PTFE Millipore membrane 0.45µm (Sandroni et al., 2003). They were then analysed by HR-ICP-MS.

The limit of quantification (LOQ) has been specified for Cu, Zn (1.5, 2) µg.L⁻¹ and relative standard deviation (RSD) 1.46%.

Total suspended matter concentrations were measured in the lab on 500 mL samples of raw water samples using 47-mm diameter cellulose nitrate membrane filters with a 0.45 µm pore-size, according to AFNOR NF T90-105 method.

Analysis of the Dissolved Organic Carbon (DOC) and Total Nitrogen (TN) concentrations was performed using a Shimadzu total organic carbon analyser (TOC-L, Shimadzu) on the 0.45 µm filtered fractions.

Major anions (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) and cations (Na⁺, Mg⁺, K⁺, Ca²⁺) were analyzed by Dionex ICS 900 and 1100 ion chromatographies on the filtered water samples.

BOD was measured on the raw samples by the manometric respirometric method, using VELP scientifica BOD devices. The COD was measured on the unfiltered samples after 2 h of decantation, following the ISO 15705:2002 sealed tube method, and using WTW C3/25 and C4/25 Cell Tests. Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) was calculated using the following relationships: TN=TKN + (NO₃⁻ +NO₂⁻) and TKN=total organic nitrogen+NH₄⁺.

3.5 Results and discussion

3.5.1 Physico-chemical Parameters

Table 3.2 summarizes the range of all the studied physico-chemical parameters during both wet and dried periods for each studied urban sub-basin and compares with values taken from literature (Gromaire, 1998; Kafi-Benyahia, 2006; Gasperi, 2006; Kafi et al., 2008). Although the samples were taken during the same rain events for all the three sub-basins, the concentration ranges appeared very different from one to another one (Table 3.2; Figure 3.3)

Table 3-2: Values of physico-chemical parameters during wet weather flow and dry weather flow (min-max, median) in the different sub-basins of Orléans compared to values reported in the literature for France cities.

| Catchments | TSS (mg.L ⁻¹) | | COD (mg.L ⁻¹) | | BOD ₅ (mg.L ⁻¹) | | BOD ₂₈ (mg.L ⁻¹) | | NBOD (mg.L ⁻¹) | | DOC (mg.L ⁻¹) | | TN (mg.L ⁻¹) | | TKN (mg.L ⁻¹) | | Conductivity (µS.cm ⁻¹) | | pH | | |
|------------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|--|-----------|---|---------|----------------------------|---------|---------------------------|--------------|--------------------------|--------------|---------------------------|--------------|-------------------------------------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | |
| A | Sub-basin1 | 7 - 75 | 2 - 44 | 111 - 278 | 56 - 534 | 1 - 14 | 0 - 48 | 6 - 155 | 21 - 95 | 4 - 150 | 13 - 55 | 2.45 - 11.68 | 4.13 - 31.06 | 0.41 - 7.77 | 2.74 - 8.22 | 0.38 - 6.20 | 2.39 - 5.53 | 95 - 776 | 612 - 2067 | 7.15 - 8.02 | 7.69 - 8.74 |
| | | 30 | 5 | 2 | 322 | 5 | 12 | 15 | 39 | 10 | 34 | 4.74 | 8.16 | 1.26 | 5.68 | 0.49 | 3.77 | 453 | 985 | 7.68 | 8.08 |
| | Sub-basin2 | 23 - 87 | 7 - 126 | 123 - 231 | 106 - 430 | 0 - 52 | 0 - 156 | 6 - 113 | 3 - 274 | 6 - 76 | 3 - 150 | 3.52 - 51.73 | 3.49 - 37.96 | 1.08 - 10.55 | 2.38 - 35.52 | 0.61 - 9.31 | 1.61 - 18.48 | 122 - 661 | 56 - 1402 | 6.51 - 8.06 | 7.86 - 8.29 |
| | | 59 | 22 | 185 | 349 | 32 | 47 | 43 | 212 | 18 | 108 | 8.88 | 23.1 | 2.325 | 15.96 | 4.77 | 13.90 | 346 | 1065 | 7.77 | 8.09 |
| | Sub-basin3 | 7 - 128 | 9 - 15 | 69 - 207 | | 20880 | 35 - 161 | 9 - 167 | 74 - 250 | 5 - 110 | 3 - 192 | 4.16 - 23.23 | 6.61 - 61.72 | 0.58 - 13.03 | 6.21 - 54.05 | 1.11 - 11.52 | 4.94 - 54.05 | 152 - 974 | 692 - 1652 | 7.30 - 8.12 | 7.55 - 8.14 |
| | | 35 | 12 | 152 | | 7 | 56 | 21 | 248 | 14 | 89 | 4.84 | 8.55 | 1.69 | 30.13 | 6.32 | 29.48 | 564 | 1465 | 7.97 | 7.81 |
| B | OPUR 2 | 174 - 403 | | 286 - 633 | | 116 - 244 | | | | | | | | | | 15 - 35 | | | | | |
| | | 279 | | 432 | | 158 | | | | | | | | | | | 25 | | | | |
| C | OPUR 1 | 121 - 519 | 1 - 206 | 190 - 639 | 231 - 462 | 81 - 262 | 115 - 212 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 221 | 147 | 331 | 370 | 139 | 117 | | | | | | | | | | | | | | |
| D | OPUR 2 | | 162 - 243 | | 332 - 535 | | 133 - 211 | | | | | | | | | | | | | 31 - 43 | |
| | | | 200 | | 394 | | 181 | | | | | | | | | | | | | 36 | |
| E | Runoff | 30 - 75 | | 43 - 113 | | 8 - 25 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 36 | | 56 | | 11 | | | | | | | | | | | | | | | |
| F | OPUR 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1060 - 1194 |
| G | La Chapelle St Mesmin | 8 | | 28 | | 4 | | | | | | | | 4.4 | | 4 | | | | | |
| | Ile Arrault basic flow | 2 | | 18 | | 3 | | | | | | | | 8 | | 7 | | | | | |
| | Ile Arrault rain water | 44 | | 227 | | 117 | | | | | | | | 47 | | 61 | | | | | |
| | La Source | 6 | | 37 | | 4 | | | | | | | | 5 | | 6 | | | | | |
| | Chécy | 4 | | 31 | | 2 | | | | | | | | 6 | | 9 | | | | | |

DWF: dry weather flow, WWF: wet weather Flow, OPUR: research program (Observatory of Urban Pollutants)

OPUR 1 is related to one catchment: Marais

OPUR 2 is related to six catchments: Marais, Sébastopol, Quais, Clichy centre, Coteaux and Clichy downstream

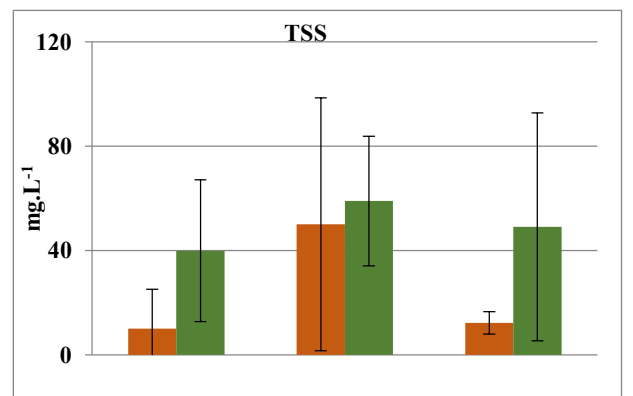
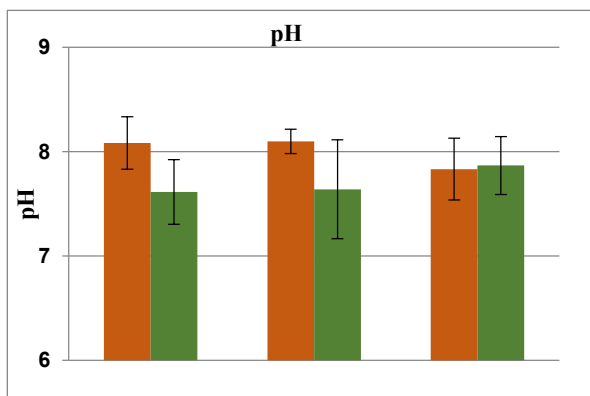
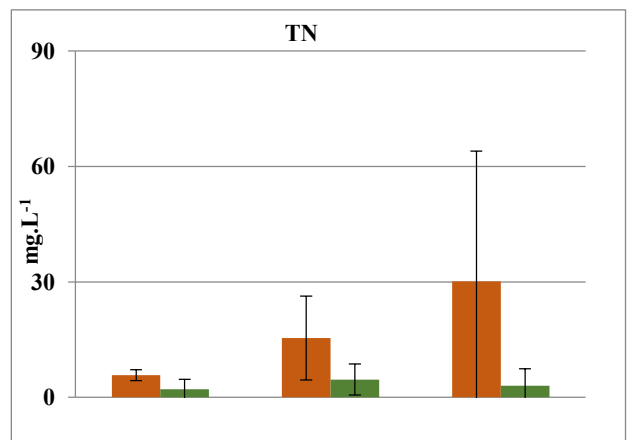
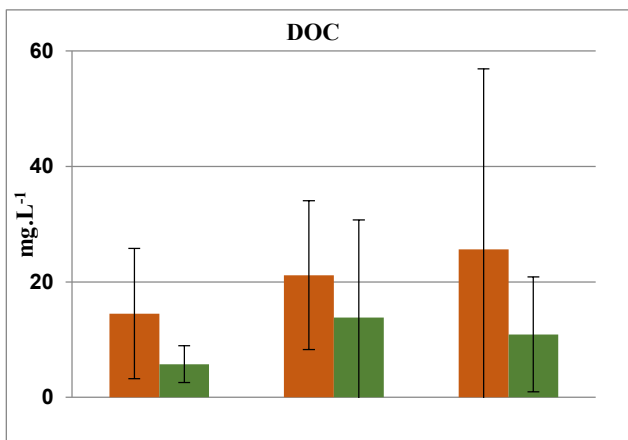
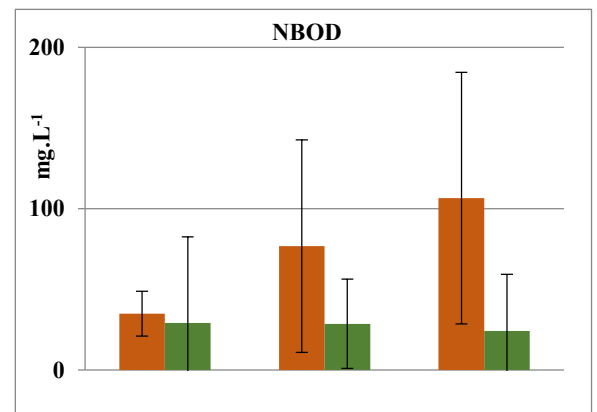
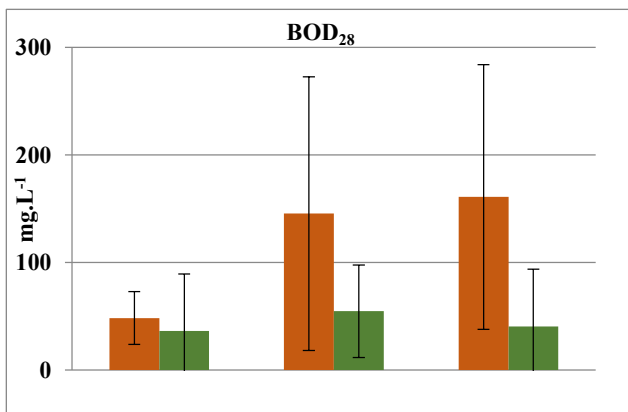
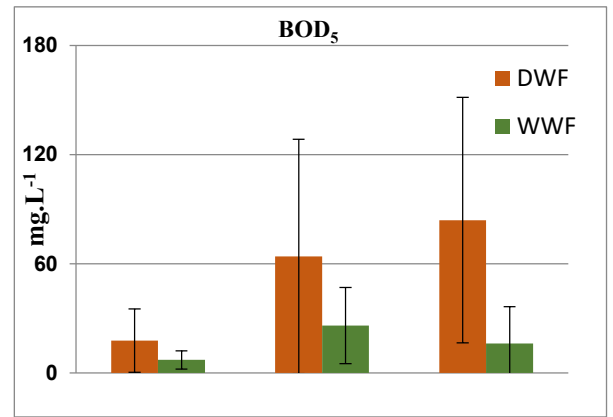
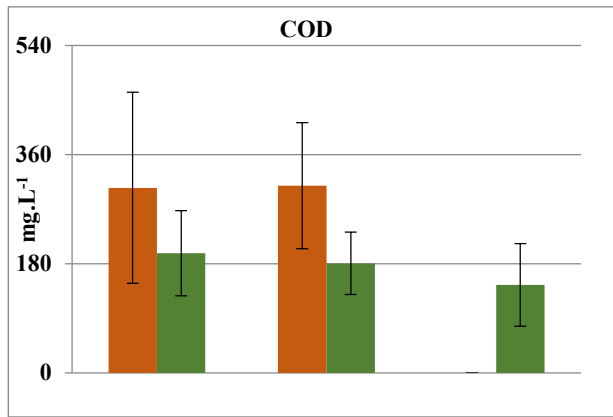
- A Our case study
- B Data obtained for WWF on the whole of the OPUR 2 area (Kafi-Benyahia, 2008)
- C Data obtained for WWF and DWF of the OPUR 1 between 1996 and 1997 (Gromaire, 1998; Gasperi et al., 2006)
- D Data obtained for DWF on the whole of the OPUR 2 area (Gasperi et al., 2006)
- E Data relating to runoff for the Marais catchment (Gromaire, 1998)
- F Data obtained for DWF on the whole of the OPUR 2 area (Kafi-Benyahia, 2006)
- G Data relating to four main wastewater treatment plants in the agglomeration Orléans (average annual)

As illustrated in Figure 3.3, all the parameters characterizing runoff waters (COD, BOD₅, BOD₂₈, NBOD, DOC, TN, TKN, conductivity and pH) were lower during WWF than those of DWF except TSS and DO. This general trend stems from dilution by runoff. Also, this could be the reason of the observed increasing values of TSS and DO during WWF (Figure 3.3).

It was also found that these parameters except TSS and pH were always higher in sub-basin 3 than those of sub-basin 1 and 2 during DWF. This can suggest mixing processes with wastewater in sub-basin 3, which is characterized by the presence of a large residential area representing 60% of the impervious area (Figure 3.1). This hypothesis is coherent with the higher values of the conductivity of sub-basin 3 (1465 $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$), which are even higher than those measured in the wastewater in six catchments at Paris (1118 $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$; Kafi-Benyahia, 2006) or in Nantes (1086 $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$; Lamprea, 2009). The higher concentration of TKN which produced significantly by waste water (Gasperi et al., 2010), NBOD which indicated the oxidation of nitrogenous NH_3 compounds (Penn et al., 2009) and DO during DWF in sub-bassin 3 confirms this assumption .

TSS values for sub-basin 2 during DWF and WWF were found higher than those of sub-basin 1 and 3 (Figure 3.3) and they can be related to the presence of a forest (ca. 600 ha) in the sub-basin 2.

Although, all wastewater treatment plants are required to measure BOD₅, the five-day period is not long enough for complete oxidation of organic matter. Moreover, well typical sources of BOD are readily biodegradable organic carbon (carbonaceous, carbonaceous biochemical oxygen demand (CBOD)) and also, ammonia (nitrogenous, NBOD) and NBOD that do not become discernable after approximately 7 days of incubation (Penn et al., 2009; Rodriguez Castillo et al., 2016). In this study, BOD₂₈ was determined in order to obtain the total biochemical degradation of organic matter by aquatic microorganisms.



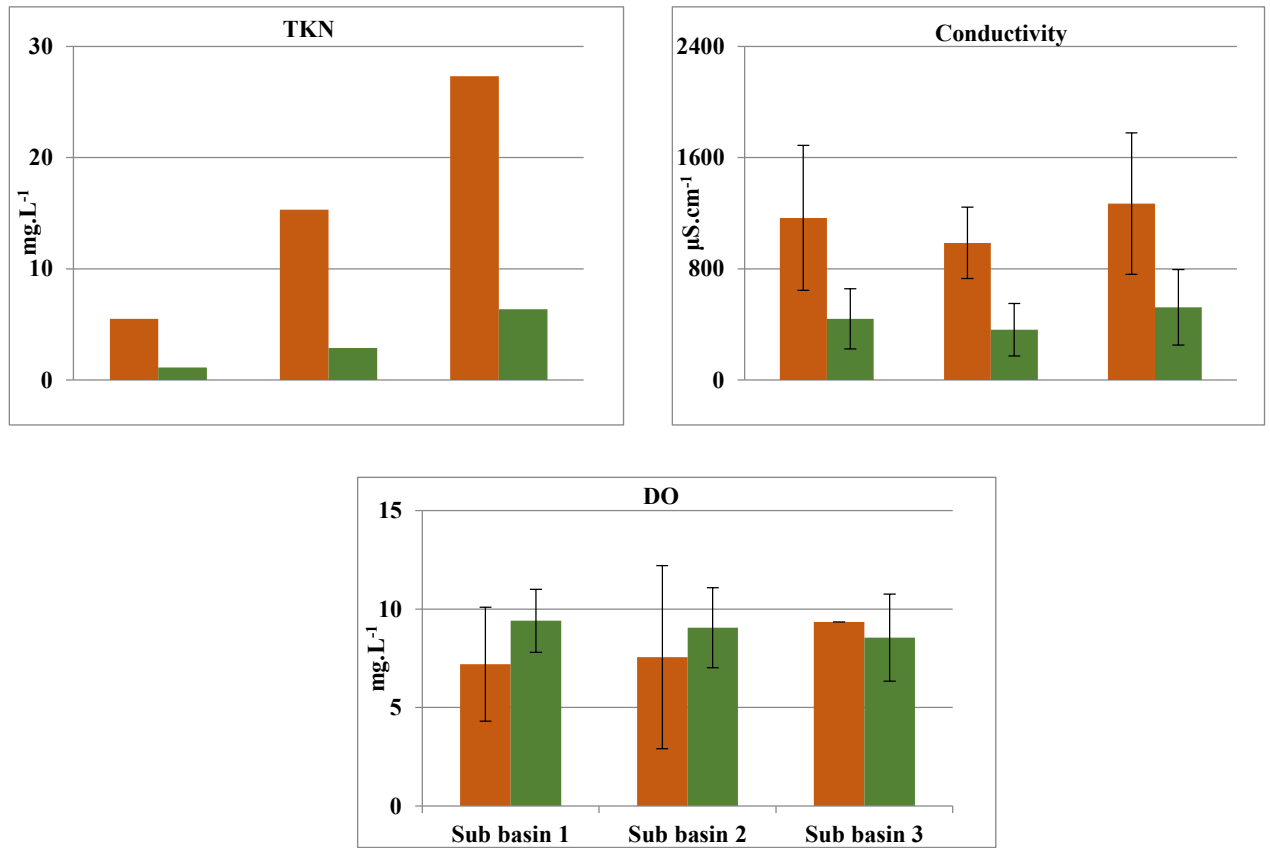


Figure.3-3: Average values and standard deviations of the physico-chemical parameters in the different outlets for both hydrologic scenarios (dry and wet weather conditions).

Values of BOD₅, BOD₂₈, NBOD, DOC, TN parameters in the sub-basin 2 during WWF were higher than those for the other two sub-basins, sub-basin 2 being characterized by a high proportion of significant industrial activity (40% of the total impervious area, nearly 400 ha), and expressway (about 27 ha). COD values had a notable pattern as they were nearly similar during WWF and during DWF that is, characterized by the generation of same total of all chemicals (organics and in-organics) but with different ratios depends on the type of sub-basin.

The COD/BOD₅ ratio, which is used to determine the difficulty of organic substances to undergo degradation (Rodier et al., 2009) was evaluated in the sub basin-1 (6.71-15.22) ranges during DWF and (7.92-15.71) ranges during WWF that such urban runoff is difficult biodegradable. For the sub basin-2 the ranges (3.03-10.91) during DWF and (2.67-6.78) during DWF means that such urban runoff is easily to moderately easily biodegradable for sub basin-3 (11.5-29.57). The COD/BOD₅ ratios for the fourth WWTP were 2.19, 2.36, 2.43 and 2.5 at La Chapelle-Saint-Mesmin, L'Ile Arrault, La Source and Chécly respectively. These values indicated the industrial effluents arriving at the station is easily biodegradable. Also it was noted the concentrations of our study were higher than those recorded for the fourth WWTP effluents which drained directly into the Loire River.

The levels of COD/BOD₅ found in this study are much higher than those reported by the WWTP effluents due to priority pollutants can enter aquatic ecosystems via effluents from surface runoff. Such investigations will allow deriving future measures to understand how pollution impacts an ecosystem. These values can be compared to some other urban runoff studies (Gromaire, 1998; Kafi-Benyahia, 2006; Gasperi, 2006; Kafi et al., 2008)., with WWF concentrations which are not related to the size of the catchment, thereby highlighting the impact of land use and human activities on runoff.

Comparisons with values of the same physico-chemical parameters available in the literature and for the four WWTP (Table 3.2) allowed to note that all the concentrations measured during this study are lower than those measured for the WWF from the Observatory of Urban Pollutants. The network OPUR 1 (observatoire des polluants urbains 1) is related to a 42 ha experimental urban catchment area located in the historical centre of Paris (Gromaire, 1998). and OPUR 2 is composed of six catchments located on the right bank of the Seine river in Paris (Kafi et al., 2008). The differences can be related to the population densities, i.e. approximately 295 inhabitants.ha⁻¹ in Paris while it is only 15 inhabitants.ha⁻¹ in the Saint-Jean-de-Braye city in Orléans agglomeration, the most densely populated city in this study.

The concentrations of major cations (Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, and NH₄⁺), anions (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻ and NO₃⁻) followed the same trend as that of the previously cited parameters (Table 3.3) due to a dilution effect during the WWF. Any waste water treatment plant outflow seems to influence the major element composition nor NH₄⁺ of runoff waters.

A comparison between the three sub-basins concentrations allows differentiating three groups of parameters. The first, which includes Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺ (Figure 3.4) exhibits higher DWF concentrations in the sub-basin 2. This behaviour could be explained by water leaks occurring in a sewer network situated near the point of sampling of this sub-basin 2 during the time of sampling in July 2017. This hypothesis was confirmed by the measurements of conductivity. It was also noted that the concentrations of NH₄⁺ and K⁺ were not affected by this leakage even if wastewaters may constitute a major source for NH₄⁺ due to its origin from mainly human sources (especially via urine and faeces) and from different activities such as washing and cooking (Wilkie et al., 1996; Kafi et al., 2008). During the WWF, concentrations of Cl⁻, Na⁺ and Ca²⁺ were higher in the sub-basin 3 due to street runoff and the influence of atmospheric deposition during DWF, which represents the main input with winter road treatment and snow removal (Stotz and Krauth, 1994).

The second group is NH₄⁺, Mg²⁺ and K⁺ (Figure 3.4) as their concentrations were found higher in sub-basin 3 during DWF. In this sub-basin 3, domestic discharges represent an important source of NH₄⁺. Moreover, this element was used as a tracer of waste waters because of uncontrolled

variations of chloride and conductivity data due to industrial activities and street de-icing (Seidl et al., 1998). In addition, dry waste waters as a source of Mg^{2+} and K^+ (Garnaud, 1999a), although very little data is available in comparison with the other sub-basins due to the low level of water which was difficult to measure during DWF. For the WWF concentrations were although approximately comparable. The third group presents comparable SO_4^{2-} and NO_3^- behaviors in each studied sub-basin (Figure 3.4). SO_4^{2-} concentrations in the sub-basin 1 are a little higher than those in the other two sub-basins. These variations can be attributed to the presence of a 100 ha of former vineyard beside the sub-basin 1 and in addition to the 200 ha of the residential area. The concentrations of NO_3^- had the same trend in the three sub-basins, this may be explained by the fact that the atmospheric humidity represents the principal NO_3^- source (Garnaud, 1999a). Nitrite concentrations were never detectable in all samples.

When compared to the latest local literature available about major dissolved cations and anions (Garnaud, 1999a); even if it is difficult to compare with this study as 0.7 μ m pore-size filters were used during 1996-1997 study period, the current WWF concentrations observed in our case study were approximately comparable to those initially measured on the Parisian catchment between 1996 and 1997 except for NO_3^- , Mg^{2+} , NH_4^+ and K^+ . The higher concentrations of Mg^{2+} , NH_4^+ and K^+ in the Parisian catchment and the lower NO_3^- concentrations may be related to analytical improvements over the 2 decades.

Table 3-3: Concentrations of major dissolved cations and anions (mg.L⁻¹) during wet weather flow and dry weather flow (min-max, median) in the different sub-basins compared to values reported in the literature.

| Catchments | Cl ⁻ (mg.L ⁻¹) | | NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹) | | SO ₄ ⁻ (mg.L ⁻¹) | | Na ⁺ (mg.L ⁻¹) | | NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹) | | Mg ⁺⁺ (mg.L ⁻¹) | | K ⁺ (mg.L ⁻¹) | | Ca ⁺⁺ (mg.L ⁻¹) | |
|--------------|---------------------------------------|----------------|--|--------------|--|----------------|---------------------------------------|----------------|--|--------------|--|-------------|--------------------------------------|---------------|--|-----------------|
| | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF |
| A Sub-basin1 | 12.37 - 88.72 | 39.79 - 282.28 | 3.19 - 6.64 | 5.32 - 13.97 | 6.67 - 41.39 | 22.91 - 191.38 | 5.93 - 56.01 | 32.13 - 162.40 | 0.00 - 9.42 | 1.60 - 31.60 | 0.10 - 7.12 | 1.46 - 5.19 | 0.56 - 6.88 | 8.48 - 16.93 | 28.57 - 123.23 | 114.88 - 286.40 |
| | 50.4 | 78.05 | 5.01 | 9.08 | 26.14 | 38.87 | 34.10 | 76.08 | 1.21 | 9.21 | 2.14 | 3.06 | 4.03 | 13.99 | 80.28 | 159.03 |
| A Sub-basin2 | 11.48 - 58.70 | 66.8 - 807.96 | 4.41 - 5.55 | 4.94 - 14.82 | 7.56 - 27.45 | 24.95 - 146.21 | 4.42 - 66.45 | 45.58 - 466.36 | 0.10 - 21.50 | 0.00 - 44.97 | 0.28 - 2.12 | 2.57 - 5.96 | 1.47 - 6.47 | 5.47 - 36.31 | 30.30 - 204.05 | 97.71 - 330.90 |
| | 35.82 | 108.57 | 5.36 | 11.10 | 12.28 | 35.46 | 20.03 | 69.47 | 3.87 | 8.06 | 0.63 | 3.63 | 4.26 | 15.81 | 44.48 | 161.82 |
| A Sub-basin3 | 14.12 - 120.16 | 128.1 - 218.06 | 2.97 - 12.74 | 5.65 - 5.65 | 1.81 - 48.46 | 5.29 - 27.19 | 8.60 - 142.46 | 81.81 - 124.92 | 0.21 - 20.07 | 9.06 - 93.24 | 0.07 - 1.55 | 4.48 - 4.78 | 1.40 - 6.28 | 47.17 - 47.17 | 23.60 - 165.55 | 88.94 - 136.62 |
| | 39.015 | 162.50 | 5.66 | 5.65 | 8.61 | 22.11 | 52.21 | 103.37 | 1.56 | 51.15 | 1.10 | 4.48 | 4.75 | 47.17 | 73.66 | 112.79 |
| B Outfall | 25.95 | | 0.43 | | 11.52 | | 31.07 | | 9.74 | | 7.02 | | 11.81 | | 69.44 | |
| C Runoff | 6.09 | | 0.55 | | 5.86 | | 14.38 | | 1.91 | | 2.02 | | 6.88 | | 25.44 | |

A Our case study

B Outfall of the combiend network on the Marais catchments between 1996 and 1997(Garnaud, 1999),(mediane)

C Runoff flow on the street of the Marais catchment(Garnaud, 1999)(mediane)

NO₂⁻(mg.L⁻¹) < 0,001 for WWF and DWF

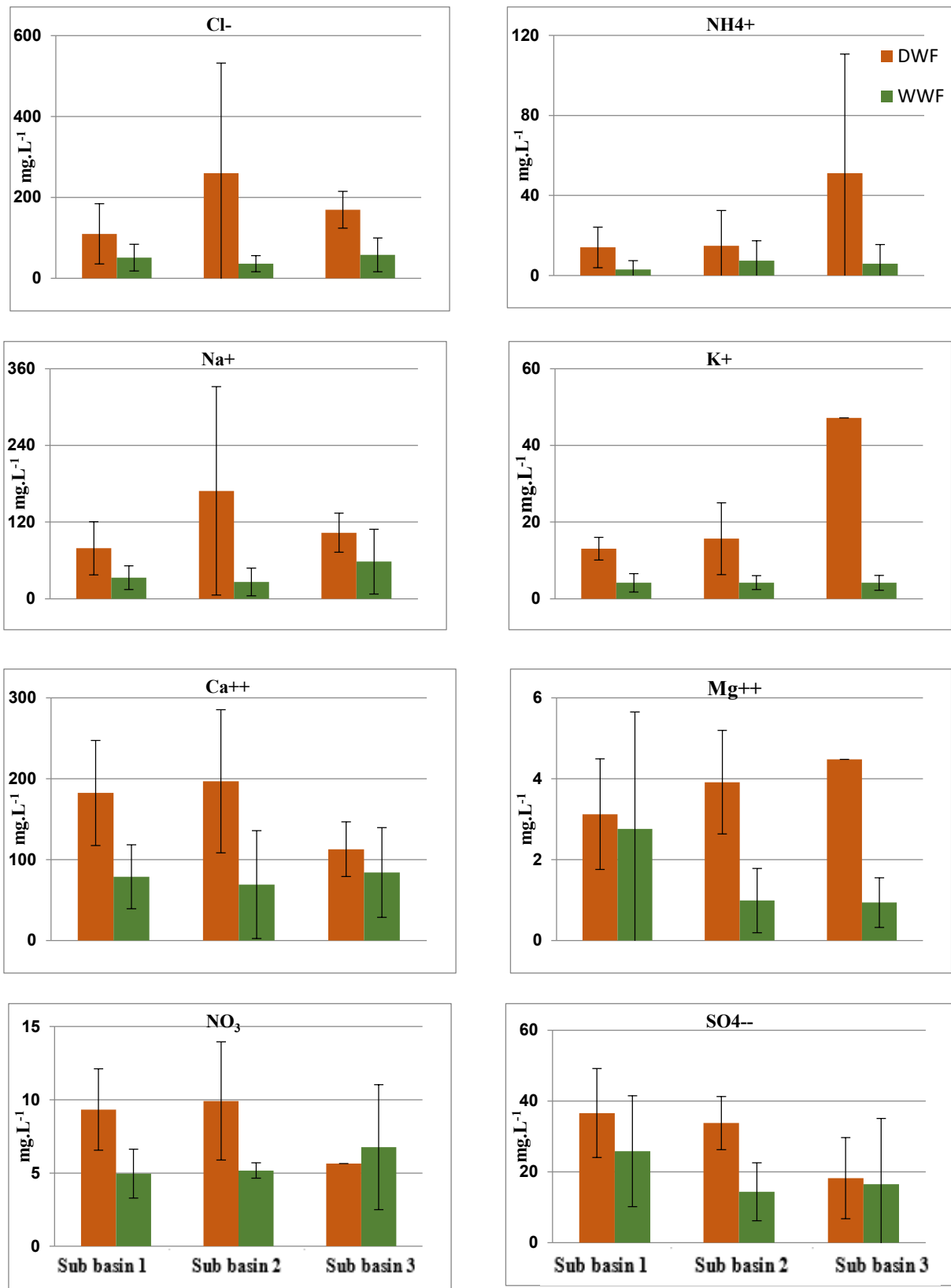


Figure 3-4: Average concentrations and standard deviations of major dissolved cations and anions (mg.L⁻¹) in the different outlets for both hydrologic scenarios (dry and wet weather conditions).

3.5.2 Trace element concentration

Minima and maxima values of trace element (TE) concentrations for both particulate and dissolved fractions determined of the three sub-basins for both hydrologic scenarios are available in Table 3.4. Averaged TE concentrations minima and maxima are presented in Figure 3.5 according to sampling periods. Only Cu and Zn among all the analyzed TE, were higher than the detection limits in the dissolved phase.

During the 2 different hydrological periods, the WWF presented the most concentrated for all the TE for all sub-basins in the opposite of major elements (Figure 3.5). These high concentrations can be associated with stormwaters (52%) when roads and roofs are leached but also from erosion of in-sewer deposits as a secondary source (Gromaire and al, 2000). As already known, car brake pads are a major source of Cu contamination. Copper was mainly concentrated in sub-basin 2 and this may be attributed to the presence of significant industrial activity areas (40% of the impervious area with almost 400 ha). Zinc was mostly concentrated in sub-basin 3 and this may be due to mixing with wastewater, bathroom wastewater and gutter (Gray and Becker, 2002). During the DWF, the concentrations levels were quite similar from one sub-basin to another one.

Comparisons with other studies (Table 3.4) allowed us to note that concentrations measured in our study were lower than those measured in industrial area in Lyon for WWF (Becouze-Lareure, 2010). The study by (Dembélé, 2010) was carried out at the same experimental site also showed increased dissolved concentrations of the Cu, Zn for both DWF and WWF. In general, TE concentrations in industrial areas were higher than those in urban areas, related to TE accumulation on impervious surfaces more significant in industrial areas.

Measurements carried out in the Paris combined sewer network by (Kafi-Benyahia, 2006) showed higher Cu concentrations compared to our study. Furthermore, concentrations of the other TE were recorded at similar levels, as was also reported in the literature (Garnaud, 1999b). The differences observed between all the different sites can be explained by population densities, traffic systems and importance but also different uses and type of the drainage system (separated or combined). Concentration of the labile fraction using the DGT technique in (Villanueva, 2013) gave concentration Zn in the chosen sites (Jalle River and Bordeaux Lac in France and Pasig River in the Philippines) close to our case. However, it is difficult to give an actual comparison; the result of this research focused on the labile fraction using the DGT technique, while, the others normally used conventional grab sampling.

3.5.3 Comparison of dissolved phase and solid phase

Averaged TE concentrations for the dissolved phase and solid phase (suspended matter) of the three sub-basins for both hydrologic scenarios are presented in Figure 3.5. Solid phase followed the

same pattern as the dissolved phase for the dilution effect. Cu and Zn in solid phases were mainly concentrated in sub-basin 2, this may be also attributed to the industrial activity as indicated above furthermore the sub basin 2 had a high level concentration of TSS. Zn concentration in solid phase during DWF had the same value during WWF in sub-basin 3, On the contrary to the dissolved phase; this may be due to the same reason for the increasing of concentration of dissolved phase.

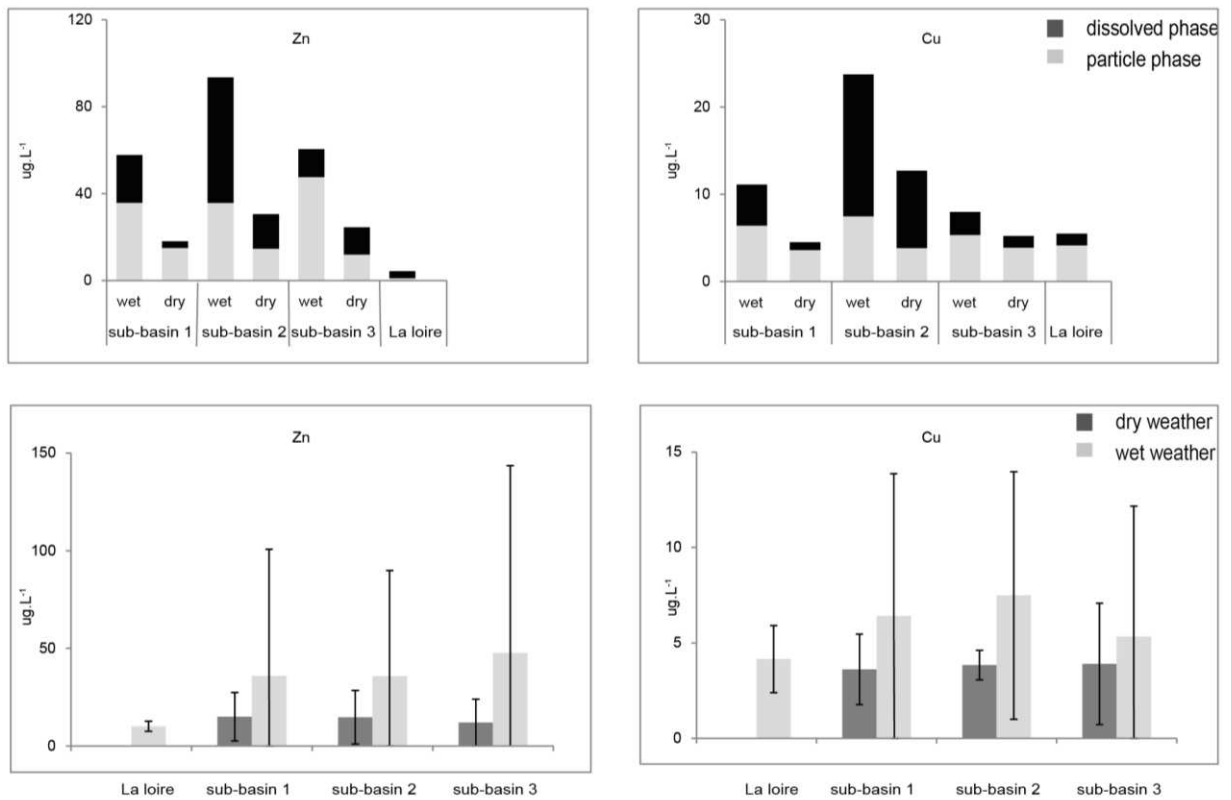


Figure 3-5: A-Comparison of dissolved phase and solid phase) in the different outlets for both hydrologic scenarios (dry and wet weather conditions).B-Average concentrations and standard deviations of TE ($\mu\text{g.L}^{-1}$) in the different outlets for both hydrologic scenarios (dry and wet weather conditions), Zn*10

Table 3-4: Concentrations of TE ($\mu\text{g.L}^{-1}$) during wet weather flow and dry weather flow (min-max) in the different sub- basins compared to values reported in the literature for particle and dissolved Phases.

| Catchments | | Surfaces (ha) | Impervious surfaces(ha) | Active basin(ha) | Types of systems | Fraction | Cu($\mu\text{g.L}^{-1}$) | | Zn($\mu\text{g.L}^{-1}$) | |
|------------|-------------------|---------------|-------------------------|------------------|------------------|--------------------|----------------------------|--------------|----------------------------|----------------|
| | | | | | | | Dry | Wet | Dry | Wet |
| A | Sub-basin1 | 463 | 234.4 | | Separate system | Dissolved fraction | 0.80 - 6.78 | 2.01 - 19.69 | 5.08 - 38.11 | 2.24 - 138.86 |
| | | | | | | Particle fraction | 0.13 - 2.67 | 0.92 - 9.20 | 0.13 - 14.28 | 1.83 - 66.46 |
| | Sub-basin2 | 2079.9 | 914.1 | | Separate system | Dissolved fraction | 2.79 - 4.71 | 2.14 - 18.24 | 4.53 - 41.03 | 5.90 - 122.97 |
| | | | | | | Particle fraction | 0.30 - 30.07 | 0.50 - 52.38 | 0.177 - 63.73 | 11.85 - 190.28 |
| | Sub-basin3 | 2256.9 | 938.5 | | Separate system | Dissolved fraction | 1.65 - 6.14 | 1.22 - 17.48 | 1.90 - 25.18 | 2.17 - 202.63 |
| | | | | | | Particle fraction | 1.26 - 1.38 | 0.06 - 7.13 | 4.07 - 20.89 | 1.94 - 26.25 |
| B | Dense residential | 31 | 15 | | Combined sewers. | Total | 3.3 - 12.0 | 13 - 123 | 5.7 - 58.0 | 64 - 536 |
| | | | | | | Particle fraction | 1.4 - 8.4 | 5.9 - 115 | 2 - 23 | 30 - 497 |
| | Urbain | 178 | 48 | | Separate system | Total | 3.1 - 6.8 | 18 - 43 | 33 - 87 | 145 - 388 |
| | | | | | | Particle fraction | 1.5 - 5.0 | 15 - 39 | 4 - 33 | 49 - 264 |
| C | Residential | 245 | | 60 | Combined sewers | Dissolved fraction | | 20 - 58 | | |
| | Industrial | 185 | | 54 | Separate system | Dissolved fraction | | 17 - 74 | | 171 - 678 |
| D | Urbain | 10.5 | 7 | | Combined sewers | Dissolved fraction | 20 - 95 | 38 - 1 180 | 224 - 1320 | 248 - 3525 |
| E | Semi-urban | 933 | | 219 | Separate system | DGTlabile | | 0.26 - 0.57 | | 13.23 - 16.87 |

- A Our case study
- B Data obtained for Pin Sec Nantes France (Lamprea, 2009).
- C Data obtained for Ecully and Chassieu Lyon Ecully and Chassieu France (Becouze-Lareure, 2010)
- D Data obtained for Paris intra-muros France (Gasperi et al., 2008)
- E Data obtained for Bordeaux France (Villanueva, 2013)

3.6 Conclusion

Results obtained on the three major sub-basins in the Orléans agglomeration: La Corne (sub-basin 1), l'Egoutier (sub-basin 2) and Ormes (sub-basin 3) show how the type of land use and anthropogenic activities can significantly influence the quality characteristics of urban runoff in separated water drainage systems.

The characteristics of land use investigated here could be classified into seven categories: industrial, agricultural (forests, former vineyards and grasslands) buildings, roads and railroad. In particular, an increase of BOD₅, BOD₂₈, NBOD, DOC, TN was observed in the sub-basin 2, due to the presence of 40% of the impervious areas in industrial zones and expressway, both leaching dry deposition accumulated in this studied sub-basin.

The assessment of the contribution of different sources to the pollution showed that the presence of a forested area can be the main source of wet and dry weather pollution for suspended solids, and the presence of significant industrial activity area is the main source of Cu of sub-basin 2.

For Cu and Zn, roof runoff constitutes the main source of WWF pollution due to the corrosion of roof covering materials and domestic plumbing. High conductivity measurements in sub-basin 3 showed a maximum increase of 1.5 times to other sub-basins also suggested mixing with wastewater also the increasing of other parameters (COD, BOD₅, BOD₂₈, NBOD, DOC, TN, TKN).

3.7 Acknowledgments

The authors are grateful to Cédric Morio, Catherine Jousset, and Olivier Laut of the Orléans agglomeration for their field assistance and Florie Miard (LBLGC) of the University of Orléans for mineralization of filters. The authors also thank the Centre Region - Loire Valley for funding the project RUTP Orléans and Campus France for participating in the financing of the thesis of Mohammed Rashid Al-Juhaishi.

3.8 References

- Aguilar, A.G., Ward, P.M., Smith Sr, C.B., 2003. Globalization, regional development, and megacity expansion in Latin America: Analyzing Mexico City's peri-urban hinterland. *Cities* 20, 3–21. doi:10.1016/S0264-2751(02)00092-6
- Al-Juhaishi, M., Motelica-Heino, M., Muller, F., Guirimand-Dufour, A., Défarge, C., 2015. Contributions of Natural and Human Activities to Urban Surface Runoff with Different Hydrological Scenarios (Orléans, France). *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Environ. Chem. Ecol. Geol. Geophys. Eng.* 9, 857–861.
- Becouze-Lareure, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. INSA–Lyon.
- Brown, J.N., Peake, B.M., 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Sci. Total Environ.* 359, 145–155.
- Chambers, L.G., Chin, Y.-P., Filippelli, G.M., Gardner, C.B., Herndon, E.M., Long, D.T., Lyons, W.B., Macpherson, G.L., McElmurry, S.P., McLean, C.E., others, 2016. Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Appl. Geochem.* 67, 1–20.
- Communauté d'agglomération Orléans val de Loire, 2015. Rapport annuel sur le prix et la qualité du service public assainissement.
- Dembélé, A., 2010. MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie: mesure et modélisation des flux événementiels (TSS, COD and prioritypollutants in urbanwetweatherdischarges: monitoring and modelling of eventloads). PhD Thesis, INSA, Lyon, France.
- Dhivert, E., Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Bourrain, X., Desmet, M., 2016. Dynamics of metallic contaminants at a basin scale — Spatial and temporal reconstruction from four sediment cores (Loire fluvial system, France). *Sci. Total Environ.* 541, 1504–1515. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.146
- Douglas, I., James, P., 2015. *Urban ecology: an introduction*. Routledge, London.
- Dutordoir, S., 2014. Bilan des flux de métaux, carbone organique et nutriments contenus dans une rivière alpine: part des rejets urbains de l'agglomération de Grenoble et apports amont (Isère et Drac).
- Garnaud, S., 1999a. Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.
- Garnaud, S., 1999b. Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Ecole des Ponts ParisTech.
- Gasperi, J., 2006. Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement parisien. Marne-la-Vallée, ENPC.

- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2009. Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanized area: case study of Paris (France). *Sci. Total Environ.* 407, 2900–2908. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.01.024
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Sci. Total Environ.* 407, 263–272.
- Gasperi, J., Gromaire, M.C., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2010. Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. *Water Res.* 44, 5875–5886. doi:10.1016/j.watres.2010.07.008
- Gasperi, J., Rocher, V., Moilleron, R., Chebbo, G., 2005. Hydrocarbon Loads from Street Cleaning Practices: Comparison with Dry and Wet Weather Flows in a Parisian Combined Sewer System. *Polycycl. Aromat. Compd.* 25, 169–181. doi:10.1080/10406630590930734
- Gasperi, J., Zgheib, S., Cladière, M., Rocher, V., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 – Case of combined sewers. *Water Res., Special Issue on Stormwater in urban areas* 46, 6693–6703. doi:10.1016/j.watres.2011.09.041
- Gray, S.R., Becker, N.S.C., 2002. Contaminant flows in urban residential water systems. *Urban Water* 4, 331–346.
- Gromaire, M.-C., 1998. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d’assainissement unitaire. Caractéristiques et origines. Ecole des Ponts ParisTech.
- Gromaire, M.C., al, 2000. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d’assainissement unitaire-Caractéristiques et origines. *Houille Blanche* 66–70.
- Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Sci. Technol.* 39, 1–8.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., Moatar, F., 2012. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Sci. Total Environ.* 435–436, 290–305. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.056
- Grosbois, C., Negrel, P., Fouillac, C., Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chem. Geol.* 170, 179–201.
- Grosbois, C., Négre, P., Grimaud, D., Fouillac, C., 2001. An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the Loire river basin: natural and anthropogenic inputs. *Aquat. Geochem.* 7, 81–105.
- Kafi, M., Gasperi, J., Moilleron, R., Gromaire, M.-C., Chebbo, G., 2008. Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris. *Water Res.* 42, 539–549.
- Kafi-Benyahia, M., 2006. Spatial variability of characteristics and origines of wet weather pollutants in combined servers (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.

- 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. (phdthesis). Ecole Centrale de Nantes (ECN).
- Leutnant, D., Muschalla, D., Uhl, M., 2016. Stormwater Pollutant Process Analysis with Long-Term Online Monitoring Data at Micro-Scale Sites. *Water* 8, 299. doi:10.3390/w8070299
- Négrel, P., Grosbois, C., 1999. Changes in chemical and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chem. Geol.* 156, 231–249.
- Penn, M.R., Pauer, J.J., Mihelcic, J.R., 2009. Biochemical oxygen demand. *Environ. Ecol. Chem.* 2, 278.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., Brunet, R., 2009. L'analyse de l'eau-9ème édition-Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod.
- Rodriguez Castillo, A.S., Guihéneuf, S., Le Guével, R., Biard, P.-F., Paquin, L., Amrane, A., Couvert, A., 2016. Synthesis and toxicity evaluation of hydrophobic ionic liquids for volatile organic compounds biodegradation in a two-phase partitioning bioreactor. *J. Hazard. Mater.* 307, 221–230. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.043
- Seidl, M., Servais, P., Martaud, M., Gandouin, C., Mouchel, J.-M., 1998. Organic carbon biodegradability and heterotrophic bacteria along a combined sewer catchment during rain events. *Water Sci. Technol.* 37, 25–33.
- Stotz, G., Krauth, K., 1994. The pollution of effluents from pervious pavements of an experimental highway section: first results. *Sci. Total Environ., Highway Pollution* 146, 465–470. doi:10.1016/0048-9697(94)90270-4
- Villanueva, J.D., 2013. Suivi par capteurs passifs des polluants émergents dans les eaux de surface en contexte urbain (phdthesis). Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
- Wang, W.H., Wong, M.H., Leharne, S., Fisher, B., 1998. Fractionation and biotoxicity of heavy metals in urban dusts collected from Hong Kong and London. *Environ. Geochem. Health* 20, 185–198.
- Wilkie, P.J., Hatzimihalis, G., Koutoufides, P., Connor, M.A., 1996. The contribution of domestic sources to levels of key organic and inorganic pollutants in sewage: The case of Melbourne, Australia. *Water Sci. Technol., Water Quality International '96 Part 2* 34, 63–70. doi:10.1016/0273-1223(96)00557-4
- Zgheib, S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.

CHAPITRE 4

*Ce chapitre est presente sous forme d'article. Il sera l'objet
d'une soumission future*

4. Impacts of urban runoff on the Loire River (Orléans, France)

4.1 Résumé du chapitre 4

Dans ce chapitre sont présentés les résultats en terme de flux de polluants afin d'évaluer l'impact du RUTP des trois sous-bassins urbains étudiés dans l'agglomération orléanaise (superficies allant de 463 à 2257 ha) sur la Loire. Les contributions des activités humaines telles que les industries, l'agriculture et les fuites d'eau usées dans les réseaux d'eaux pluviales ont été prises en compte. Les échantillons de ruissellement urbain par temps sec et par temps de pluie ont été recueillis au niveau de l'exutoire de collecte des eaux pluviales de chaque sous-bassin juste avant la Loire, puis et analysés au laboratoire. Les paramètres globaux de qualité de l'eau étudiés sont la charge totale de matières en suspension (MES), les concentrations en ions majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , SO_4^{2-} , Cl^{-}), le carbone organique dissous (COD), l'azote total (NT), la demande chimique en oxygène (DOC), la demande biochimique en oxygène (DBO_5 et DBO_{28}) et les concentrations en élément traces dans la fraction dissoute (Cu et Zn) et particulaire (Cu, Zn, Cd, Pb). Deux scénarios ont été étudiés (par temps de pluie et par temps sec). Les charges par unité de surface active (flux spécifique) ont été calculées pour tous ces paramètres. Les charges annuelles (flux annuels) exprimées en tonnes par an ont également été déterminées et comparées aux charges annuelles de ces paramètres transportées par la Loire. Les résultats pour les réseaux d'eaux pluviales ont été comparés aux charges issues des quatre principales stations d'épuration existantes sur la section de la Loire à Orléans.

Il s'agissait de répondre aux questions suivantes :

- parmi les trois sous-bassins choisis pour leur contribution majeure aux flux hydriques, quels bassins urbains ont un impact important sur la Loire en termes de qualité des eaux ?
- l'impact global sur la Loire de ces trois sous bassins est-il significatif par rapport aux flux du fleuve?
- quels paramètres globaux impactent le plus la qualité de l'eau ?
- quelles sont les différences en termes d'impact sur la Loire entre les sous-bassins étudiés (ruissellement) et la contribution des STEP principales de l'agglomération Orléanaise ?

Les résultats indiquent que les flux spécifiques de polluants dépendent de manière significative des densités de population et des activités anthropiques. Le sous-bassin 2 produit un flux spécifique plus élevé que les autres sous bassins pour les paramètres NT, DOC et DBO_5 car il est caractérisé par une forte proportion d'activité industrielle (40% de la superficie totale imperméable, près de 400 ha) et d'axes routiers (environ 27 ha).

Les flux spécifiques de polluants par temps de pluie pour les paramètres MES, DBO_5 et DOC qui ont été estimés pour les trois sous-bassins ont été également comparés à ceux obtenus dans le cas d'une étude à Paris à partir des données des Observatoire de Polluants Urbains en Ile de France (OPUR 1: 1994-2000 et OPUR 2: 2000-2006). Les densités de population et les activités humaines jouent un

rôle important dans l'évaluation de la charge en polluants . les flux spécifiques dans notre cas sont nettement inférieurs aux valeurs estimées pour le cas d'étude à Paris.

Les résultats ont également montrés que pour le sous-bassin 1 les flux spécifiques (médian) de Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} et Cl^- (respectivement 49,84; 249,9; 1264,38 ; 527,17 et 2046,10 g. ha actif¹) sont les plus élevés des trois sous-bassins. Ces variations peuvent être attribuées à la présence de 100 ha d'anciens vignobles à proximité du sous-bassin 1 et de 200 ha de zone résidentielle. Pour le sous-bassin 3, les flux spécifique de Ca^{2+} et NO_3^- (3250,06 et 362,30 g. ha actif¹) étaient les plus élevées. Ceci peut être attribué au fait que le sous-bassin 3 a la plus grande zone résidentielle (les eaux usées domestiques représentent la plus importante source ponctuelle de NO_3^-). Le flux spécifique d'ammonium (120,11(g. ha actif¹)) le plus importante a été mesuré dans le sous-bassin 2, sans doute aussi parce que ce sous-bassin basin est celui qui possède la plus grande zone industrielle.

Nos résultats montrent que les flux annuels d'ions majeurs sont négligeables vers la Loire. D'autre part le flux de NH_4^+ est le seul paramètre ayant une valeur significative de 23.25 t.an⁻¹ ; qui représentait environ 35% de la charge de la Loire (64.79 t.an⁻¹).

La contribution de flux annuels des MES des trois sous-bassins urbains est de 625,99 et 15,14 t.an⁻¹ par temps de pluie et par temps sec, respectivement. Ces valeurs représentent environ 1,62% et 0,04% des flux annuels transportée par la Loire.

Il existe une différence significative entre l'impact sur la Loire des trois sous-bassins urbains (ruissellement) et l'impact des quatre principales stations d'épuration des eaux usées existantes sur la section de la Loire à Orléans. La charge des trois sous-bassins urbains représente en effet environ 166,61% de la charge des quatre STEP principales.

Pour les flux annuels des éléments traces dans la phase particulaire (MES), les valeurs annuelles trouvées sont respectivement 39,48, 186,21 et 25,57 kg.an⁻¹ pour Cu, Zn et Pb, respectivement. Leurs contributions à la Loire sont d'environ 1,28%, 2,58% et 1,68%.

D'une manière générale, les résultats indiquent un faible impact sur la Loire des trois sous-bassins en termes de flux annuels. Cela peut s'expliquer par la superficie totale de ces 3 sous bassins (48 km²) qui est très faible par rapport à celle de l'ensemble des bassins versants de la Loire (35500 km²) mais aussi par les faibles valeurs des concentrations des polluants dans le RUTP et le ruissellement.

Ce travail a permis de mettre au point les protocoles de mesure et les méthodologies d'analyse des flux de polluants urbains. Dans le futur, les mesures présentées dans ce chapitre devront être répétées dans le cadre d'un programme de surveillanc avec une fréquence d'échantillonnage plus importante afin d'affiner tous les résultats.

4.2 Abstract

This study assesses the qualitative impact of runoff discharge on the Loire River, as it flows through Orléans city from the three main urban sub-basins covering land areas ranging in size from 463 to 2257 ha with contrasted land use. Sub-basins 2 and 3 were predominantly (57%) occupied with impermeable surfaces (industrial, residential, road) while this contribution for sub-basin 1 was only 50%.

Urban runoff samples were collected and analyzed for global water quality parameters such as Total Suspended Solids (TSS), major ions, Dissolved Organic Carbon (DOC), Total Nitrogen (TN), Chemical Oxygen Demand (COD), five-day biological oxygen demand (BOD₅) total dissolved concentrations of TE (Cu and Zn) and particulate concentrations of TE (Cu, Zn, Cd, Pb) for two hydrologic scenarios (dry weather flow, DWF, and wet weather flow, WWF). In addition, loads per unit of active surface area (specific flux) were calculated for all of parameters. Additionally, annual fluxes (annual load) in ton per year and annual percentage to the Loire River load were also determined.

Results indicated that pollutant specific fluxes significantly depend on population densities and human activities. Sub-basin 2 produced the highest specific flux for BOD₅, DOC and TN; Cu had a high load in this basin whereas Zn had a high load in sub-basin 3. In addition, results showed that chemical loads of major ions were insignificant compared to those drained by the Loire River with the exception of NH₄⁺. Results also indicated that there was significant difference (166.61%) between the impact of the three urban sub-basins and the impacts of the four-existing main wastewater treatment plants (WWTP) on the Orléans Loire River section.

4.3 Introduction

Human activities and urban expansion may cause an unavoidable impact on natural systems and the environment, this expansion acting as a key index for monitoring impervious surfaces which has also proven to be an essential source for transferring most of the urban pollutants towards hydrosystems (House et al., 1993; Sarukkalige et al., 2012; Chambers et al., 2016)

During dry days, an accumulation of contaminants may develop due to both natural and human-made emissions on the impervious surface. Land use type plays an important role in defining the type of contamination as a result of the direct effect of runoff. Several studies have shown land use planning is required to control the contamination process (Ha and Stenstrom, 2003; Goonetilleke et al., 2005; Leutnant et al., 2016). River water quality is affected by the presence of several organic, biogenic and bacteriological parameters. Nutrients such as Phosphorus and Nitrogen are essential for aquatic life. However, their excess degrades both water quality and aquatic life. The concentration of these compounds and their change are prearranged by biological and biochemical processes occurring in water (Jin et al., 2017).

The aim of this study is to evaluate for the first time in the Loire River through the city of Orléans, the impacts of three major urban sub-basins runoff. The contributions of human activities such as industries, agriculture and domestic inputs were considered in calculating the urban runoff specific flux in different periods (DWF and WWF). This study addresses the following questions, 1) Among the three sub-basins, which urban basins has a large impact on the Loire River? 2) Is there a significant impact for the three sub-basins on the Loire River ? 3) Which sub-basin characteristics have a great significance on the quality of water 4) What are the differences in contribution between the impact of WWTP and the impact of the three urban sub-basins runoff?

4.4 Material and methods

4.4.1 Physical and hydrological characteristics of the Loire River basin

The Loire River is the longest river in France. Its length is about 1013 km and its drain basin is about 117.800 km² (1/5 of the French territory). Mechanical erosion rate is estimated to be ca 10 t km⁻² year⁻¹. Its input of water to the Atlantic Ocean is 26 10⁹ m³ year⁻¹. The solid load ranges from 10⁶ to 4.3 10⁶ t year⁻¹ with the suspended load representing 3% of the total suspended sediment load for rivers draining western Europe. It flows through many major cities, including Orléans which its vale having significant dimensions (300 km², 8 km wide) representing 34% of the total Loire River basin and where this study was conducted (Grosbois, 1998; Négrel et al., 2000; Arnaud-Fassetta et al., 2010; Dhivert et al., 2015)

Hydrology of the Loire River is non-permanent and position-dependent, so it is considered as an irregular flow regime. Large variations in water discharge are observed near the city of Orléans during summer (low flow time) around 50 m³.s⁻¹ and during period from November to May (high flow period) 1000 m³.s⁻¹. (calculated over 147 years, www.hydro.eaufrance.fr, 2015). The climate in the Middle Loire area is influenced by a balance of oceanic and mediterranean atmosphere flux humid temperate due to the influence of Mediterranean atmospheric fluxes colder due to the mountainous context of the Massif Central in the upper Loire and completed by snow-melt in spring (Macaire et al., 2013).

The three urban sub-basins studied for runoff are located along approximately 20 km apart of the Loire running through the Orléans city (Figure 1). They correspond to the main basins in terms of runoff to the Loire River and are all located on the right bank. A brief description of studied areas is given below: La Corne (sub basin 1) and L'Egouttier (sub basin 2) outfalls are streams that were built underground in which runoff is carried, while Ormes (sub basin 3) outfall is that of the storm water network of the three urban sub-catchments (Saran, Ingré and Ormes).The land use study showed that the catchment of sub-basins 2 and 3 were predominantly (57%) occupied with impermeable surfaces (industrial, residential, road) while this contribution for sub-basin 1 was only

50%. The grasslands of sub-basin 3 consisted of 80% of permeable surface (nearly 1070 ha), which are located south of the sub-basin. For sub-basin 3 about 40% (i.e. about 100 ha) of the permeable surface was former vineyard (Figure 4.1). Most of the soils of sub-basin 2 (nearly 600 ha) were occupied by forests.

Through the Orléans Loire River section four main Wastewater Treatment plants (WWTP) are discharged into the Loire River which their annual loads were calculated by the Urban Community of Orléans. The first one is located at Chécy (25 000 equivalent inhabitants -EH), located upstream of the sub basin 1. The second (La Source) and the third (L'Ile Arrault) are significantly bigger with 90 000 and 95 000 EH, respectively and they are placed upstream of sub basin 3 and downstream of sub-basin. The fourth one (La Chapelle-Saint-Mesmin, 400 000 EH) is situated downstream of sub basin 3 (Figure 4.1).

As illustrated in Figure 4.2 there are two stations used for measuring the flow and the concentrations at Gien at Jargeau respectively, Figure 4.3 presents the location of WWTP and measuring stations to rivers.

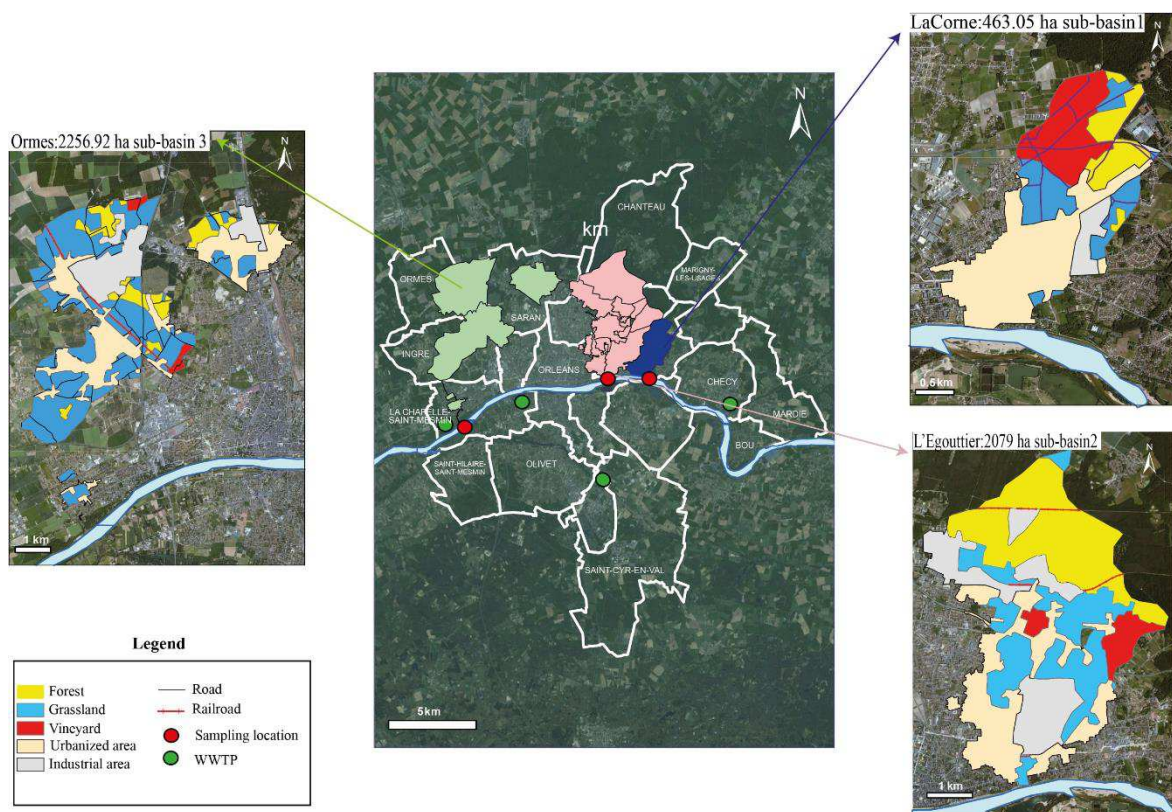


Figure 4-1: Location and principal land use characteristics of the studied urban watersheds with the location of the sampling points.

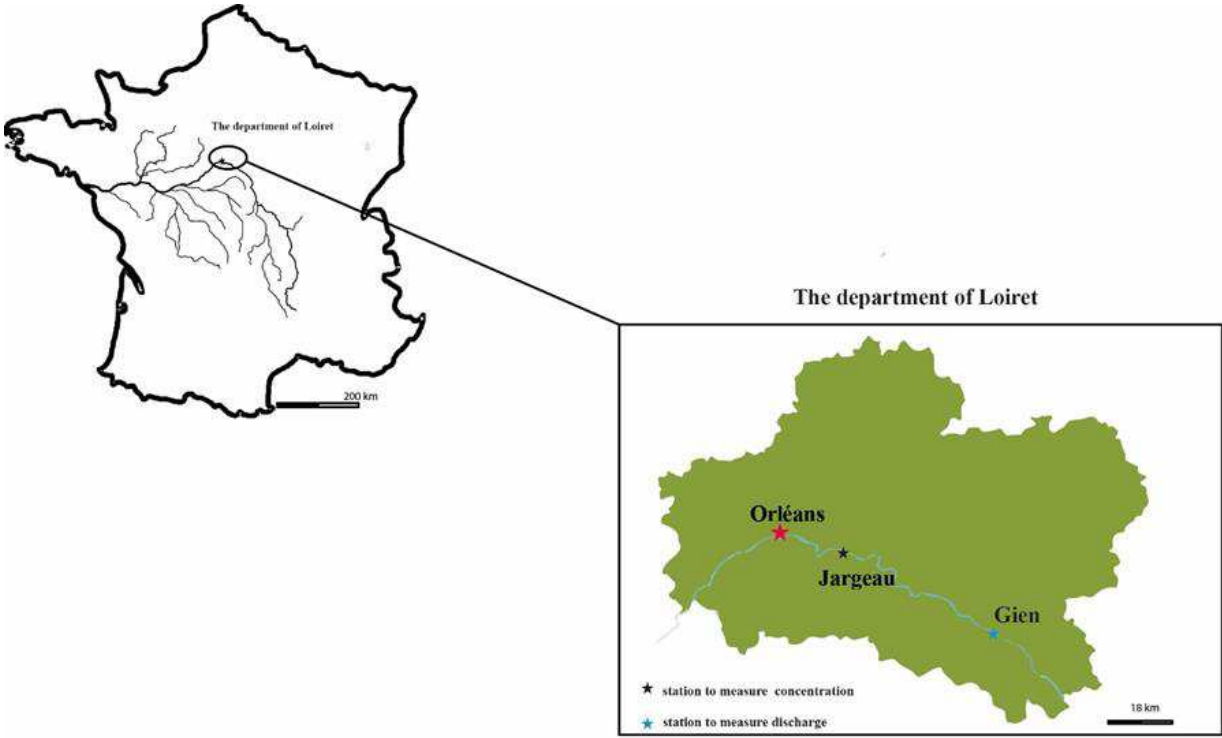


Figure 4-2: A Location of study area, streamflow-gaging stations

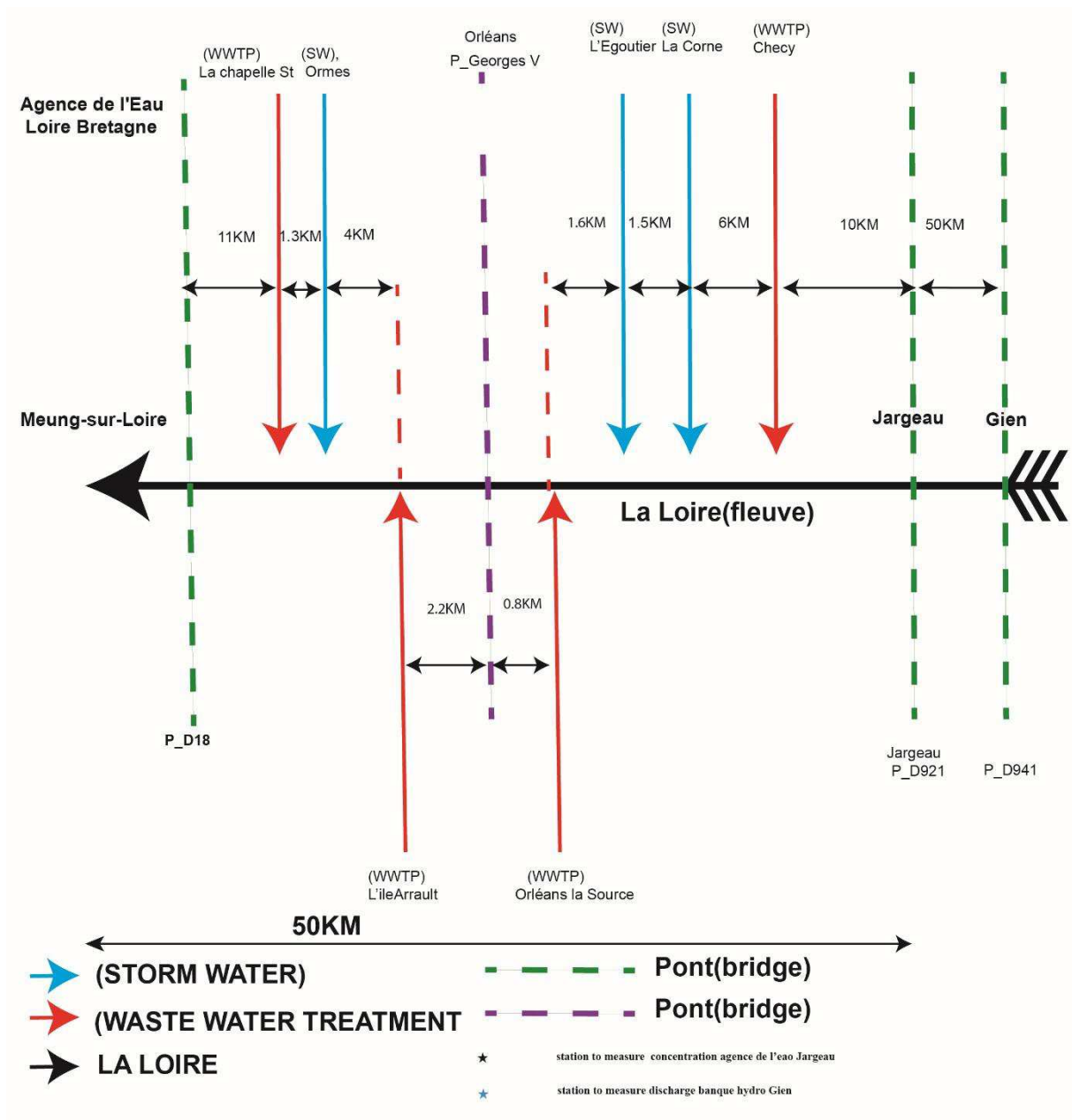


Figure 4-3: Schematic diagram showing the sampling stations and the WWTP in study area.

4.4.2 Sampling methodology and analyses

To investigate the impact of urban runoff on the Loire River through the city of Orléans, sampling was established from stormwater outfalls during a period of 24 months (April 2015 - April 2017), (Figure 4.4), which allowed characterizing the urban runoff during both DWF and WWF. During each rain fall event for the WWF and for the DWF sampling, for each outfall of each sub-basin one liter of runoff water was sampled in plastic bottles.

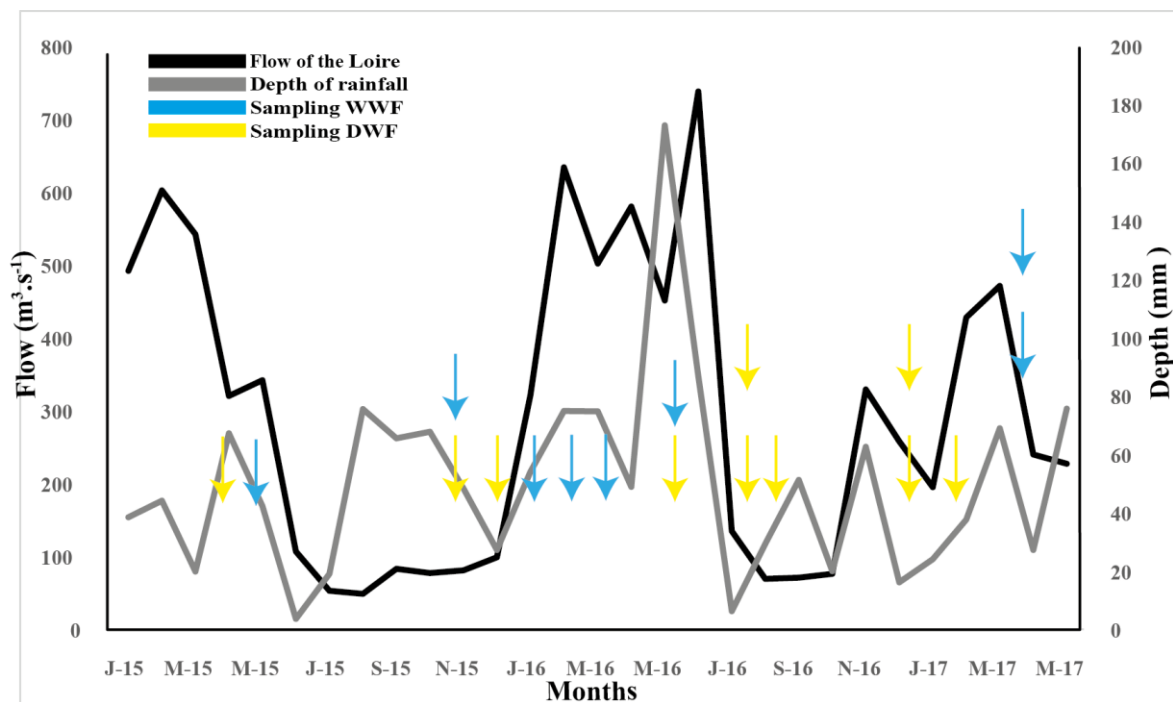


Figure 4-4: Monthly accumulated depth of rainfall at station Orléans-Bricy station, mean monthly discharge of Loire River at Orléans [Pont Royal] (<http://www.hydro.eaufrance.fr>) and dates of sampling between April 2015 and April 2017 at the different sub-basins.

Laboratory analysis of water quality parameters was performed following sampling within 24 hours. TSS was measured on 500 mL samples of raw water samples using 47-mm diameter cellulose nitrate membrane filters with a 0.45 µm pore-size, according to AFNOR NF T90-105 method. DOC concentrations were analyzed using a total organic carbon analyzer (TOC-L, Shimadzu) on the 0.45 µm filtered water samples. Major anions (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) and cations (Na⁺, Mg⁺, K⁺, Ca²⁺) were analyzed by Dionex ICS 900 and 1100 ion chromatographies on the filtered water samples. BOD was determined on the raw water samples by the manometric respirometric method using VELP scientifica BOD devices. COD was measured on the unfiltered samples after 2 h of decantation following the ISO 15705:2002 sealed tube method and using WTW C3/25 and C4/25 Cell Tests.

TE analyses for dissolved phase were performed on 0.45 µm filtered samples on 50 mL (filtration under vacuum), mixed with a drop of concentrated nitric acid prior to HR-ICP-MS analysis. For the particulate phase, half of filter was treated by an acid mixture (2mL of nitric acid 65% and 1 mL hydrochloric acid 37%) and mineralised using a microwave (Multiwave ECO Anton Paar, Graz, Austria). The temperature was raised to 180°C in 5 min, and then kept constant for 5 min (the maximum power was 1000 W). The digested samples were adjusted to 50 ml with deionized water and filtered by a PTFE Millipore membrane 0.45µm (Sandroni et al., 2003). They were then analysed

by HR-ICP-MS (Thermo X7 series II). The limit of quantification (LOQ) has been specified for Cu, Zn (1.5, 2) µg.L-1 and relative standard deviation 1.46%.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Specific fluxes calculations

To obtain the most accurate estimation of the water quality impact on a river it is important to calculate the elemental fluxes as a continuous time series. This procedure is usually used for catchments where there is a reasonable water quality monitoring program that provides the time evolution of water quality parameters in different spatially distributed measuring points. For catchments with no such water quality monitoring program like those under study herein, the impact can be estimated using a variety of techniques.

In this study, all three sub-basins have no water quality monitoring program; therefore, it is difficult to apply the area ratio method as usually used. This method consists in calculating the stream flow for the station that has no value, dependent on the other station with known value by multiplying the ratio of the two-drainage area by the known streamflow (Emerson et al., 2005). Hence, the following methodology was used for the analysis that allows the estimation of the impact of urban runoff on the Loire River quality. Equation (4.1) below was first used to obtain elemental specific flux during the wet weather flow, following (Becouze-Lareure, 2010) who had already used it to calculate the flux in a case study at Lyon (France) :

$$F_{EM} = \frac{M_{EM}}{S_a} \dots\dots\dots (Eq.4.1)$$

where:

F_{EM} is the mass specific fluxes in the outfall in SI units ($g \cdot ha^{-1}$), M_{EM} is the total mass of the element, (g) and S_a is the active surface (ha), which is equivalent to the total surface multiplied by the mean runoff coefficient. The runoff coefficient is a dimensionless coefficient related to the amount of runoff and to the amount of precipitation received estimated from field investigation. S_a is the catchment area which contributes effectively to the runoff. It is estimated as the product of the total catchment area by the mean runoff coefficient which is itself calculated as the ratio runoff volume / rainfall volume (Becouze-Lareure, 2010). M_{EM} can be calculated using the following equation:

$$M_{EM} = CME \times H \times S_a \times 10 \dots\dots\dots (Eq.4.2)$$

where;

CME = is the mean concentration of the pollutant in ($mg \cdot L^{-1}$)

H = is the depth of rainfall in (mm)

During the rainfall event evaporation may be neglected; thus the discharge was calculated as the product of active area multiplied by depth of rainfall neglecting evaporation (Gianfagna, 2012),

Furthermore, it was noticed that during (DWF) (or even during WWF) at sub-periods when no rainfall occurred during the day), two of the sub-basins (1 and 2) had witnessed discharges primarily due to sewage leakage, landscape irrigation, groundwater seepage and street washing. For sub-basin 3 it was observed that the dry weather flow discharge is very small and hence can be considered as zero. Thus, to estimate the specific flux corresponding to the above condition the DWF, equation (4.1) was used with a modified estimation equation (4.3), for M_{EM} . This modification is made by replacing the runoff volume by the volume of the DWF, as follows:

$$M_{EM} = CME * V \dots\dots\dots (Eq.4.3)$$

where;

V = volume transferred during 24h (L); (Becouze-Lareure, 2010).

$$Q = A * d \text{ (Eq.4.4)}$$

Q = discharge ($m^3 \cdot s^{-1}$)

A = active area (m^2)

d = depth of rainfall (mm)

The methodology explained above is used to estimate the specific flux of different water parameters and pollutants for the three sub-basins. The purpose of this estimate of specific flux of different physico-chemical parameters is to compare the pollution generated by each sub-basin for a common dry and wet weather rain event. An estimate of specific flux of the physico-chemical parameters have been listed for wet weather in Table 4.1.

Results indicate that these specific fluxes are considerably different from one sub-basin to the other as reported in Table 4.1. Sub-basin 2 produced the highest specific flux for BOD₅, DOC and TN parameters because sub-basin 2 is characterized by a high proportion of significant industrial activity (40% of the total impervious area, nearly 400 ha) and expressways (about 27 ha). COD values were nearly similar in sub-basin 1 and 2 that is, characterized by the generation of same total amount of COD but with different ratios (organics and in-organics) depending on the type of sub-basin.

WWF pollutant specific fluxes estimated for the three sub-basins were compared with those obtained from WWF ‘OPUR 1’ the first part of research program (Observatory of Urban Pollutants), WWF ‘OPUR 2’ and runoff for the Marais catchment in Paris (Gromaire, 1998; Gasperi et al., 2006; Kafi et al., 2008) according to the street surfaces. As described above, population densities and human activities play a significant role in evaluating this load. Consequently, the specific flux of our case study was lower than those values estimated in OPUR 2 and OPUR 1, while for the case of runoff at Marais catchment was higher. The reason that the urban runoff of our case study is higher than the value of surface runoff at Marais catchment is that global runoff atmospheric deposition was included into the estimation for our case study. Knowing that the surface area of Marais is about 41 ha with

12 000 inhabitants, while for the surface area of the three sub basins in Orléans is about 4800 ha. Another comparison was made with data obtained from l'OTHU Lyon, Their estimated values of TSS were higher than those values estimated for our case study while situation is approximately the same for COD. This different behavior is mainly due to variety of site characteristics as indicated above.

In comparison to the stormwater overflows from 4 sub-basins (Mogne, Jean Macé, Fontenay 1 and Grande Saulne) in the agglomeration community of the Grenoble Alpes Métropole (Dutordoir, 2014), TSS, DOC, BOD₅, and COD specific fluxes seem to be a significant high-value in comparison with the results obtained in our case study. It is noted that the flux measured of these basins were found high, while the forth Grande Saulne overflow was found low. This is due to the fact that the flow of Mogne, Jean Macè and Fontenay 1 sub-basins represent a waste water flow (separated system) while it is a combined flow (waste water / storm water) for the Grande Saulne sub-basin which lowers the specific flux due to dilution.

Table 4-1: Estimate of specific fluxes of the physico-chemical parameters (kg.ha active⁻¹) during wet weather (min-max, median) for the different sub-basins of this study compared to values reported in the literature.

| Catchments | | TSS (kg ha active ⁻¹) | DOC | TOC | TN | TKN | BOD ₅ | BOD ₂₈ | COD |
|------------|-----------------|-----------------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------------|-------------------|---------------|
| A | Sub - basin1 | 0.09 - 5.92 | 0.11 - 0.85 | | 0.03 - 0.22 | | 0.07 - 1.10 | 0.58 - 2.17 | 3.10 - 47.26 |
| | | 2.06 | 0.34 | | 0.09 | | 0.39 | 1.20 | 18.05 |
| | Sub - basin2 | 0.22 - 6.96 | 0.15 - 3.77 | | 0.12 - 0.68 | | 0 - 2.70 | 0.62 - 8.24 | 3.44 - 39.27 |
| | | 4.97 | 0.59 | | 0.17 | | 0.96 | 2.64 | 16.47 |
| | Sub - basin3 | 0.52 - 10.11 | 0.12 - 1.60 | | 0.04 - 0.18 | | 0.25 - 0.79 | 0.56 - 2.33 | 2.96 - 33.66 |
| | | 1.21 | 0.43 | | 0.10 | | 0.45 | 1.21 | 11.76 |
| B | WWF - OPUR2 | 11.00 - 61.00 | | 6.00-24.00 | | 1.00 - 4.00 | 9.00 - 33.00 | | 19.00 - 87.00 |
| | | 27.00 | | 11.00 | | 2.00 | 16.00 | | 39.00 |
| C | Marais - OPUR1 | 9.00 - 37.00 | | | | - | 6.00 - 20.00 | | 15.00 - 52.00 |
| | | 18.00 | | | | | 11.00 | | 28.00 |
| D | Runoff | 1.00 - 2.40 | | | | | 0.30 - 0.80 | | 1.40 - 3.60 |
| | | 1.10 | | | | | 0.40 | | 1.80 |
| E | Ecully (OTHU) | 2 - 17 | | | | | | | 3.00 - 48.00 |
| | | 6 | | | | | | | 12.00 |
| F | Chassieu (OTHU) | 0.1 - 25 | | | | | | | 0.20 - 20.00 |
| | | 5 | | | | | | | 5.00 |
| G | Mogne | 1.5 - 104 | 0.01 - 1.40 | | | 0.1 - 2.3 | 0.60 - 20.30 | | 0.50 - 55.20 |
| | | 16 | 1.00 | | | 1.3 | 6.60 | | 21.40 |
| H | Jean - Macé | 0.1 - 112 | 0.00 - 1.00 | | | 0.02 - 2.7 | 0.02 - 12.7 | | 0.10 - 52.20 |
| | | 30 | 0.80 | | | 1.2 | 6.90 | | 22.30 |
| I | Fontenay | 5.3 - 116 | 0.85 - 2.90 | | | 0.3 - 3.2 | 1.10 - 18.00 | | 1.60 - 82.80 |
| | | 29 | 2.10 | | | 1.9 | 11.00 | | 24.90 |
| K | Grande Saulne | 0.1 - 25 | 0.00 - 0.50 | | | 0.01 - 0.7 | 0.05 - 6.80 | | 0.20 - 21.20 |
| | | 2 | 0.10 | | | 0.1 | 0.20 | | 1.90 |

OPUR: Research program (Observatory of Urban Pollutants)

OPUR 1 is related to one catchment:
Marais

OPUR 2 is related to six catchments: Marais, Sébastopol, Quais, Clichy centre, Coteaux and Clichy downstream

OTHU is related to (Observatory of Urban Hydrology)
Lyon

A Our case
study

B Data obtained for WWF on the whole of the OPUR 2 area (Kafi - Benyahia, 2008)

C Data obtained for WWF and DWF of the OPUR 1 between 1996 and 1997 (Gromaire, 1998; Gasperi et al., 2006)

D Data relating to runoff for the Marais catchment (Gromaire, 1998)

E } Data obtained for WWF on
the }

F whole of the OTHU area (Becouze - Lareure, 2010)

G }
H } Data relating to runoff for the agglomeration of the Grenoble (four catchments) (Dutordoir, 2014)
I }

K

Table 4.2 and Table 4.3 present an estimate of specific fluxes of the major cations and anions together with dissolved and particulate TE fluxes. As previously mentioned, these loads vary considerably from one sub-basin to another due to various factors such as rain event, human activities, season, etc. In conclusion, there are clearly no easy answers for the behavior of loads.

Moreover, according to previous research (Garnaud, 1999) about the load of these parameters there is insufficient knowledge and might not studied before except the study in Fontainebleau which is a commune in the metropolitan area of Paris, in which the annual atmospheric fluxes of major cations and anions were also calculated. The goal of this study was to determine the impact of TE in the dry and wet atmospheric fluxes on urban runoff in the Paris region. The result of this study concluded that the atmospheric wet and dry deposition were an important source for different ions urban runoff water (Garnaud, 1999).

A marked discrepancy was observed between the values of concentrations and the values of loads for Na^+ in the sub-basin 1. Generally, it was noticed that the specific fluxes of NH_4^+ had a large value at sub-basin 2 (table 4.2); this may be due to the fact that this sub-basin has the largest industrial area among the other sub-basins. Table 4.2 also shown that for sub-basin 1, Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- loads are the highest among the sub-basins; these variations can be attributed to the presence of a 100 ha of former vineyards beside the sub-basin 1 and in addition to the 200 ha of the residential area while for sub-basin 3 concentrations of Ca^{2+} and NO_3^- were the highest. This may be attributed to the fact that sub-basin 3 has the largest residential area which are considered as an essential sources of NO_3^- (waste water is another major source of NO_3^-) (Ebbert and Wagner, 1987; Garnaud, 1999)

Table 4-2: Estimate of specific fluxes of the major cations and anions (g.ha active⁻¹) during wet weather (min-max, median) for the different sub-basins.

| Catchments | Cl(g.ha actif ⁻¹) | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | Mg ⁺⁺ | K ⁺ | Ca ⁺⁺ |
|------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|------------------|----------------|-------------------|
| Sub-basin1 | 504.00 - 2484.16 | nd | 92.96 - 1038.70 | 261.43 - 6971.70 | 349.74 - 3455.92 | 0.00 - 131.88 | 7.84 - 154.96 | 39.34 - 672.88 | 433.78 - 5151.00 |
| | 2046.10 | | 180.60 | 527.17 | 1264.38 | 45.89 | 49.85 | 249.90 | 2782.73 |
| Sub-basin2 | 223.16 - 2829.54 | nd | 76.72 - 943.50 | 122.78 - 1356.60 | 156.28 - 1816.53 | 10.50 - 301.00 | 17.00 - 470.48 | 57.29 - 376.48 | 829.53 - 12815.92 |
| | 1466.45 | | 247.50 | 463.12 | 908.25 | 120.11 | 40.02 | 192.78 | 2215.13 |
| Sub-basin3 | 1092.04 - 6453.20 | nd | 93.52 - 504.90 | 86.07 - 1356.88 | 240.80 - 14815.84 | 22.26 - 280.98 | 5.11 - 145.60 | 62.79 - 911.20 | 440.89 - 10735.92 |
| | 1115.48 | | 362.30 | 229.88 | 769.57 | 52.99 | 43.40 | 145.60 | 3250.06 |

From Tables 4.3, it is concluded that Cu had a high specific flux in sub-basin 2 and this may be attributed to the presence of significant industrial activity areas (40% of the impervious area with almost 400 ha). Zn had a high load in sub-basin 3 and this may be due to mixing with wastewater, bathroom wastewater and gutter (Gray and Becker, 2002). Cu and Zn estimated in OPUR 1, OPUR 2, runoff for the Marais catchment specific fluxes was higher of our case study, by reason of the characteristic differences of sites (population densities, human activities, surface area, number of inhabitants)..

Table 4-3: Estimate of specific fluxes of dissolved and particulate TE (g.ha active⁻¹) during wet weather (min-max, median) for the different sub-basins compared to values reported in the literature.

| Catchments | Dissolved phase | | Particulate phase | | | | |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------|
| | Cu (g ha active ⁻¹) | Zn (g ha active ⁻¹) | Cu (g ha active ⁻¹) | Zn (g ha active ⁻¹) | Cd (g ha active ⁻¹) | Pb (g ha active ⁻¹) | |
| A | Sub-basin1 | 0.35 | 1.43 | 0.35 | 1.17 | 0.01 | 3.37 |
| | Sub-basin2 | 0.40 | 1.73 | 0.66 | 2.06 | 0.01 | 0.56 |
| | Sub-basin3 | 0.25 | 1.95 | 0.21 | 0.99 | 0.01 | 0.70 |
| B | WWF-OPUR2 | 4 - 31 | 42 - 274 | | | | |
| | | 13 | 98 | | | | |
| C | Marais-OPUR1 | 6 - 29 | 95 - 359 | | | | |
| | | 10 | 172 | | | | |
| D | Runoff | 1.2 - 4.2 | 73 - 283 | | | | |
| | | 1.8 | 102 | | | | |

OPUR 2 area six catchments = Marais, Sébastopol, Quais, Clichy centre, Coteaux and Clichy downstream.

A Our case study.

B WWF per unit of active area on the whole of the OPUR 2 area.

C WWF per unit of active area on the Marais catchments between 1996 and 1997.

D Runoff flow on the scale of the Marais catchment.

4.5.2 Annual loads calculations

One of the important main objectives of a water quality study is to obtain the impact of urban areas runoff on the receiving natural water body, Loire River for the case study under consideration. Hence the impact of different pollutants due to the three sub-basins runoff on this river is estimated herein. The major dissolved ions, Total Suspended Solids (TSS) and trace elements dissolved and particulate (TE) annual loads estimated herein for the Loire River are based upon the water flow rates provided by the Banque Hydro site (www.hydro.eaufrance.fr) and the pollutant concentrations provided by Agence de l'Eau Loire Bretagne. Since for Loire River flow measurements and concentrations were measured by different authority, they are measured in different location on the Loire River. For this reason, the calculations were conducted using measured flow and concentrations used were selected on the nearest locations. The flow used was that measured at Gien with code station (K4180010) with accumulated area of bassin 35500 km², while the measured concentrations

used for calculations is at Jargeau. These two locations are the most nearest locations situated at ca 50 km of the sampling points of the three sub-bassin (Figure 4.2 and 4.3).

In this case for the Loire River, flow measurements are available at daily time steps in the Banque Hydro site while the concentrations of other parameters are available on a non-regular basis i.e. once or twice a month by Agence de l'Eau Loire Bretagne.

The annual load which is represented by the symbol F_T and its SI (units t. year⁻¹) is obtained by multiplying the mean concentrations that was calculated using the flow weighted concentration method as identified in Equation 4.5 and the sum of daily flows during calculation period (Walling et al., 1992; Mano et al., 2009). Equation 4.6 presents the mathematical expression that determines cumulative load F_T over a period of one year which is calculated as the sum of daily load over this period and given by:

$$CME_{moy} = \frac{\sum_{j=p}^P CME_j \times V_j}{\sum_{j=p}^P V_j} \dots\dots\dots (Eq. 4.5)$$

CME_{moy} = mean concentration of the pollutant in (mg. L⁻¹);

V = volume transferred during event (L).

$$F_T = \sum T(i) \times CME_{moy} \dots\dots\dots (Eq. 4.6)$$

$\sum T(i)$ = period of time

The pollutant load in individual sub-basin for both dry and wet weather conditions was calculated. The dry weather was included since as mentioned before the outfalls of these catchments to Loire River were found to have a considerable dry weather flow, except for sub-basin 3. All the load estimates used in this study were calculated for the nine-month period from April 2015 to December 2015. Since the data available only for this period the estimation load was done for one year (annual load) by linear interpolation. Table 4.4 and 4.5 summarises the impact of the three sub-basins on the Loire River for the major cations anions, Total Suspended Solids (TSS), and dissolved and particulate TE.

For our case study the contribution of TSS total annual loads of the three urban sub-basins were found to be 625.99 and 15.14 tons for WWF and DWF respectively. These values representing about 1.62% and 0.04% for the TSS in the Loire River with annual values of 38561.94 (table 4.4). The total annual load of TSS of four main wastewater treatment plants (WWTP) was found to be 142.69 tons during the same period. Results demonstrated that there were considerable differences between the load of TSS of the three urban sub-basins and load of the four main WWTP in term of TSS. The load

of the three urban sub-basins was set approximately 166.61% higher than the load of the four main WWTP

In fact, this percentage is considered as one of the most remarkable factors that confirmed the importance of the impact of urban areas on Loire River in comparison with traditional load of TSS from WWTP. Moreover, as there are no monitoring program for assessing the water quality of this zone and the Loire River, this could lead to a general under-estimation of impact and the real load of TSS on the Loire River especially there is no doubt that the drainage area of the Loire River is more than 99% of the Isère drainage area.

For major cations anions results indicate that there is insignificant impact of their loads on the Loire River (Table 4.4). On the other hand, the flux of the NH_4^+ is the only parameter that has a significant value, representing about 35% of the Loire River load.

For TSS, a few studies have made attempts to determine the contribution of urban runoff to natural hydrosystems for example for Isère River southeastern France (drainage basin 11 800 km², mean annual discharge 180 m³.s⁻¹) (Dutordoir,2014). The magnitude of long-term two years (2011-2012) and short-term of floods impacts associated with the inputs of urban runoff were investigated. In fact, continuous monitoring of flows (Q) and of TSS (by turbidity) was performed both in the natural environment and in urban storm and sewer networks. This study showed that the contribution of over flows of urban sub-basins and the WWTP of the Grenoble agglomeration for the TSS were 3668 and 3460 tons for 2011 and 2012 respectively as reported in Table 4.4. The flow of over flows of urban sub-basins was 961 and 1316 tons for the same period, that is to say the percentage of over flows of urban sub-basins was 26% and 38% for this contribution

These values represent about 0.4% and 0.2 % for the TSS of Isère River with values of 995 349 and 1 639 507 tons for 2011 and 2012.

Table 4-4: Estimate of annual load of the major cations, anions and TSS (t.year⁻¹) during wet weather and dry weather flow (mean) for the different sub-basins of this study compared to values reported in the literature.

| Catchments | Cl ⁻ (t.year ⁻¹) | | NO ₂ ⁻ | | NO ₃ ⁻ | | SO ₄ ⁻ | | Na ⁺ | | NH ₄ ⁺ | | Mg ⁺⁺ | | K ⁺ | | Ca ⁺⁺ | | TSS | |
|------------|---|-------|------------------------------|------|------------------------------|----------|------------------------------|----------|-----------------|----------|------------------------------|-------|------------------|----------|----------------|----------|------------------|-----------|----------|----------|
| | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF |
| Sub-basin1 | 40.98 | 2.49 | | 0.11 | 1.59 | 0.21 | 25.66 | 1.19 | 26.90 | 1.76 | 1.24 | 0.31 | 2.98 | 0.07 | 4.62 | 0.29 | 74.50 | 4.07 | 46.95 | 0.23 |
| Sub-basin2 | 119.62 | 77.25 | | 1.05 | 101.07 | 2.95 | 163.25 | 13.59 | 81.44 | 50.25 | 12.20 | 4.42 | 5.88 | 1.16 | 18.73 | 4.67 | 228.80 | 58.55 | 341.31 | 14.91 |
| Sub-basin3 | 131.19 | | | | 27.14 | | 43.35 | | 244.63 | | 9.81 | | 3.58 | | 21.83 | | 285.22 | | 237.74 | |
| La Loire* | | | | | 33653.24 | 33653.24 | 69977.51 | 69977.51 | 57628.54 | 57628.54 | 64.79 | 64.79 | 23554.52 | 23554.52 | 15642.03 | 15642.03 | 140412.39 | 140412.39 | 38561.94 | 38561.94 |
| A | | | | | 129.79 | 3.16 | 232.26 | 14.78 | 352.97 | 52.01 | 23.25 | 4.74 | 12.43 | 1.23 | 45.18 | 4.96 | 588.51 | 62.62 | 625.99 | 15.14 |
| B | | | | | 0.36 | 0.01 | 0.33 | 0.02 | 0.61 | 0.09 | 35.88 | 7.31 | 0.05 | 0.01 | 0.29 | 0.032 | 0.42 | 0.04 | 1.62 | 0.04 |
| C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 995349 | 1639507 |
| D | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 3668 | 3460 |
| E | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0.37 | 0.21 |

A sum(mean) of three sub basins

B % (sum mean/ mean of Loire River)

* data of discharge from Banque Hydro and data of concentrations from Agence de l'Eau Loire Bretagne

C Data relating Isère River 2011 and 2012 (Dutordoir, 2014)

D Data relating to runoff for the agglomeration of the Grenoble (four catchments)(Dutordoir, 2014)

E % (sum of runoff / sum of Isère River)

For particulaires TE, for our case study annual values found were 39.48, 186.21 and 25.57 kg.year⁻¹ for Cu, Zn and Pb respectively, their contributions for the Loire River being about 1.28%,

2.58% and 1.68%. (Table 4.5) while for the case of Isère River dissolved concentrations were below analytical detection limits. For the particulate phase the contribution of over flows of urban sub-basins and the WWTP of the Grenoble agglomeration for Cu, Zn and Pb were found to be 702, 2199, and 346 Kgs respectively for 2012. This contribution represented 1/1000 of the load of the Isère River.

Table 4-5: Estimate of annual loads of TE (kg.year⁻¹) during wet weather and dry weather flow (mean) for the different sub-basins compared to values reported in the literature.

| Catchments | Liquid phase | | | | Solid phase | | | | | | | |
|--------------|-------------------------------|----------|---------|---------|-------------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|---------|
| | (kg.year ⁻¹) (Cu) | | Zn | | Cu | | Zn | | Cd | | Pb | |
| | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF | WWF | DWF |
| Sub-basin1 | 7.96 | 0.07 | 36.74 | 0.28 | 3.79 | 0.05 | 33.26 | 0.21 | 1.56 | 0.06 | 2.79 | 0.00 |
| Sub-basin2 | 45.03 | 0.78 | 156.21 | 3.57 | 30.50 | 3.11 | 134.45 | 5.81 | 0.94 | 0.60 | 19.82 | 1.17 |
| Sub-basin3 | 27.16 | | 210.48 | | 5.19 | | 18.49 | | 0.14 | | 2.95 | |
| Loire River* | 23554.52 | 23554.52 | 4642.30 | 4642.30 | 3074.67 | 3074.67 | 7218.80 | 7218.80 | 33.42 | 33.42 | 1520.63 | 1520.63 |
| A | 80.15 | 0.86 | 403.42 | 3.85 | 39.48 | 3.16 | 186.20 | 6.02 | 2.65 | 0.66 | 25.57 | 1.18 |
| B | 0.34 | 0.00 | 8.70 | 0.08 | 1.28 | 0.10 | 2.58 | 0.08 | 7.93 | 1.97 | 1.68 | 0.08 |
| C | | | | | 705 | | 2248 | | | | 332 | |
| D | | | | | 702 | | 2199 | | | | 346 | |

* Data of discharge from Banque Hydro and data of concentrations from Agence de l'Eau Loire Bretagne

A Sum(mean) of three sub basins

B % (sum mean / mean la

Urban runoff remains among the most important the causes of pollution and degradation of natural environments even though the quantity of dischargeable effluent is relatively small. To understand the impacts of urban runoff on the Loir River, urban runoff samples have been analysed for global water quality parameters in three urban sub-basins through Orléans city in north-central France.

Specifically an increase of specific fluxes of BOD₅, DOC and TN was observed in the sub-basin 2, due to the presence of 40% of the impervious areas in industrial zones and expressways, in time, this presence can also be the reason that Cu had a high load in this sub basin. COD values had a notable pattern, as they were nearly similar sub-basin 1 and 2.

The focus on the evaluation of the contribution of different sources of pollution showed that the presence of a 100 ha of former vineyards beside the sub-basin 1 and in addition to the 200 ha of the residential area might be the main factors contributing to the increase of specific fluxes of Mg²⁺, K⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻. While for of Ca²⁺ and NO₃⁻ were the highest for sub-basin 3. This may be attributed to the fact that sub-basin 3 has the largest residential area; Zn had an also high load in this sub basin and this may be due to mixing with wastewater, bathroom wastewater and gutter.

In general, results indicated that there is a small impact of these polluted three sub-basins on the Loire River in terms of annual load. This is due to the small catchment area of the three sub-basins (48 km²) compared to the catchment area of the river (35500 km²).

Future work is required with an adequate sampling frequency and water quality monitoring to identify the significance of the sources of pollution.

Finally, this study is considered as the first that has identified the extent; nature and source of water quality impacts on the Loire River and it could serve as a useful tool for rehabilitation and monitoring since it identifies the major source of adverse water quality impacts.

4.7 Reference

- Arnaud-Fassetta, G., Carcaud, N., Castanet, C., Salvador, P.-G., 2010. Fluvial palaeoenvironments in archaeological context: Geographical position, methodological approach and global change—Hydrological risk issues. *Quat. Int.* 216, 93–117.
- Becouze-Lareure, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. INSA—Lyon.
- Chambers, L.G., Chin, Y.-P., Filippelli, G.M., Gardner, C.B., Herndon, E.M., Long, D.T., Lyons, W.B., Macpherson, G.L., McElmurry, S.P., McLean, C.E., 2016. Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Appl. Geochem.* 67, 1–20.
- Dhivert, E., Grosbois, C., Rodrigues, S., Desmet, M., 2015. Influence of fluvial environments on sediment archiving processes and temporal pollutant dynamics (Upper Loire River, France). *Sci. Total Environ.* 505, 121–136.
- Dutordoir, S., 2014. Bilan des flux de métaux, carbone organique et nutriments contenus dans une rivière alpine : part des rejets urbains de l'agglomération de Grenoble et apports amont (Isère et Drac) (phdthesis). Université de Grenoble.
- Ebbert, J.C., Wagner, R.J., 1987. Contributions of Rainfall to Constituent Loads in Storm Runoff from Urban Catchments. *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 23, 867–871. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1987.tb02964.x>
- Emerson, D.G., Vecchia, A.V., Dahl, A.L., 2005. Evaluation of drainage-area ratio method used to estimate streamflow for the Red River of the North Basin, North Dakota and Minnesota.
- Garnaud, S., 1999. Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.
- Gasperi, J., Kafi-Benyahia, M., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gromaire, M.-C., Chebbo, G., 2006. Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps sec dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. *TSM Tech. Sci. Méthodes Génie Urbain Génie Rural* 23–34.
- Gianfagna, C., 2012. Estimation of solute fluxes from ungaged headwater catchments in the catskill park of New York state. SYRACUSE UNIVERSITY.
- Goonetilleke, A., Thomas, E., Ginn, S., Gilbert, D., 2005. Understanding the role of land use in urban stormwater quality management. *J. Environ. Manage.* 74, 31–42.
- Gromaire, M.C., 1998. Urban wet weather pollution in combined sewer systems: origins and characteristics. *Environ. Sci. Technol. Ph Thesis Ecole Natl. Ponts Chaussees* 507.
- Grosbois, C., 1998. Géochimie des eaux de la Loire contributions naturelles et anthropiques quantification de l'érosion.
- Ha, H., Stenstrom, M.K., 2003. Identification of land use with water quality data in stormwater using a neural network. *Water Res.* 37, 4222–4230.

- House, M.A., Ellis, J.B., Herricks, E.E., Hvitved-Jacobsen, T., Seager, J., Lijklema, L., Aalderink, H., Clifford, I.T., 1993. Urban drainage–impacts on receiving water quality. *Water Sci. Technol.* 27, 117–158.
- Jin, Z., Zhang, X., Li, J., Yang, F., Kong, D., Wei, R., Huang, K., Zhou, B., 2017. Impact of wastewater treatment plant effluent on an urban river. *J. Freshw. Ecol.* 32, 697–710.
- Kafi, M., Gasperi, J., Moilleron, R., Gromaire, M.-C., Chebbo, G., 2008. Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris. *Water Res.* 42, 539–549.
- Leutnant, D., Muschalla, D., Uhl, M., 2016. Stormwater Pollutant Process Analysis with Long-Term Online Monitoring Data at Micro-Scale Sites. *Water* 8, 299.
- Macaire, J.-J., Isabelle, G.-O., Bacchi, M., Cocirca, C., Patryl, L., Rodrigues, S., 2013. Petrography of alluvial sands as a past and present environmental indicator: case of the Loire River (France). *Int. J. Sediment Res.* 28, 285–303.
- Mano, V., Nemery, J., Belleudy, P., Poirel, A., 2009. Assessment of suspended sediment transport in four alpine watersheds (France): influence of the climatic regime. *Hydrol. Process.* 23, 777–792.
- Négre, P., Grosbois, C., Kloppmann, W., 2000. The labile fraction of suspended matter in the Loire River (France): multi-element chemistry and isotopic (Rb–Sr and C–O) systematics. *Chem. Geol.* 166, 271–285.
- Sandroni, V., Smith, C.M.M., Donovan, A., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta* 60, 715–723. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00131-0)
- Sarukkalige, R., Priddle, S., Gamage, D., 2012. Evaluation of the Impacts of Land Use on Storm Water Quality: Case Study from Western Australia. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 3, 20.
- Walling, D.E., Webb, B.W., Woodward, J.C., 1992. Some sampling considerations in the design of effective strategies for monitoring sediment-associated transport. *Eros. Sediment Transp. Monit. Programme River Basins* 210, 279–288.

CHAPITRE 5

*Ce chapitre est presente sous forme d'article. Il sera l'objet
d'une soumission future*

5 Applied conceptual buildup/washoff models to estimate water quality parameters fluxes: case of Orléans city, France

5.1 Résumé du chapitre 5

L'objectif de cette étude était d'estimer à l'aide d'un modèle conceptuel les flux de polluants des rejets urbains de temps de pluie dans l'agglomération d'Orléans (ville de taille moyenne à faible activité industrielle, France). En particulier, l'objectif était de prendre en compte les paramètres qui n'ont pas été pris en compte dans les anciennes études en utilisant deux versions de modèles conceptuels dits d'accumulation/lavage-transport (buildup/wash models, BUWO): la version classique qui considère que l'accumulation des polluants a une forme exponentielle et une version modifiée dans laquelle l'accumulation a une forme logarithmique. Les résultats obtenus avec les modèles sont comparés aux valeurs mesurées lors des campagnes de terrain menées sur les trois grands sous-bassins urbains de l'agglomération (superficies de 463 à 2257 ha) avec des pentes moyennes (8 à 18%) et des plans d'occupation des sols contrastée.

Les paramètres mesurés et évalués avec les modèles sont les matières en suspension (MES), les concentrations en ions majeurs (Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+) et (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-), le carbone organique dissous (DOC), l'azote total (TN), la demande chimique en oxygène (COD), la demande biochimique en oxygène à 5 jours (BOD_5) et à 28 jours (BOD_{28} ou UBOD pour Ultimate Biological Oxygen Demand). Les flux en éléments traces métalliques (TE) dans la phase dissoute (Cu et Zn) et pour la phase particulaire (Cu, Zn, Cd et Pb) ont également été mesurés et modélisés. Entre avril 2015 et juin 2017, 11 prélèvements ponctuels pendant des épisodes de pluie ont été échantillonnés aux exutoires des 3 sous-bassins urbains étudiés.

Les résultats montrent que les deux versions évaluées du BUWO ont des performances acceptables pour les MES. Pour le sous bassin 2, les coefficients de Nash-Sutcliffe (NS) étaient de 0,84 et 0,85 et les coefficients de corrélation (R) de 92% et 93%, respectivement pour la version originale et la version modifiée. NS variait entre 0,32 et 0,40 et R entre 63% et 65% pour les sous-bassins 1 et 3. Cela peut s'expliquer par les caractéristiques des sous-bassins. Le sous-bassin 2 est caractérisé par la présence d'une forêt de 600 ha comme principale source de MES par temps de pluie (concentration mesurée médiane $72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), alors que pour les sous-bassins 1 et 3 les concentrations sont beaucoup plus faibles (26 et $34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivement). Les performances des deux modèles sont très proches dans chacun des sous bassins étudiés. Dans le cas du bassin versant de Chassieu (Lyon, 185ha, pente moyenne 0,4%), composé des réseaux séparés et d'une surface imperméable qui occupe 75% du bassin, les performances du modèle modifié étaient supérieures à celle du modèle original.

Pour le COD, les deux versions ont données des corrélations satisfaisantes : NS entre 0,79 à 0,93 R compris entre 91% à 98%, pour les trois sous-bassins avec une large variabilité de flux entre 4 et 74 kg. ha⁻¹. Les résultats des modèles obtenus pour le COD concordent et suivaient la même tendance que celle du site de Chassieu à Lyon (Dembélé, 2010).

Pour les éléments traces Cu, Zn, Cd et Pb en phase particulaire, la corrélation était bonne, en accord avec les bonnes corrélations obtenues pour les MES. Par exemple pour Cd et Pb en phase particulaire, les R variaient de 92% à 98% pour les deux versions et pour les trois sous-bassins, les NS, pour le sous bassin 1 variaient de 0,82 à 0,91. Par contre, en phase dissoute, on obtenait une mauvaise corrélation pour les flux de Cu et Zn. Par exemple, les valeurs des R étaient comprises entre 6% à 34% et NS entre -0,14 à 0,09 pour les sous-bassins 1 et 3 avec les deux modèles. Pour Cu en phase dissoute, dans le sous-bassin 2, les valeurs de R étaient meilleures (65% et 57%) ainsi que celles de NS (0,40 et 0,31) pour les versions originale et modifiée respectivement.

Pour la DBO₅, les valeurs de R étaient 19%, 28% et 16%, celles de NS -0,19, -0,01 et 0,01 pour la version originale et pour sous-bassins 1, 2 et 3 respectivement. Alors que pour la version modifiée, les valeurs des coefficients de corrélation étaient 53%, 76% et 60%, celles de NS 0,07, 0,45 and 0,17. Cette faible corrélation pour le modèle original peut être due à un processus de désintégration qui n'est pas simulé dans la version originale. Il est également à noter que les coefficients R et NS avaient des valeurs élevées dans le sous-bassin 2 pour les deux versions en raison de la présence de 40% des zones imperméables (zones industrielles). Pour la DBO₂₈, les deux modèles montraient un manque d'accord pour les trois sous-bassins sauf pour le sous-bassin 3 dans la version modifiée pour laquelle on avait R \cong 70% et NS \cong 0,33.

La corrélation pour le DOC n'était correcte (76 %) que dans le sous-bassin1 avec NS = 0,54 et 0,43 dans la version originale et modifiée respectivement.

Il est à noter que pour certains paramètres, en particulier dans le cas de TN, lorsqu'un flux mesuré était inférieur à 1 kg. ha⁻¹, le modèle modifié ne pouvait pas être utilisé car les valeurs du R étaient négatives.

Cette étude est une première dans l'évaluation de l'estimation du flux des ions majeurs (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻), et (Na⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺), il n'est donc pas possible de comparer tous les résultats avec la littérature. Pour l'ion NH₄⁺, R était négatif, pour les deux versions et pour tous les bassins, NS avait seulement une valeur positive (0,99) au sous bassin 2 pour la version originale. Pour NO₃⁻, les valeurs de R variaient de 80% à 97%, le coefficient NS (de 0,74 à 0,95) avait le même comportement que R pour les deux modèles et les trois sous bassins. Par contre dans le sous-bassin-3 pour la version modifiée NS avait une valeur insatisfaisante (-1,40). SO₄²⁻ présentait à peu près la même tendance que NO₃⁻, R variaient de 71% à 95%, le coefficient NS de 0,66 à 0,89 pour les deux

versions, sauf dans le sous-bassin 3 pour lequel R était de l'ordre de 53-54% et $NS \cong 0,17$ pour les deux versions. NS avait une valeur négative (-0,01) pour le sous-bassin 2 dans la version originale. Pour Ca^{2+} , les valeurs de R étaient modérées pour les deux versions et pour l'ensemble des bassins (de 64% à 88%), compatibles avec les valeurs de NS de 0,42 à 0,65 sauf pour le sous bassin 1 ($NS = -2,68$) pour la version modifiée. NS avait une valeur comprise entre 0,18 et 0,39 pour les sous-bassins 1 et 2 pour les deux versions et négative pour le sous-bassin 3 (-2,65 et -3,44) pour les deux versions. Pour K^+ , le coefficient R était modéré et positif (60% à 82%) sauf pour le sous-bassin 1 dans la version originale où il valait 39%, NS avait une valeur comprise entre 0,18 et 0,39 pour les sous-bassins 1 et 2 pour les deux versions et négative pour le sous-bassin 3 (-2,65 et -3,44) pour les deux versions.

Pour le magnésium, les valeurs de R étaient comprises entre 51% à 65% pour le modèle original et le modèle modifié dans le sous bassins 2 et 3 et valaient 27% et 3% dans le sous-bassin 1 pour les versions originale et modifiée. Le coefficient NS, lui, avait des valeurs comprises entre -2,45 et 0,19 pour les trois sous-bassins et les deux modèles.

Pour le sodium, on a obtenu des coefficients R de 55% (modèle original) et 65% (modèle modifié) pour le sous bassin 2, 70% pour le sous bassin 3 dans la version modifiée et des valeurs comprises entre 23 à 47% dans les autres cas. NS avait une valeur positive (0,33) dans le sous-bassin 1 pour la valeur originale et des valeurs comprises entre -0,06 et -0,81 pour les autres bassins pour les deux modèles.

Pour Cl^- les valeurs R sont modérément positives (de 67% à 78%) pour les sous-bassins 1 et 3 pour les deux versions, alors que les valeurs étaient comprises entre 48% et 51% pour la version originale et la version modifiée dans le sous-bassin 2. Ce comportement est compatible avec les valeurs de NS des sous-bassins 1 et 3 (de 0,43 à 0,49) et du sous-bassin 2 (-3,32 et -0,31) pour les deux modèles.

Pour les paramètres TN, DOC, DBO_{28} , NH_4^+ , K^+ , Mg^+ et Na^+ , les résultats n'ont pas permis de créer un lien ou une relation entre le comportement de R et NS.

En ce qui concerne le comportement des principaux paramètres des modèles de qualité des eaux pluviales, il a été observé que les valeurs des paramètres d'accumulation et de lavage des polluants peuvent varier considérablement d'un polluant à l'autre. Le type de polluants joue un rôle important dans la simulation des résultats du modèle. Ce serait une perspective intéressante, de modifier les deux modèles afin de les adapter aux autres paramètres dont les mauvaises performances ont été observées dans cette étude. Les modèles pourraient ainsi être utiles dans l'estimation de l'ensemble des polluants qui entrent dans le système de drainage.

5.2 Abstract

Urban runoff pollutant fluxes were estimated in Orléans agglomeration, a medium size city with low industrial activity (France) using two versions of conceptual buildup/washoff models (BUWO): the classical version of the exponential accumulation and a modified version including the natural logarithm accumulation. This modelling approach was used water quality parameters acquired from a field investigation conducted on three major urban sub-basins of the agglomeration, covering land areas ranging in size from 463 to 2257 ha and with contrasted land use. In particular, the objective is to take account the parameters which were not considered in old studies. Measured and predicted parameters include: Total Suspended Solids (TSS), cations (Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+) and major anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-), Dissolved Organic Carbon (DOC), Total Nitrogen (TN), Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen Demand (at 5 days, BOD_5) and at 28 days, (BOD_{28} or UBOD for Ultimate BOD). Additionally trace elements (TE) fluxes for the dissolved phase (Cu and Zn) and for the particulate phase (Cu, Zn, Cd and Pb) were also measured and predicted. For each urban sub-basins, 11 individual rain events were sampled at runoff outlets between April 2015 and June 2017. Results show that both evaluated versions of BUWO have acceptable performances for TSS: Nash-Sutcliffe coefficient (NS) 0.84 and 0.85 and correlation coefficient (R) 92% and 93% for original and modified version respectively for the sub-basin 2 while it was found as (0.32 to 0.40) for NS and (63% to 65%) for R at sub basins 1 and 3. The level of these performances depends on the pollutant type and the concerned catchment characteristics. For COD the two versions gave satisfactory values (NS: 0.79 to 0.93 and R: 91% to 98% respectively) for the three sub-basins with a wide range of variability of flux from 4 up to 74 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. For BOD_5 , there was a poor agreement between measured and observed values for the original version (R: 19%, 28% and 16%), (NS: -0.19, -0.01 and 0.01) for threes sub-basins respectively while for the modified version the values of R were 53%, 76% and 60%, and NS 0.07, 0.45 and 0.17. For certain parameters, when an observed flux was less than to 1 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, in particular in the case TN, the modified version model cannot be used since the value mathematically of R would be negative. For trace elements Cu, Zn, Cd and Pb in particulate phases, the correlation was good. This was doubtless due to the influence the correlation with TSS. In dissolved phase R was low for Cu, Zn in the three sub basins (6% to 34%) and NS (-0.14 to 0.09) expect for Cu at sub-basin 2 (65% and 57%) and NS (0.40 and 0.31) for original and modified versions respectively.

Keywords: rain water; urban runoff; water quality; flux; Buildup/washoff, Conceptual model.

5.3 Introduction

Growing urbanization over the past century has generated a large portion of environmental risks to natural water bodies and degradation of the surface water quality (Chambers et al., 2016). In urbanized areas different types of pollutants are deposited on impervious surfaces such as street dust, animal faecal waste, vegetal detritus or traffic pollutants from atmospheric deposition (Gasperi et al., 2005). During rain fall events, runoff conveys these pollutants and as a consequence, water runoff from urban environments is considered to be a significant source of pollution which impacts the quality of receiving natural waters, in contrast to waste waters which is treated before reaching the natural environment (Leutnant et al., 2016). Numerous studies have highlighted the importance of different pollutant loads conveyed by urban runoff compared with the total urban pollutant load (e.g. from rain water and waste water) for cities with separated sewage systems and various size and different climatic conditions (Gromaire-Mertz et al., 1999; Gasperi et al., 2008). However practical and financial limitations usually do not allow doing this work for all individual rain events. Continuous in situ monitoring is a valuable alternative but it is still not well developed by practitioners and is at high expenses (Dembélé et al., 2013). For this reason many modeling approaches have been developed since 1970 to simulate and predict pollutant loads in urban hydro-systems (Sartor et al., 1974), their simulation being based either on statistical regression equations or physical and conceptual approaches. The calibration of the first type of simulation models is strongly sensitive to the quantity of available experimental data (Mourad, 2005). Moreover they are not very reliable when they are applied to small time steps such as 1 min time intervals (Vaze and Chiew, 2003) (Hong et al., 2016). Although physical approaches give a deep logical interpretation by suggesting that the detaching sediments is dependent on raindrop into the corresponding process, the application of physical approaches is not simple because they require the availability of large data sets that answer the detailed description of the system (Hong et al., 2016). Consequently when there is not enough data for the statistical and physical approach the only possible modelling approach is the conceptual one. However within certain parameters of the conceptual model such as sediment detachment a calibration and adjustment procedure are objectively necessary, and must be applied with satisfactory accuracy because the complex measurement and physical interpretation (Kanso et al., 2004).

Among urban storm water quality models (USQMs) the more sophisticated Buildup/washoff (BUWO) models have been formulated to predict particulate loads as a function of two phases: 1) the buildup phase which reflects the accumulation of a mass of a number of constituents during dry weather periods 2) the washoff phase which represents the eventual detachment and transport of such constituents operated by rain events (Chen and Adams, 2006). BUWO models have been extensively used in conceptual storm water quality models which use physically based equations to model some of the buildup and washoff phases identified above such as Infoworks, Mouse Urban, SWMM,...(Kanso et al., 2007; Shaw et al., 2009). Generally the part of the dataset used for

simulations of USQMs contains on one hand priority pollutants concentrations and on the other hand rainfall characteristics such as rainfall depth (TP) and antecedent dry weather period (ADWP) time duration. ADWP is a key variable in these approaches and with other parameters such as the accumulation rate in time (b_0) and the dispersion coefficient (b_1) which are a function of urbanization, land use and climate (Alley and Smith, 1981).

The original classical conceptual model (Chen and Adams, 2006) and a modified version (Dembélé, 2010) were applied to the results of these experiments. This paper presents the first description of both versions of the BUWO model, the calibration and verification procedures and the main results obtained for the more important three sub-basins in Orléans city.

The observations concern certain parameters specially TSS which is commonly used to evaluate the quality of runoff generated during a wet event and is considered as a surrogate indicator of runoff pollution (Lee et al., 2002). Additionally other water quality parameters (major dissolved ions, DOC, TN, COD, BOD₅ and TE dissolved (Cu and Zn) and particulate (Cu, Zn, Cd and Pb) were also investigated.

5.4 Material and methods

5.4.1 Study site description

Orléans is located in the Loire river basin in the central part of France. Orléans agglomeration has a population of 275.037 inhabitants. Its territory has a total surface area of 330 km² of which 72 km² of agricultural land and 91 km² of forest (Communauté d'agglomération Orléans Val de Loire, 2015). The length of the Loire river at Orleans is about 20 km. Storm water outfalls were investigated at the major outputs of the three major urban sub-basins of the Orléans agglomeration on the right bank of the Loire river: La Corne (sub-basin 1) has a total surface of 463 ha, l'Egouttier (sub-basin 2) which has a total of 20 021 inhabitants with a total surface of 2080 ha and Ormes (sub-basin 3) contains three towns (Saran 15 573, Ingré 8 317, Ormes 3 714 inhabitants) with a total surface area of 2256.9 ha (Figure 5.1).

In this study the land slope was constructed based on a 25x25 m grid digital elevation model (DEM) and 1:250.000 topographic maps. The Geographical Information System (GIS) was established with ArcGIS 10.3 .1 (ESRI Company, Redlands, California, USA) to facilitate the spatial and land use analysis. The original shape files were downloaded from the IGN (French Institute Géographique National) and used to generate the land cover map of the study area.

The land use study showed that the catchment of sub-basins 2 and 3 were predominantly (57%) occupied with impermeable surfaces (industrial, residential, roads) while this contribution for sub-basin 1 was only 50% (Table 5.1). Grasslands of sub-basin 3 consisted of 80% of permeable surface

(nearly 1070 ha), mostly located south of the sub-basin. Most of the soils of sub-basin 2 (nearly 600 ha) were occupied by forests. For sub-basin 1, about 40% (i.e. about 100 ha) of the permeable surface was former vineyard (Figure 5.1). The main land characteristics of the three sub-basins are given in Table 5.1.

The type of drainage system of sub-basins 1 and 2 are streams that directed towards covered conduit near the city center while sub-basin 3 is a storm water network for three urban sub-catchments (Saran, Ingré and Ormes, Figure 5.1).

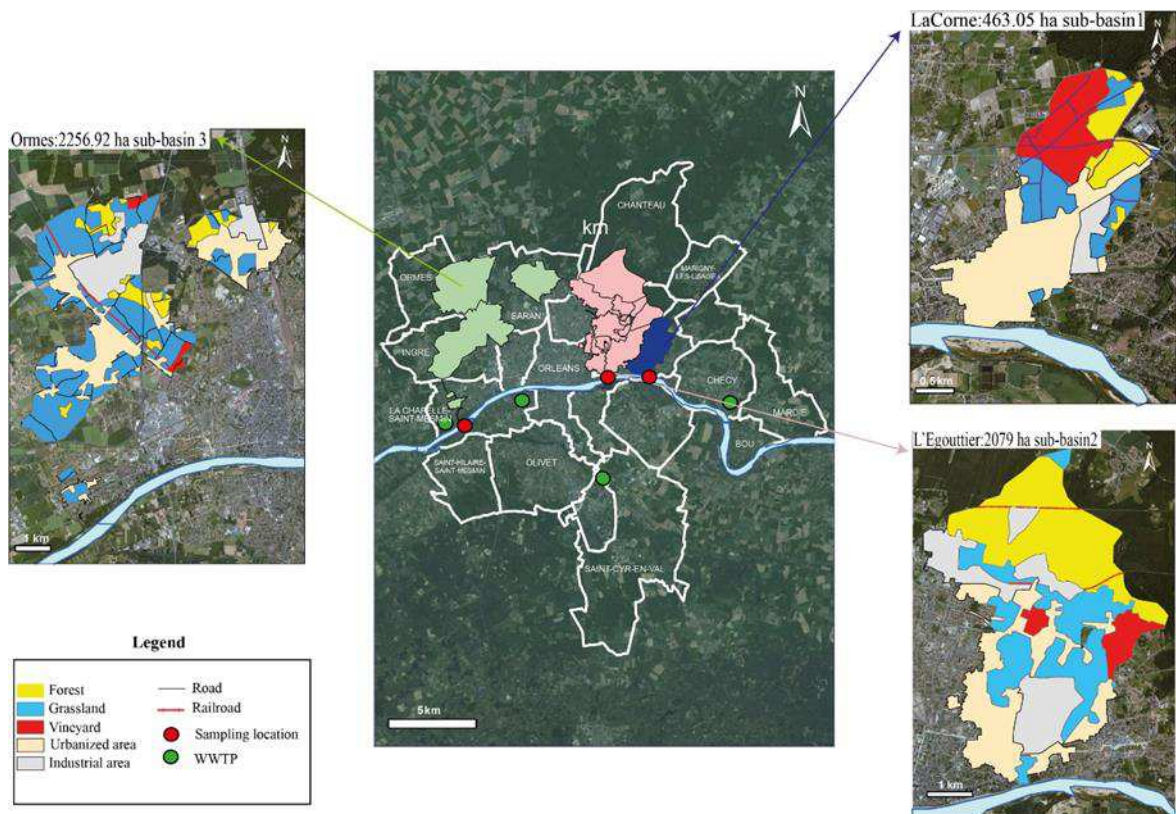


Figure 5-1: Location and principal land use characteristics of the studied urban watersheds with the location of the sampling points.

Table 5-1: Main land use characteristics of catchments.

| Land use | Sub-basin1 | | | Sub-basin2 | | | Sub-basin3 | | |
|-------------------------|------------|-------------|----------|------------|-------------|----------|------------|-------------|----------|
| | Industrial | Residential | Road | Industrial | Residential | Road | Industrial | Residential | Road |
| Area (ha) | 28.2 | 199.3 | 6.8 | 397.1 | 490.4 | 26.6 | 330.1 | 584.9 | 23.5 |
| Total surface (ha) | 463.0 | | | 2079.9 | | | 2256.9 | | |
| Impervious surface (ha) | 234.4 | | | 914.1 | | | 938.5 | | |
| Runoff coefficient | 0.5 | | | 0.4 | | | 0.4 | | |
| Mean slope% | 8.0 | | | 10.0 | | | 18.0 | | |
| Active surface (ha) | 208.4 | | | 831.9 | | | 902.8 | | |
| Drainage system | Separative | | | Separative | | | Separative | | |
| Permeable surface (ha) | Grassland | Forests | Vineyard | Grassland | Forests | Vineyard | Grassland | Forests | Vineyard |
| | 79.5 | 57.8 | 97.9 | 493.3 | 590.4 | 108.8 | 1068.1 | 201.6 | 36.2 |

5.4.2 Runoff water sampling and field measurements

Sampling campaigns of runoff water were carried out during a period of 26 months (April 2015 - Juin 2017, Table 5.2). During this period, an estimated rainfall data was provided by the station Orléans-Bricy (Table 5.2). To investigate the temporal variation of runoff water quality, sampling was performed with one single grab during the rain fall event for the WWF. For outfall runoff water samples, one litre of water was sampled in plastic pre-washed bottles at the 3 basins water outfalls.

Table 5-2: Depth of rainfall at Orléans-Bricy station, ADWP and date of sampling between April 2015 and June 2017 at the different sub-basins.

| Date | ADWP (hour) | Depth (mm) |
|------------|-------------|------------|
| 06/05/2015 | 37 | 3.2 |
| 24/11/2015 | 67 | 1.4 |
| 07/01/2016 | 30 | 6.8 |
| 03/02/2016 | 51 | 7.7 |
| 23/02/2016 | 35 | 3.8 |
| 23/05/2016 | 25 | 26.7 |
| 01/03/2017 | 90 | 8.6 |
| 07/03/2017 | 31 | 14.7 |
| 18/05/2017 | 118 | 10.1 |
| 03/06/2017 | 338 | 1 |
| 09/06/2017 | 57 | 12.5 |

5.4.3 Laboratory analysis

All materials and sampling devices used in the analytical chain (filtration unit and bottles) were previously washed with HNO₃ 10% and rinsed with ultrapure water (Milli-Q, 18.2 MΩ.cm⁻¹). Before

actual sampling, 1 liter plastic bottles were previously washed three times using water of sampling. All samples were stored at 4° C in the dark and analysed within 24h after collection.

The measurements of the catchments outfall waters were performed in-situ (pH, and conductivity) according to the specifications of Rodier et al. (2009), using a WTW Multi 3430 multi-meter device. The analyses of TE for

The in-situ parameters (pH, conductivity and DO) were directly measured in the field using a WTW Multi 3430 dissolved phase was performed on 50 mL of each 0.45 µm filtered sample (filtration under vacuum) and mixed with a drop of concentrated nitric acid prior to HR-ICP-MS (Element XR, Thermo Fisher) analysis.

For the analyses of TE for particulate phase, half of filter was treated by an acid mixture (2mL of nitric acid 65% and 1 mL hydrochloric acid 37%) and mineralised using a microwave (Multiwave ECO Anton Paar, Graz, Austria). The temperature was raised to 180°C in 5 min, and then kept constant for 5 min (the maximum power was 1000 W). The digested samples were adjusted to 50 ml with deionized water and filtered by a PTFE Millipore membrane 0.45µm (Sandroni et al., 2003). They were then analysed by HR-ICP-MS. The limit of quantification (LOQ) has been specified for Cu, Zn (1.5, 2) µg.L⁻¹ and relative standard deviation (RSD) 1.46%.

The TSS were measured on 500 mL samples of raw water samples using 47 mm diameter cellulose nitrate membrane filter with a 0.45 µm pore-size, according to AFNOR NF T90-105 method. Analysis of the (DOC) and (TN) concentrations was performed using a Shimadzu total organic carbon analyser (TOC-L, Shimadzu) on the filtered water samples using 0.45 µm. Major anions (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) and cations (Na⁺, Mg⁺, K⁺, Ca²⁺) were analyzed by Dionex ICS 900 and 1100 ion chromatography on the filtered water samples. BOD was measured on the raw samples by the manometric respirometric method, using VELP scientifica BOD devices. The COD was measured on the unfiltered samples after 2 h of decantation, following the ISO 15705:2002 sealed tube method, and using WTW C3/25 and C4/25 Cell Tests.

5.4.4 Elemental Flow calculations

To obtain the most accurate estimation of water quality parameters, it is important to calculate elemental fluxes as continuous time series. This procedure is usually used for gaged catchments. For non gaged catchments like for the present study, volumetric flow rate can be estimated using a variety of techniques as it is difficult to apply the area ratio method (Emerson et al., 2005). As the measured pollutants are concentrations expressed in mg.L⁻¹ and the conceptual model requires the flux, equation (5.1) below was used to obtain elemental fluxes during the WWF. This method was also used to calculate the flux in a case study at Lyon (Becouze-Lareure, 2010).

$$F_{EM} = \frac{M_{EM}}{S_a} \dots\dots\dots (Eq.5.1)$$

F_{EM} = mass fluxes in the outfall in SI units ($g \cdot ha^{-1}$)

M_{EM} = total mass of Pollutants (g)

S_a = active surface (ha)

S_a is the catchment area which contributes effectively to the runoff. It is estimated as the product of the total catchment area by the mean runoff coefficient which is itself calculated as the ratio runoff volume / rainfall volume (Becouze-Lareure, 2010).

$$M_{EM} = CME \times H \times S_a \times 10 \dots\dots\dots (Eq.5.2)$$

H = depth of rainfall (mm)

CME = mean concentration of pollution ($mg \cdot L^{-1}$).

5.4.5 BUWO model descriptions

Two different model formulations were used: the classical formulation of the exponential accumulation buildup-washoff model function (Bertrand-Krajewski et al., 1993) and a modified version including the natural logarithm accumulation buildup-washoff (Dembélé, 2010). For both model the assumption of the initial amount of pollutant available on the catchment surface after the previous runoff was applied (Chen and Adams, 2006; Dembélé, 2010). The two versions of model contain the same washoff phase and differ only by the buildup phase, exponential (Alley and Smith, 1981) or natural logarithm (Dembélé, 2010) accumulation.

5.4.5.1 Exponential accumulation buildup

Mathematically as shown in equation (5.3), and the final formulation of equation (5.4) after analytical integration, the amount (M) of pollutant to be accumulated on the catchment surface during antecedent dry period have an asymptotic value. This formulation is based on the assumption that the dispersion due to both wind and sweeping streets avoid the amount of pollutant accumulation rise continually. This may be a disadvantage of the formulation of this model due to the fact it will probably under rate systematically the pollutant fluxes higher than the values of fluxes used in the calibration. This model contains 4 parameters (b_0, b_1, b_2, M_0) to be estimated:

$$\frac{dM}{dADWP} = b_0 - b_1 M \dots\dots\dots (Eq.5.3)$$

$$M = \frac{b_0}{b_1} (1 - e^{-b_1 ADWP}) + M_0 e^{-b_1 ADWP} \dots\dots\dots (Eq.5.4)$$

where

$M(\text{kg}.\text{ha}^{-1})$ is the amount of pollutant per unit area on the catchment surface after a rainfall.

$b_0 (\text{g}.\text{ha}^{-1}.\text{h}^{-1})$ the constant rate of pollutant deposition.

$b_1 (\text{h}^{-1})$ the constant pollutant removal rate.

ADWP the antecedent dry weather period time duration (h).

M_0 the residual amount of pollutant after the previous runoff or street sweeping event ($\text{kg}.\text{ha}^{-1}$).

5.4.5.2 Natural logarithm accumulation buildup

This buildup module includes two informations: i) the pollutant mass accumulated rise increase with the ADWP duration and ii) the growth rate of the pollutant that decreases with the antecedent dry period duration in equation (5.5 and 5.6).

$$\frac{dM}{dADWP} = \frac{1}{ADWP} \dots\dots\dots (Eq.5.5)$$

$$M = \ln(ADWP) + C \dots\dots\dots (Eq.5.6)$$

where C is constant.

5.4.6 Pollutant washoff model

Generally washoff is mathematically modelled as an exponential decrease of initial available pollutant mass on the surface and function of rainfall intensity, runoff volume or runoff rate (Huber et al., 1988). In the present study it is assumed that pollutant washoff load is proportional to, or dependent upon, the accumulated pollutant mass on the catchment surface before the runoff event and that the pollutant washoff load is a direct function of runoff volume, which can be expressed as follows in equation (5.7).

$$EF = M(1 - e^{-b_2 TP}) \dots\dots\dots (Eq.5.7)$$

where

EF ($\text{kg}.\text{ha}^{-1}$) is the mass of pollutant washed off per unit area per rainfall event.

TP runoff event volume (mm).

b_2 pollutant washoff coefficient (mm^{-1}).

5.4.7 Model calibration and verification methods

The Generalized Reduced Gradient (GRG) algorithm which is commonly available spreadsheet software, Microsoft Excel (Barati, 2013), was used over many years as one of the most robust and reliable approaches to solve difficult nonlinear programming problems. GRG needs the initial values assumption for the parameters. Many iterations then well done to adjust until reaching an optimum solution where there is no further adjustment is required. In this study GRG is used as solver in Excel for non-linear curve fitting to estimate b_0 , b_1 , b_2 M_0 , and C (see equations from (5.3) to (5.7)) by minimizing the sum of the square of the differences between the observed data and the predicted data (f) as follows in equation (5.8)

$$f = \sum_{i=1}^n (\text{observed} - \text{predicted})^2 \dots\dots\dots (\text{Eq.5.8})$$

where n is the number of calibration sets.

Both calibration and verification performance is evaluated according to the calculated value of the Nash-Sutcliffe coefficient (Nash and Sutcliffe, 1970; equation 5.9). It is defined as one minus the sum of the absolute squared differences between the predicted and observed values normalized by the variance of the observed values during the period under investigation (percentage of explain variance; Krause et al., 2005; Criss and Winston, 2008).

Correlation coefficient (R) equation (5.10) was also used in statistics to measure how strong a relationship is between observed and predicated values for the sake of comparison. One to four observations from the data set was kept for verification and all other observations are used as the calibration data. That means the obtained correlation coefficient is based on data that are not used for model calibration to ensure the predicting capability of the calibrated model. For example for TSS the full data were nine while the data was used for calibration five.

$$\text{Nash - Sutcliffe coefficient} = \text{NS} = 1 - \frac{\sum_{k=1}^N (S_k - O_k)^2}{\sum_{k=1}^N (O_k - \bar{O})^2} \dots\dots\dots (\text{Eq.5.9})$$

where

S_k and O_k respectively the observed and calculated values

N is a number of observations

\bar{O} mean value of the observed values of the variable.

$$\text{correlation coefficient}(\text{obs}, \text{pre}) = R = \frac{\sum(\text{obs} - \overline{\text{obs}})(\text{pre} - \overline{\text{pre}})}{\sqrt{\sum(\text{obs} - \overline{\text{obs}})^2 \sum(\text{pre} - \overline{\text{pre}})^2}} \dots\dots\dots (\text{Eq.5.10})$$

Where obs and pre are observed and predicted values

5.5 Results and discussion

Both Nash-Sutcliffe coefficient (NS) and correlation coefficients (R) were used in this study for each model version and applied to each sub-basin, also the root-mean-square error (RMSE) was used to measure the difference between the performance of the modified and original model. From previous results (Table 5.3), both original and modified versions of the conceptual model can be considered as useful to predict runoff water elemental loads. Model performances vary with catchment characteristics, which would involve the generation of pollutant such as land use. For example for TSS for sub-basin 2, it seems that the NS and R of both original (0.84; 92%) and modified versions (0.85; 93%) of the developed model is significantly higher than those for sub-basin 1 and 3 (0.32 to 0.40; 63% to 65%). Figure 5.2 presents the graphical results for TSS.

This may be explained mainly by the site's characteristics related to the presence of a forest of 600 ha as the main source of wet weather TSS median (72 mg.L^{-1}), since much lower concentrations (26 and 34 mg.L^{-1}) occurred from sub-basin 1 and 3 respectively (results from our survey).

It was observed for the site of Chassieu at Lyon with separated sewer systems (total surface 185 ha with 75% of impervious industrial area, mean slope 0.4%) that the performance obtained with the modified version was generally higher than those of the original version (Dembélé, 2010). The latter tends in fact to underestimate the high flux values probably because the accumulation module that it used has an asymptote. The reason for this behaviour is due to the fact that the ADWP had enough duration of time during this study from (5.35 to 16.45 days), this duration may be sufficient to accumulate a large quantity of TSS which improves the performance of the modified version. In contrast, for our case study the performance was approximately the same for both versions for the three sub-basins, this may be the ADWP had not enough time (max duration 4.91 days) which does not allow the TSS to accumulate and would improve portability of performance of the modified version.

Significant positive NS and R values were also found for COD for both versions of the developed model between NS =0.79, R= 91% to NS = 0.93, R=98% for the three sub-basins. The amount of pollutant (COD) per unit area on the catchment surface had a wide range of variability from 4 up to 74 kg.ha^{-1} . The accumulation rate represented by the parameter b_0 varied between 288 and $698.5 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{h}^{-1}$ and shows that pollutant accumulation on the surface can be significant. The pollutant removal rate during dry weather, b_1 , is calibrated to 0.12 for most of the rain events, which indicates that the equilibrium load represented by b_0 / b_1 tends to be a large number, confirming the suggestion of the presence of unlimited supply on the surface (Al Ali et al., 2016). It can clearly be seen that the results of the classical runoff water pollutant (COD) are in agreement and followed the same trend with the corresponding literature data which was applied in Lyon (Dembélé, 2010).

Generally, for the TSS and COD the trend of NS was compatible with the trend of R. This trend was also confirmed by having a minimum value of RMSE for the model. (Table 5.3)

Table 5-3: Summary of the modelling results: the Nash-Sutcliffe coefficient values (NS), the correlation coefficient (R) and the root-mean-square error (RMSE) for physical and chemical water quality parameters.

| Pollutants | sub-basin1 | | | | | | sub-basin2 | | | | | | sub-basin3 | | | | | |
|-------------------|------------|------|-------|----------|------|-------|------------|------|-------|----------|------|-------|------------|-------|-------|----------|------|-------|
| | Original | | | Modified | | | Original | | | Modified | | | Original | | | Modified | | |
| | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH |
| TSS | 1.83 | 0.65 | 0.40 | 1.89 | 0.64 | 0.36 | 1.18 | 0.92 | 0.84 | 1.13 | 0.93 | 0.85 | 2.94 | 0.64 | 0.33 | 2.97 | 0.63 | 0.32 |
| COD | 7.67 | 0.98 | 0.90 | 7.99 | 0.98 | 0.89 | 5.17 | 0.97 | 0.93 | 5.18 | 0.97 | 0.93 | 7.04 | 0.92 | 0.83 | 7.78 | 0.91 | 0.79 |
| BOD ₅ | 1.13 | 0.19 | -0.19 | 1.00 | 0.53 | 0.07 | 1.16 | 0.28 | -0.01 | 0.86 | 0.76 | 0.45 | 1.00 | 0.16 | 0.01 | 0.92 | 0.60 | 0.17 |
| BOD ₂₈ | 1.91 | 0.05 | -0.32 | 1.77 | 0.36 | -0.13 | 2.49 | 0.40 | -0.03 | 2.53 | 0.17 | -0.06 | 1.27 | -0.07 | -0.04 | 1.27 | 0.70 | 0.33 |
| DOC | 0.22 | 0.76 | 0.54 | 0.24 | 0.76 | 0.43 | 1.25 | 0.36 | -0.17 | 1.44 | 0.03 | -0.56 | 0.57 | 0.42 | -0.24 | 1.01 | 0.44 | -2.82 |
| TN | 0.15 | 0.30 | -0.53 | 0.14 | 0.51 | -0.33 | 0.19 | 0.27 | -0.06 | 0.22 | 0.10 | -0.37 | 0.05 | -0.38 | -0.29 | 0.07 | 0.45 | -1.30 |

118

| color code | Full data | calibration data |
|------------|-----------------------------|------------------|
| | 9 | 5 |
| | 8 | 4 |
| | 5 | 4 |
| RMSE | Root mean squared error | |
| R | correlation coefficient | |
| Nash | Nash-Sutcliffe coefficients | |

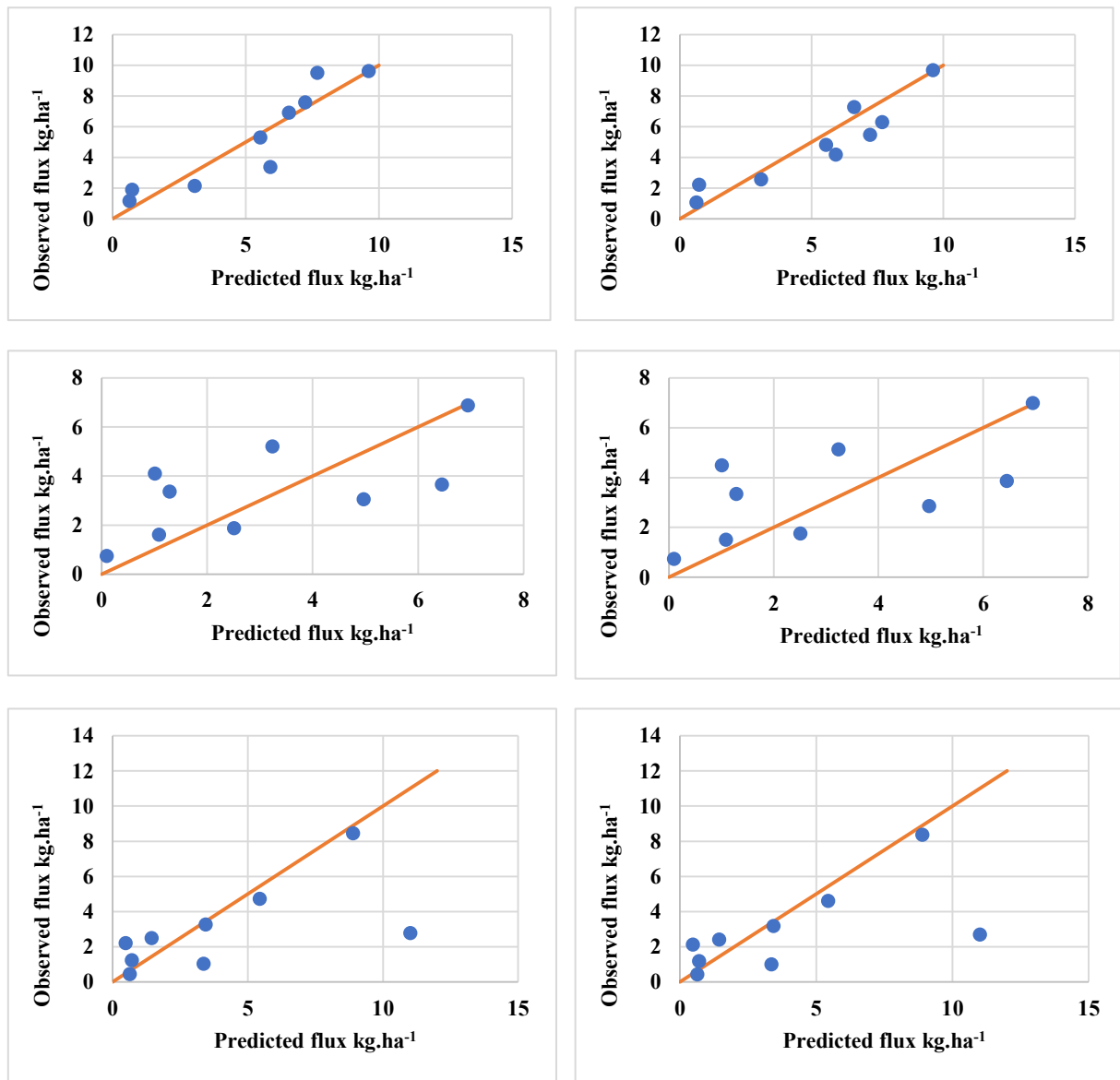


Figure 5-2: Results from original (at the left) and modified (at the right) models for TSS for different sub-basins.

For trace elements Cu and Zn in dissolved phase (Table 5.4), the NS (-0.14 to 0.09) and R (6% to 34%) were low for the three sub-basins, this may be due to lower observed flux values. expect for Cu at sub-basin 2 the NS (0.40 and 0.31) and R (65% and 57%) for original and modified versions respectively.

For trace elements Cd and Pb in particulate phase, the R were good (92% to 98%) for both versions at the three sub basins while the NS for sub basin 1(0.82 to 0.91) and for the other two sub - basins (-0.38 to 0.88) varied nonuniformly with R.

For Cu had a good performance for original and modified models respectively in sub-basin 3 (NS = 0.73 and 0.81; R=91% and 95%), positive moderate at sub-basin 2 (NS = 0.37 and 0.36; R =

62% and 63%) and weak at sub-basin 1 (NS = 0.13 and 0.10; R = 42% and 32%) while for Zn had a good performance only at sub-basin 3 (NS = 0.35 and 0.87; R = 79% and 97%) for both versions. while for the other two basins (NS = 0.02 and 0.24; R = 16% to 49%).

Generally this may be interpreted by the fact that the trace elements in particulate phase are attached with TSS and that the TSS had already a good correlation in the three sub-basins.

Table 5-4: Summary of the modelling results: the Nash-Sutcliffe coefficient values (NS), the correlation coefficient (R) and the root-mean-square error (RMSE) for trace elements.

| Pollutants | sub-basin1 | | | | | | sub-basin2 | | | | | | sub-basin3 | | | | | | |
|------------|-----------------------------|------------------|-------|----------|-------|-------|------------|------|------|----------|-------|-------|------------|------|------|----------|-------|-------|--|
| | Original | | | Modified | | | Original | | | Modified | | | Original | | | Modified | | | |
| | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | RMSE | R | NASH | |
| Cu* | 0.26 | 0.17 | -0.05 | 0.27 | 0.12 | -0.12 | 0.20 | 0.65 | 0.40 | 0.22 | 0.57 | 0.31 | 0.22 | 0.34 | 0.09 | 0.25 | 0.06 | -0.14 | |
| Zn* | 1.94 | 0.22 | 0.03 | 2.00 | -0.04 | -0.02 | 1.64 | 0.32 | 0.08 | 1.74 | -0.01 | -0.04 | 2.92 | 0.20 | 0.03 | 3.00 | -0.12 | -0.03 | |
| Cu** | 0.22 | 0.42 | 0.13 | 0.22 | 0.32 | 0.10 | 0.73 | 0.62 | 0.37 | 0.74 | 0.63 | 0.36 | 0.28 | 0.91 | 0.73 | 0.24 | 0.95 | 0.81 | |
| Zn** | 0.96 | 0.49 | 0.24 | 1.03 | 0.40 | 0.13 | 2.36 | 0.34 | 0.10 | 2.46 | 0.16 | 0.02 | 1.70 | 0.79 | 0.35 | 0.77 | 0.97 | 0.87 | |
| Cd** | 0.00 | 0.97 | 0.86 | 0.00 | 0.97 | 0.91 | 0.01 | 0.93 | 0.43 | 0.00 | 0.97 | 0.01 | 0.01 | 0.92 | 0.22 | 0.01 | 0.98 | 0.86 | |
| Pb** | 3.25 | 0.97 | 0.82 | 3.24 | 0.97 | 0.82 | 0.43 | 0.96 | 0.88 | 1.43 | 0.94 | -0.38 | 0.53 | 0.97 | 0.82 | 1.33 | 0.95 | -0.15 | |
| color code | Full data | calibration data | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 5 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 6 | 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * | dissolved phase | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ** | solid phase | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| RMSE | Root mean squared error | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| R | correlation coefficient | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nash | Nash-Sutcliffe coefficients | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

This study is considered a first of its kind in evaluating the estimation of flux for certain parameters such as biological parameters, major anions (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) and cations (Na^+ , Mg^+ , K^+ , Ca^{2+}) therefore it is extremely difficult to compare the results on some issues and conclude that any one of model involvement is the best at the present time (Table 5.5).

For TN had low R (-0.38% to 51%) and NS (-1.30 to - 0.06) for all sub-basins while DOC had only a good value for R (76% and 76%) and for NS (0.54 and 0.43) at sub-basin1 with original and modified versions and R (3% to 44%) and NS (-2.82 to - 0.17) for the other basins.

For the flux of biological parameters such as BOD_5 , the original version had a poor agreement between measured and observed values R (19%, 28% and 16%), NS (-0.19, -0.01 and 0.01) for three sub-basins respectively and the performance was unsatisfactory. This weak correlation may be due to the decay process, which is not simulated in this version while for the modified version the values of R were (53%, 76% and 60%), NS (0.07, 0.45 and 0.17) respectively may be the mathematical formulation of this version have suitable performance with the BOD_5 . It is also noted that the R and NS had a high value in the sub-basin 2 for the two versions due to the presence of 40% of the impervious areas in industrial zones, both leaching dry deposition accumulated in this studied sub-basin. For BOD_{28} both model had a lack of agreement for the three sub-basins. The R values were unsatisfactory and the NS were negative expect for sub-basin 3 for the modified version with a value of R = 70% and NS = 0.33 (Table 5.3).

For major anions and cations (Table 5.5), each parameter followed by its own behaviour, for example, for NH_4^+ , there was a negative correlation between observed and predicted values, for both versions and for all basins and NS had only a high positive value (0.99) at sub-basin 2 for original version while for NO_3^- , there was a positive correlation for both versions at all sub-basins R (80% to 97%), NS (0.74 to 0.95) had the same behaviour of R for NO_3^- except at sub-basin 3 for the modified version NS (-1.40). SO_4^{2-} had approximately the same trend of NO_3^- (NS = 0.66 to 0.89; R=71% to 95%) except, it had the moderate R (54% and 53%) and NS (0.17 and 0.17) at sub-basin3 for original and modified versions respectively and negative value for NS (-0.01) at sub-basin2 for original version.

Positive moderate R for both versions for all basins (64% to 88%) for Ca^{2+} compatible with the values of NS (0.42 to 0.65) except at sub-basin1 NS (-2.68) at the modified version. Also a positive moderate R was noted for K^+ (60% to 82%) except for original version at sub-basin1 (39%) while for NS (0.18 to 0.39) except at sub-basin3 had negative values (-2.65 and -3.44) for original and modified version receptively.

Another positive moderate R (67% to 78%) at sub-basin1 and 3 while there values were 48% and 51% for original and modified version receptively at sub-basin2 for Cl^- . This behaviour was

compatible with the values of NS at sub-basin1 and 3 (0.43 to 0.49) while at sub-basin2 NS (-3.32 and -0.31).

Mg⁺ had R (51% to 65%) in the sub-basin 2 and 3, for the sub-basin1 R 27% and 3% for the original and modified versions respectively while NS had values (-2.45 to 0.19) for the three sub basins. Na⁺ had R (55% and 65%) in the sub-basin 2 the original and modified versions respectively and 70% at sub-basin3 for the modified version while 23% to 47% for the other basins. The NS had a positive value (0.33) at the sub-basin1 for original value and (-0.06 to -0.81) for the other basins for both models.

Generally for certain parameters TN, DOC, BOD₂₈, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺, and Na⁺ the results were not allowed to create a link between the behaviour of R and NS, it was found that the NS and R has no similar trend both are relatively low with sometimes negative values for NS. These results can be explained as we mentioned the process of the model. For parameters which an observed flux less than to 1 kg.ha⁻¹ the modified version model cannot be used since mathematically the value of constants would be negative, such for the case TN.

As regards the behaviour of foremost parameters of storm water quality models are not strictly physically based, it was observed that the values of pollutant buildup and washoff parameters could vary substantially among different pollutants therefore the type of pollutants plays an important role in the simulation of the model outputs. So it was with same the point of view (Chen and Adams,2006). For example, the behaviour of different pollutant in this study such as TSS and BOD₅.

Table 5-5: Summary of the modelling results: the Nash-Sutcliffe coefficient values (NS), the correlation coefficient (R) and the root-mean-square error (RMSE) for major anions and cations.

| Pollutants | sub-basin1 | | | | | | sub-basin2 | | | | | | sub-basin3 | | | | | |
|------------------------------|------------|-------|------|----------|-------|-------|------------|-------|-------|----------|-------|-------|------------|-------|----------|------|-------|-------|
| | Original | | NASH | Modified | | NASH | Original | | NASH | Modified | | NASH | Original | | Modified | | NASH | |
| RMSE | R | RMSE | | R | RMSE | | R | RMSE | | R | RMSE | | R | RMSE | R | RMSE | | R |
| Cl ⁻ | 1.07 | 0.67 | 0.43 | 1.03 | 0.71 | 0.47 | 2.88 | 0.48 | -3.32 | 1.93 | 0.51 | -0.31 | 2.24 | 0.74 | 0.49 | 2.58 | 0.78 | 0.33 |
| NO ₃ ⁻ | 0.18 | 0.97 | 0.90 | 0.18 | 0.97 | 0.89 | 0.11 | 0.98 | 0.95 | 0.12 | 0.97 | 0.94 | 0.12 | 0.86 | 0.74 | 0.36 | 0.80 | -1.40 |
| SO ₄ ⁻ | 1.26 | 0.95 | 0.89 | 1.98 | 0.90 | 0.73 | 0.62 | 0.71 | -0.01 | 0.36 | 0.85 | 0.66 | 0.63 | 0.54 | 0.17 | 0.63 | 0.53 | 0.17 |
| Na ⁺ | 1.32 | 0.47 | 0.33 | 2.03 | 0.25 | -0.59 | 1.15 | 0.55 | -0.81 | 0.88 | 0.65 | -0.06 | 8.75 | 0.23 | -0.29 | 8.11 | 0.70 | -0.10 |
| NH ₄ ⁺ | 0.04 | -0.93 | 0.00 | 0.09 | -0.82 | -4.24 | 0.13 | -0.63 | 0.99 | 0.20 | -1.00 | -1.23 | 0.12 | -0.96 | 0.00 | 0.17 | -0.86 | -1.01 |
| Mg ⁺⁺ | 0.34 | 0.27 | 0.00 | 0.36 | 0.03 | -0.11 | 0.07 | 0.60 | 0.02 | 0.09 | 0.62 | -0.56 | 0.06 | 0.65 | -2.45 | 0.06 | 0.51 | 0.19 |
| K ⁺ | 0.32 | 0.39 | 0.18 | 0.26 | 0.63 | 0.39 | 0.25 | 0.67 | 0.36 | 0.26 | 0.60 | 0.29 | 0.28 | 0.79 | -2.65 | 0.31 | 0.82 | -3.44 |
| Ca ⁺⁺ | 4.27 | 0.64 | 0.46 | 4.21 | 0.65 | -2.68 | 1.52 | 0.88 | 0.65 | 1.55 | 0.88 | 0.64 | 3.56 | 0.68 | 0.50 | 3.62 | 0.67 | 0.42 |

| color code | Full data | calibration data |
|------------|-----------|------------------|
| | 9 | 5 |
| | 8 | 4 |
| | 8 | 5 |
| | 7 | 4 |
| | 9 | 4 |
| | 4 | 4 |

RMSE Root mean squared error
R correlation coefficient
Nash Nash-Sutcliffe coefficient

5.6 Conclusions and perspectives

It was observed for TSS for the sub-basin 2 that both versions original and modified were fitted well with Nash-Sutcliffe coefficient (NS)(0.84, 0.85) and correlation coefficient R of (92% and 93%) while it was found for (NS)(0.32 to 0.40) and for R (63% to 65%) for sub-basins 1 and 3. The results show that the performance of the two versions depends on the value of concentration of TSS in the sub-basin. Both versions gave satisfactory results for the COD for the three sub-basins NS (0.79 to 0.93) and R (91% to 98%) because the b_0 / b_1 had large numerical values at all these sub-basins. This would also mean unlimited supply on their surfaces, which increased the predicted flux. Comparison between the performances of the exponential and the natural logarithm reveals that no specific model has the best performance for all events for the predictions of COD. It was noticed that the modified version was not able to simulate reliably very low observed flux such for the case of TN. Good correlations were found in particulate phase for trace elements (Cu, Zn, Cd and Pb), this is due to the special attachment with TSS. In many cases, it appeared that there is a limitation for certain type of pollutants using the two type of versions; for example for BOD₅ in the case of original version, BOD₂₈ that did not give satisfactory results may be due to the chemical and biological decay of some constituents.

Finally different sources of supply were not taken into consideration in the models in their current formulation such as leaf fall, and de-icing salt during fall and winter as well as animal wastes that occur between events which independent of dry weather period and resulting from random phenomenon (Sage et al., 2015).

Although there are results from present studies, the data set available was limited in various aspects due to the complexity of the buildup and the washoff processes and their limited knowledge in addition to the small number of campaigns. Moreover the experimental sites were limited in number only covering three different types of land use. Thus there is a need for further in depth investigation of the mechanisms governing the generation and the transport of pollutant in urban catchments. Analysis of longer water quality time-series with site monitoring is recommended to better understand the physical processes of accumulation, washoff and erosion processes and to have a precise and accurate estimation. It would be an interesting perspective for the future, original and modified models will be modified to adapt with the other parameters which bad performance were observed in this study. With this further development the model could be useful in practice for estimating the suspended solids and other pollutants input into the drainage system.

5.7 References

- Al Ali, S., Bonhomme, C., Chebbo, G., 2016. Evaluation of the Performance and the Predictive Capacity of Buildup and Washoff Models on Different Temporal Scales. *Water* 8, 312.
- Alley, W.M., Smith, P.E., 1981. Estimation of accumulation parameters for urban runoff quality modeling. *Water Resour. Res.* 17, 1657–1664.
- Barati, R., 2013. Application of excel solver for parameter estimation of the nonlinear Muskingum models. *KSCE J. Civ. Eng.* 17, 1139–1148. <https://doi.org/10.1007/s12205-013-0037-2>
- Becouze-Lareure, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. INSA–Lyon.
- Bertrand-Krajewski, J.L., Briat, P., Scrivener, O., 1993. Sewer sediment production and transport modelling: A literature review. *J. Hydraul. Res.* 31, 435–460. <https://doi.org/10.1080/00221689309498869>
- Chambers, L.G., Chin, Y.-P., Filippelli, G.M., Gardner, C.B., Herndon, E.M., Long, D.T., Lyons, W.B., Macpherson, G.L., McElmurry, S.P., McLean, C.E., others, 2016. Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Appl. Geochem.* 67, 1–20.
- Chen, J., Adams, B.J., 2006. Analytical urban storm water quality models based on pollutant buildup and washoff processes. *J. Environ. Eng.* 132, 1314–1330.
- Communauté d'agglomération Orléans val de Loire, 2015. Rapport annuel sur le prix et la qualité du service public assainissement.
- Criss, R.E., Winston, W.E., 2008. Do Nash values have value? Discussion and alternate proposals. *Hydrol. Process.* 22, 2723.
- Dembélé, A., 2010. MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie: mesure et modélisation des flux événementiels (TSS, COD and prioritypollutants in urbanwetweatherdischarges: monitoring and modelling of eventloads). PhD Thesis, INSA, Lyon, France.
- Dembélé, A., Bertrand-Krajewski, J.-L., Becouze, C., Barillon, B., Dauthuille, P., 2013. TSS, COD and priority pollutants in stormwater–Event fluxes modelling using conceptual approach. NOVATECH 2013.
- Emerson, D.G., Vecchia, A.V., Dahl, A.L., 2005. Evaluation of drainage-area ratio method used to estimate streamflow for the Red River of the North Basin, North Dakota and Minnesota.
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Sci. Total Environ.* 407, 263–272.

- Gasperi, J., Rocher, V., Moilleron, R., Chebbo, G., 2005. Hydrocarbon Loads from Street Cleaning Practices: Comparison with Dry and Wet Weather Flows in a Parisian Combined Sewer System. *Polycycl. Aromat. Compd.* 25, 169–181. <https://doi.org/10.1080/10406630590930734>
- Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Sci. Technol.* 39, 1–8.
- Hong, Y., Bonhomme, C., Le, M.-H., Chebbo, G., 2016. A new approach of monitoring and physically-based modelling to investigate urban washoff process on a road catchment near Paris. *Water Res.* 102, 96–108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.027>
- Huber, W.C., Dickinson, R.E., Barnwell Jr, T.O., Branch, A., 1988. Storm water management model; version 4. Environ. Prot. Agency U. S.
- Kanso, A., Tassin, B., Chebbo, G., 2007. Evaluation des modèles de calcul des flux polluants des rejets urbains par temps de pluie. *Houille Blanche* 99–104. <https://doi.org/10.1051/lhb:2007025>
- Kanso, A., Tassin, B., Chebbo, G., 2004. Managing uncertainties in urban runoff quality models: A benchmarking methodology, in: *Novatech 2004*. pp. 399–06.
- Krause, P., Boyle, D.P., Bäse, F., 2005. Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. *Adv. Geosci.* 5, 89–97.
- Lee, J.H., Bang, K.W., Ketchum, L.H., Choe, J.S., Yu, M.J., 2002. First flush analysis of urban storm runoff. *Sci. Total Environ.* 293, 163–175.
- Leutnant, D., Muschalla, D., Uhl, M., 2016. Stormwater Pollutant Process Analysis with Long-Term Online Monitoring Data at Micro-Scale Sites. *Water* 8, 299. <https://doi.org/10.3390/w8070299>
- Mourad, M., 2005. Modélisation de la qualité des rejets urbains de temps de pluie: sensibilité aux données expérimentales et adéquation aux besoins opérationnels. *Inst. Sci. Appliquées Lyon Fr.*
- Nash, J.E., Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I-A discussion of principles. *J. Hydrol.* 10, 282–290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., Brunet, R., 2009. *L'analyse de l'eau-9ème édition-Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer.* Dunod.
- Sage, J., Bonhomme, C., Al Ali, S., Gromaire, M.-C., 2015. Performance assessment of a commonly used “accumulation and washoff” model from long-term continuous road runoff turbidity measurements. *Water Res.* 78, 47–59.
- Sandroni, V., Smith, C.M.M., Donovan, A., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta* 60, 715–723. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00131-0)

- Sartor, J.D., Boyd, G.B., Agardy, F.J., 1974. Water Pollution Aspects of Street Surface Contaminants. J. Water Pollut. Control Fed. 46, 458–467.
- Shaw, S.B., Stedinger, J.R., Walter, M.T., 2009. Evaluating urban pollutant buildup/washoff models using a Madison, Wisconsin catchment. J. Environ. Eng. 136, 194–203.
- Vaze, J., Chiew, F.H., 2003. Comparative evaluation of urban storm water quality models. Water Resour. Res. 39.

CHAPITRE 6

*Ce chapitre est présente sous forme d'article. Il sera l'objet
d'une soumission future*

6.A Calibrated Quantitative-Qualitative MIKE URBAN (SWMM and MOUSE) model for urban runoff of a medium city (Orléans, France)

6.1 Résumé du chapitre 6

Les systèmes de gestion des eaux pluviales urbaines ont évolué tout au long de l'histoire à cause des changements de mode de vie, du développement des structures urbaines de la prise en compte des problématiques environnementales et de l'évolution des méthodes de gestion. La mesure continue du débit et les données expérimentales telles que la hauteur d'eau précipitée et les flux de polluants sont des paramètres clés pour augmenter l'efficacité de cette gestion. Cependant, elles ne sont pas toujours disponibles. Il faut alors utiliser des procédés de simulation numériques basés sur la modélisation du phénomène réel. La précision de cette modélisation dépend de son étalonnage.

Ce chapitre présente des processus d'étalonnage quantitatif et qualitatif de l'eau de ruissellement en milieu urbain. Le débit maximum et le débit total de ruissellement ont été les deux paramètres principaux de l'étalonnage quantitatif. La masse de matière en suspension (MES) était l'élément primordial pour l'étalonnage qualitatif. Le logiciel MIKE URBAN, qui équipe les deux moteurs MOUSE et SWMM, a été utilisé pour ces étalonnages qui ont été réalisés dans l'agglomération d'Orléans (ville française de taille moyenne avec un climat tempéré).

Pour l'étalonnage de la quantité d'eau, le moteur SWMM a été utilisé à partir des données de 10 pluies durant l'année 2012. Une comparaison avec les résultats obtenus avec MOUSE (déjà calibrés par la société SEMERU en 2012) a été faite. Les résultats de l'étalonnage ont indiqué que le facteur de réduction (rapport entre l'estimation et la mesure d'un volume donné de ruissellement sur une durée de temps déterminée et au même point de mesure) est un facteur important pour le processus d'étalonnage de la quantité d'eau. Les hydrogrammes ont indiqué que le débit maximum de l'hydrogramme obtenu avec SWMM était toujours inférieur à celui obtenu avec MOUSE.

Pour l'étalonnage de la qualité de l'eau à partir de masses de MES, les deux moteurs SWMM et MOUSE ont été utilisés pour simuler 8 épisodes de pluie entre 2015 et 2017. Le paramètre « accumulation des MES » était représenté par des fonctions puissance prédéfinies pour les deux moteurs. Le paramètre « lavage des MES » était représenté sous des formes différentes dans chacun des deux modèles : la concentration moyenne par événement (CME) pour le moteur SWMM et une formule particulière, fonction de l'intensité de la pluie et du taux de détachement des matières en suspension, pour le moteur MOUSE. Les résultats ont indiqué que pour SWMM il y avait une corrélation positive. Le coefficient de détermination R^2 (carré du coefficient de corrélation linéaire

R) était 0.66 entre la masse de MES « lessivée » par les eaux de ruissèlement et la hauteur des précipitations pour SWMM et la valeur était $R^2 = 0.05$ pour MOUSE. De plus, il a été montré que la qualité de l'eau (masse de MES) était toujours plus fortement impactée par le lessivage dans le modèle MOUSE que dans le modèle SWMM. Ces études fourniront une base solide pour des études futures sur la simulation quantitative et qualitative de la qualité de l'eau mais il serait préférable qu'un programme de surveillance continue soit mis en place pour confirmer ces résultats.

6.2 Abstract

This study presents a quantitative and qualitative calibration for urban runoff water considering peak flow and total runoff volume as major parameters for water quantity and total suspended solids (TSS) as a major pollutant which represents the qualitative calibration. MIKE URBAN software which supplies two engines MOUSE and SWMM was used for this calibration, which was performed for a medium city Orléans urban area, France, in a temperate climate. For water quantity calibration, SWMM engines was used with the data of 10 rain events in 2012. Also, a comparison with the results of MOUSE engines which was calibrated by SEMERU Company in 2012 was done. For water quality calibration, SWMM and MOUSE engines were used to simulate total suspended solids (TSS) mass as water quality parameters for 8 rainfall events during the period 2015-2017. The most important parameters for water quality simulation such as pollutants buildup TSS was represented by power pre-defined functions for both engines, and for pollutants washoff TSS were represented by two different strategies: 'Event mean concentration' (EMC) for the SWMM engine and the special formula which is a function of the rain intensity and a detachment rate for the MOUSE engine.

Results of water quantity calibration processes indicated that the reduction factor (ratio between estimated and measured total runoff volume for the same duration in the same area) is a major factor for water quantity calibration process. Resulting hydrographs indicate that the peak discharge of SWMM was always less than that of MOUSE. Results of water quality indicated that for the SWMM there was a small but reliable positive linear correlation ($R^2=0.66$) between the mass of washoff of TSS and the depth of rainfall while for MOUSE insignificant correlations of washoff with depth and ADWP was showed. It was also shown that the washoff calculated by the MOUSE model is always larger than that calculated by the SWMM model.

6.3 Introduction

Urban runoff increases directly with imperviousness percent of urbanized areas and the rate of urbanization and development policies. During rainfall events, runoff transports suspended matter, particulate and dissolved pollutants that accumulate on impervious surfaces. As a consequence, urban water runoff is considered as an important pollutant vector that leads to significant degradation of the water quality of the receiving natural waters (Leutnant et al., 2016; Chambers et al., 2016). The degree of these negative water quality impacts depends on the type and quantity of pollutants transferred from the urban area.

To provide an effective solution to control and minimize this impact, as mentioned by many researchers, a proper rain and waste water planning, and management of urbanization is required, knowing in advance the estimated quantities and the types of pollutants deposited on the urban area that are washed by rainfall runoff into the sewer system and hence transported to the receiving natural water bodies. The time variant estimates of the quantities of these pollutants are a useful tool to proper actions of the responsible water management authorities to reduce these effects as much as possible (Zhao et al., 2015; Giri and Qiu, 2016; Ding et al., 2016).

Computer related models are by now a useful standard tool that can be used for estimating storm water quality and quantity, for a given land-use and characteristics of an urban area and climatic conditions. Generally, for quantity simulation, these models allow rainfall storm characteristic inputs such as depth, duration and intensity and perform runoff routing on the catchment.

Surfaces and the flow into the drainage system. For water quality simulation these models principally simulate the pollutant buildup and pollutant washoff processes for different pollutants, especially for pollutants TSS, and COD (Chen and Adams, 2006)

These models have first been developed decades ago and have been subjected to extensive improvement since as there was rapid growth and elaboration of the capabilities, accuracy and reliability of these models.

The most well-known related computer models are: SWMM (Huber et al., 1975, 1988; Rossman, 2010), STORM, DR3M-QUAL (Temprano et al., 2005). Furthermore, some modeling software incorporate GIS (Geographical Information System) components like MIKE URBAN (Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016a)) as indicated by (Zoppou, 2001), a large number of models for the quantitative-qualitative simulation of this phenomenon.

Traditionally computer models integrate different kinds of hydrological models depend on theory, observations and measurements of hydrological parameters such as rainfall, runoff and drainage area. Each model needs certain input parameters such as initial losses due to surface wetting, filling of depression storage to investigate different hydrological processes, etc. to describe the catchment characteristics, the hydraulic routing process, the hydrological rainfall-runoff process and the water quality buildup and washout process (Zoppou, 2001).

The appropriate assignments of such parameters play an important role in the accuracies of the water quality and quantity estimations (FitzHugh and Mackay, 2000).

Theoretically all the input parameters needed for the models are to be measured for the system in the site under study; however, practically this is not possible in many applications due to the lack of these field measurements. Hence some of these parameters such as reduction factor have to be estimated by a calibration process. To obtain a satisfactory agreement between observed and simulated values, the parameters are changed (manually or by some automatic calibration algorithm) (Baffaut Claire and Delleur Jacques W., 1990; Liu et al., 2010).

The main restriction of water quality simulation is the difficulty of an accurate description of the land use of the catchments which generate the pollutants that are conveyed by the urban water runoff (Liu et al., 2010). In addition, temporal non-stationary and spatial non-homogeneity of the rainfall process in the same catchment impose other difficulties (Chang and Yeh, 2018)

SWMM has no linkages with GIS and the user has to use another software which are equipped with all the functionalities and linkages with ArcGIS and GIS files to be concretely based with site specific parameters which are being obtainable from the field investigations. Based on these requirements, many softwares integrate with SWMM engine such as MIKE URBAN (MIKE URBAN, 2017).

This paper describes the application of MOUSE and SWMM models embedded in MIKE URBAN to simulate the water quantity and quality processes for a 450 ha urban area of medium city, Orléans, France. This urban water management system is divided into 53 sub-catchments of different characteristics such as elevation, slope and land use to obtain an accurate simulation for both water quantity and quality as good as possible. This discretization allows achieving high level of accuracy for the land use; for example the imperviousness totally is estimated about (150 ha). For water quantity calibration, rainfall data was measured by SEMERU Company at two rain gages located at the south and the north of the catchment, the monitoring of the discharge was applied at 12 points for 4 to 15 July 2012 storm events to obtain the model calibration and verification. an 8 rain events during 2015 to 2017 was applied to obtain the behavior of water quality simulation. Even if data were not available for all catchments concerning buildup parameters, the estimation was used to give a value in accordance with the limits stated in the related literature (Egodawatta and Goonetilleke, 2007; Hossain et al., 2010). The total suspended solids (TSS), was used as a major pollutant and is considered the one of the most important pollutants in relation to storm water quality.

6.4 Materials and methods

6.4.1 Study area catchment

The experimental urban catchment, called “la Corne”, investigated in this study, is located in Orleans. It straddles the middle Loire Valley in the interior of the France. Originally, la Corne corresponds to the old route of the main drain that was a natural stream “la Brayé” taking its source from the basin located north of high road traffic and ending as an underground canal through the urban part of the town.

The basin characteristics such as its surface area is 450 ha, its mean slope is 8%, the percentage of the imperviousness of the catchment is estimated to be 50% of the study area consisting of buildings (199.3ha), roads (6.8ha) and industrial areas (28.2ha). The land cover map was generated from downloading the original shape files for a GIS from the French National Geographical Institute (www.ign.fr). The drainage area of the catchment is equipped with a separated storm sewer system which discharges storm water runoff through a 1.8 m diameter pipe and flows directly into the Loire River. This catchment area is surrounded from the west by the catchment area of the l’Egouttier and from the northeast by the Bionne River (Figure 6.1 A and B).

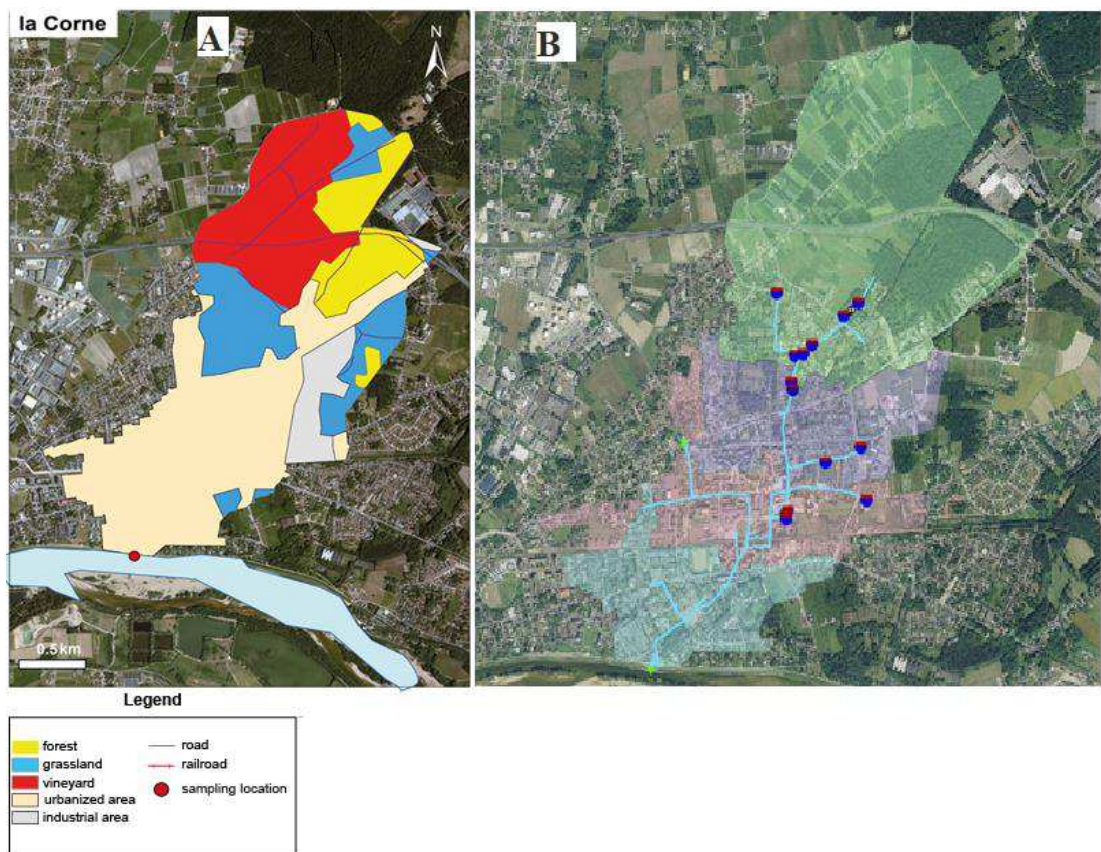


Figure 6-1: A location and principal land use characteristics of the studied urban watersheds with the location of the sampling point. B. Catchment basin, drainage network (in blue), outfall (point green), and retention basin (point red).

6.4.2 Model description

MIKE URBAN (MU) is one of the most used models, among other similar models, due to its sophisticated developed capabilities. MIKE URBAN have a user-friendly and GIS based software platform developed by the Danish Hydraulic Institute (DHI). This model is an integration of mathematical modelling that supports a range of hydrologic, hydraulic and water quality modelling tools. MIKE URBAN supplies two engines, MOUSE and SWMM, for modelling hydraulic, hydrology and water quality phenomena. (Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016a), Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016b)).

6.4.2.1 Description of the MIKE URBAN SWMM model

The US EPA's Storm Water Management Model (SWMM) is a large software package and the most widely utilized for planning, analysis and design of storm water runoff. SWMM is capable of a dynamic simulation of the movement of precipitation runoff water and pollutants from primarily urban areas through pipe/channel networks and storage/treatment facilities to the receiving water (Rossman, 2010). These earlier versions of SWMM were initially developed in 1971 which had no friendly-user GUI interface as they were mainly a text based input/output model (Huber et al., 1975). However, the recent version 5.1 of SWMM for Microsoft Windows is a freeware and user-friendly program, which is easily available to students, small municipalities and companies. Figure 6.2 presents a screenshot of the drainage network for the study area using SWMM version 5.1.

All of these processes are achieved by dividing a study area into a number of homogeneous sub-catchment areas, each containing its own fraction of pervious and impervious sub-areas. Surface runoff flow can be routed between sub-areas, between sub-catchments or between entry points of a drainage system. The hydraulic network is defined through nodes, links and outlets. 141 nodes, 146 conduits link channels and 53 sub-catchments are used for the study area.

The conceptual view of the SWMM runoff is relatively simple for a summary, where each sub-catchment surface is treated as a non-linear reservoir. There are several outflows, including infiltration, evaporation, and surface runoff. Surface runoff per unit area, Q , occurs only when the depth of water in the "reservoir" exceeds the maximum depression storage (ds), in which case the outflow is given by Manning's equation.

Flow routing within a conduit link in SWMM is starting at the upstream pipes and going downstream by using different level of sophistication solution to solve conservation of mass and momentum equations. Many options are decided by the user such as the Kinematic Wave and Dynamic Wave Routing for the simplification level of the equations of gradually varied and unsteady flow in one dimension.

SWMM water quality models simulate pollutant buildup and washoff processes on impervious surfaces. These processes are related to the land uses assigned to those areas. The classification of land use is mainly through the activities or characteristics (e.g.residential, commercial, industrial and undeveloped activities); the characteristics may also include rooftops, lawns, paved roads, undisturbed soils, etc. Land uses are defined by SWMM through many options.

Generally, SWMM user has many options for defining land uses and assigning them to sub-catchment areas. One approach is to assign to the sub-catchment a percentage of impervious surfaces and a mix of land uses adopted from the real situation. However there is another approach to create sub-catchments that uses a single land use classification along with a distinct set of the percentage of pervious and impervious area that reflects the real situation.

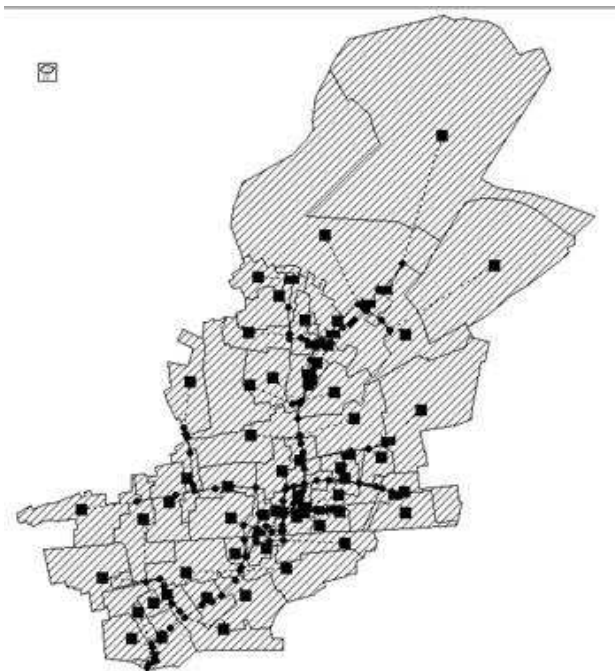


Figure 6-2: Screenshot of SWMM 5.1 showing depiction of the drainage network for the study area (141 nodes, 146 conduits link channels and 53 sub-catchments are used for the study area).

The model includes the capability to use different buildup and washoff formula. Power function was selected for this case study as pollutant buildup processes. For the power function, pollutant buildup (B, equation 6.1) accumulates proportionally to time (t) raised to some power, until a maximum limit is achieved,

$$B = \text{Min}(C_1, C_2 t^{C_3}) \dots\dots\dots (\text{Eq. 6.1})$$

where

C_1 = maximum buildup possible (mass per unit of area or curb length),

C_2 = buildup rate constant, and C_3 = time exponent.

To accomplish pollutant washoff processes (W, equation 6.2), Event Mean Concentration (EMC) washoff formula was used which is a special case of Rating Curve Washoff where the exponent is 1.0 and the coefficient C1 represents the washoff pollutant concentration in mass per liter. The conversion between user-defined volume units used for runoff and liters is handled internally by SWMM) (Rossman, 2010).

$$W = C_1 Q^{C_2} \dots\dots\dots (Eq. 6.2)$$

where,

C1 = washoff coefficient, C2 = washoff exponent, and Q = runoff rate in user-defined flow units.

Figure 6.3 presents the screenshot of the network for SWMM engine embedded in MIKE URBAN for the studied area with 141 nodes, 146 conduits link channels and 53 sub-catchments. (Rossman, 2010) mentioned that SWMM is capable to simulate urban rainfall runoff for only 1D. This is a clear limitation in simulating and modeling virtually any flood problem. However MIKE URBAN has an advantage as it enable for 1D-2D coupling to simulate urban flooding whether it involves rivers, floods in streets, floodplains, drainage networks, coastal areas, (Danish Hydraulic Institute (DHI) 2016b).

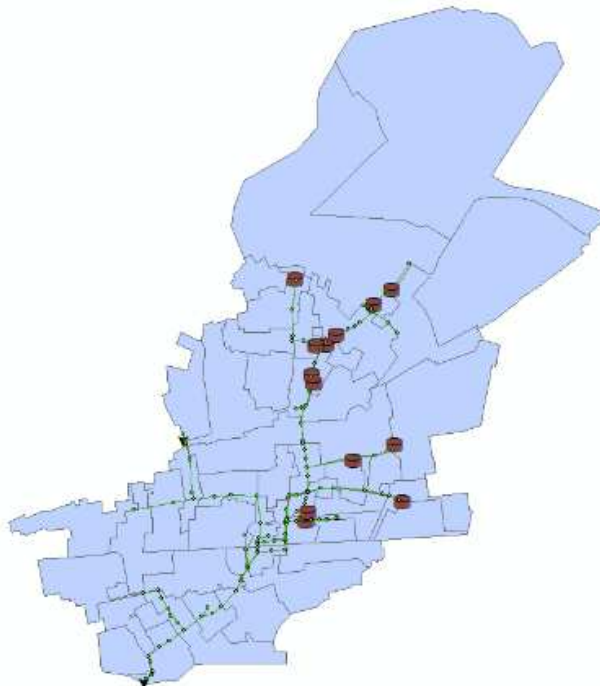


Figure 6-3: Screenshot of the network of nodes, links and catchments by SWMM engine embedded in Mike URBAN for the studied area, catchment basin, drainage network (in green), outfall (triangle), and retention basin (point brown)

6.4.2.2 Description of the MIKE URBAN MOUSE model

MOUSE short for **MO**del for **U**rban **SE**wers (Danish Hydraulic Institute (DHI) 2016a) is a powerful and comprehensive engine for modelling complex hydrology, advanced hydraulics in both open and closed conduits, water quality and sediment transport for urban drainage systems, storm water sewers and sanitary sewers. It allows for the hydrodynamic simulation of flows and water levels in urban storm drainage and wastewater collection networks. However its utilization is restricted by limited use end-users and designers because of the high software costs.

All physical processes mentioned above are simulated by discretizing the catchment into a number of sub-catchments and defining the hydraulic network through nodes, links and outlets. Also impervious percent of each sub-catchment is another important parameter that governs the relation between rainfall and runoff in sub-catchment (Danish Hydraulic Institute (DHI) 2016a). The catchment can be created as a polygon and manually delineated in MIKE URBAN. Additionally, catchment can be delineated automatically using the catchment delineation function provided in MU (Danish Hydraulic Institute (DHI) 2016c).

A catchment in MIKE URBAN is defined as a geographical boundary and treated as a hydrological unit which represents hydrological urban catchment or wastewater drainage area. The model also includes additional flows and rainfall dependent infiltration.

Generally, the rainfall-runoff relations of a rainfall catchment area produces surface runoff hydrograph in response to a rainfall event, represented by and input as a hydrograph.

Different hydrological methods such as surface runoff models (Time-Area Method (A), Kinematic Wave (B), Linear Reservoir (C1 and C2) and Unit Hydrograph Method (UHM)) are included in the model where flow starts as a result of rainfall and reached back to zero a series of surface runoff models.

Certain hydrological models are continuous in which both surface and sub-surface runoff included. These hydrological methods require a number of parameters dependent on technical details according to data requirements (Danish Hydraulic Institute (DHI) 2016b)).

For this study, Linear Reservoir (C2) unit hydrograph is set as the hydrological model for the simulation process because it is usually used as a national standard in France and also needs minimum data requirements, while the C1 unit hydrograph method is used as a standard method for Netherlands.

The runoff computation is based on a comprehensive treatment of hydrological losses (including infiltration) and the runoff routing by the linear reservoir principle.

MOUSE treats the water quality by implementing certain individual models, each model describing different processes and techniques. The first one is Surface Runoff Quality (SRQ) which is used to define a physically-based process related to sediments and pollutants accumulation period (buildup) on catchment surfaces during dry periods and the washoff process occurred during the rainfall events. The second one is the Pipe Sediment Transport (ST) model which describes the sediment transport process together with deposition and erosion in the pipe sewer network (Danish Hydraulic Institute (DHI) 2016d). The third model is the Pipe Advection-Dispersion (AD) model which expresses the process of transport of the suspended fine sediments and dissolved substances in pipe flow and Biological Processes which permits the analysis of degradation of organic matter, bacterial fate and other realistic and complex phenomena. All the models can be used individually or in relation with the others be subject to the level of the required sophistication (Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016d)). In this study only the first model (SRQ) was applied.

Buildup and pollutant wash off formula are represented in this study as follow (Danish Hydraulic Institute (DHI) 2016d).

- **The exponential buildup function**, is given as:

$$\frac{dM}{dt} = A_C - D_{rem} \cdot M \dots\dots\dots (Eq. 6.3)$$

where:

M = the accumulated mass of particles at time t (kg),

t = the time in days,

A_c = the daily accumulation rate (kg/ha/day),

D_{rem} = the removal coefficient (d⁻¹).

The coefficient D_{rem} represents the removal of particles from the surface by various mechanisms (e.g by wind, traffic, street sweeping, biological and chemical degradation) - all except washoff. The accumulated mass M will increase until a limit A_c/D_{rem} is reached.

- **Pollutant washoff**

$$V_{sr} = D_r \left(\frac{i_r}{i_d}\right)^{exp} LW(1 - \epsilon)A_s \dots\dots\dots (Eq. 6.4)$$

V_{sr} = sediment volume detached by the rain per unit of time (m³/h),

D_r = detachment coefficient for rainfall (m/h),

i_r = rainfall intensity (mm/h),

i_d = rain intensity constant (=25.4 mm/h),

exp = exponent (default value 2),

L = length of the catchment (m),

W = width of the catchment (m),

ε = porosity of the sediment,

As = fraction of surface area covered with sediment.

6.5 Results and discussion

6.5.1 Calibration for runoff quantity coefficients

6.5.1.1 MIKE URBAN MOUSE model

Catchment and rainfall characteristics are considered as the parameters that are related with the hydrologic calibration. In this study, 12 points were selected to monitor the discharge rate (Figure 6.4). The 10 rain events between 4 to 15 July 2012 described in Table 6.1 were used by SEMERU Company. The calibration procedure was applied at the retention basin “Clos de la Borde” (drainage area 90 ha) which is located at the middle of the site with the maximum level and volume of basin 108,89 m and 916m³ respectively (Figure 6.5). 2 rain gauges were installed at the north and south of the site in order to calibrate the model as precisely as possible. Also contribution coefficient was calculated which equals the active surface is divided by the total surface. The measurement campaign was carried out by SEMERU, a company in cooperation with team members of the agglomeration of the city of Orléans. The site was prepared at 31 May 2012, installed of measuring instruments at 27 June 2012, removed of instruments at 30 August 2012. The verification was done by using the rainfall of July 2012, which was the most intense rainfall throughout the whole period of measurements.

Table 6.1 presents results of the field measurement campaigns at the entrance to the retention basin Clos de la Borde over the period of July 4 to 15, 2012, as an example among other basins.

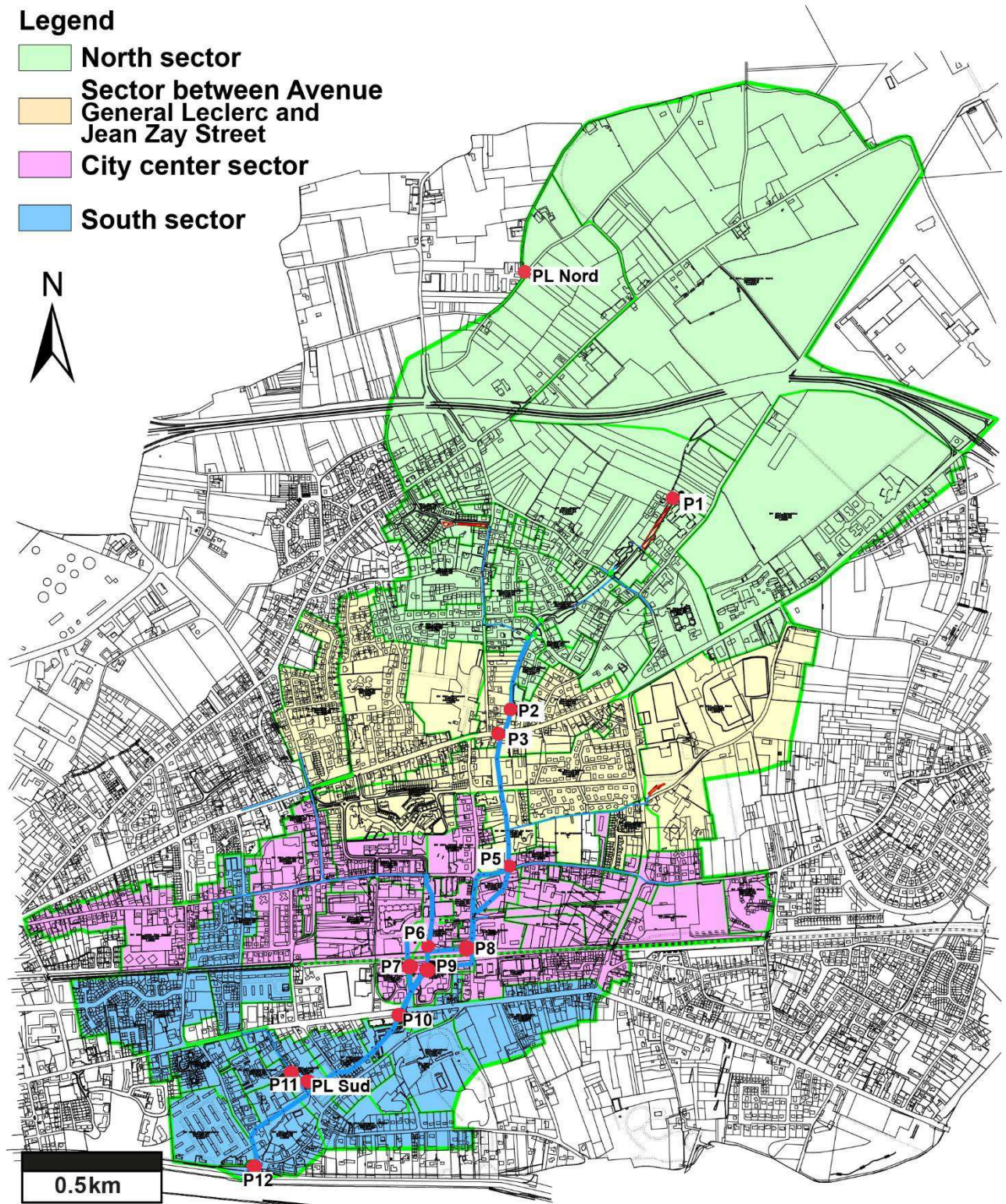


Figure 6-4: The measuring points over the whole areas which were used for hydrogeological calibration.

Table 6-1: Characteristics of the rainfall events and results of the measuring program used in entrance to the retention basin Clos de la Borde over the period of July 4 to 15, 2012.

| Date | Rainfall (mm) | The measured volume entrance to the basin m ³ | discharge l.s ⁻¹ | Contribution coefficient* |
|------|---------------|--|-----------------------------|---------------------------|
|------|---------------|--|-----------------------------|---------------------------|

| | | | | |
|-----------|------|------|-----|------------------------------|
| 4/7/2012 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7/5/2012 | 7.4 | 0 | 0 | 0 |
| 7/6/2012 | 9.2 | 14 | 2 | 0 |
| 7/7/2012 | 1.2 | 19 | 1.5 | 0 |
| 7/8/2012 | 18.6 | 217 | 14 | 0.013 |
| 7/9/2012 | 0.2 | 2 | 0.5 | 0 |
| 7/10/2012 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7/11/2012 | 6.8 | 0 | 0 | 0 |
| 7/12/2012 | 3.8 | 13 | 0.5 | 0 |
| 7/13/2012 | 23 | 1044 | 28 | 0.05 |
| 7/14/2012 | 5 | 927 | 42 | (0.206) 0.078 ⁽¹⁾ |
| 7/15/2012 | 0.4 | 15 | 1 | 0 |

*Contribution coefficient=active surface / total surface

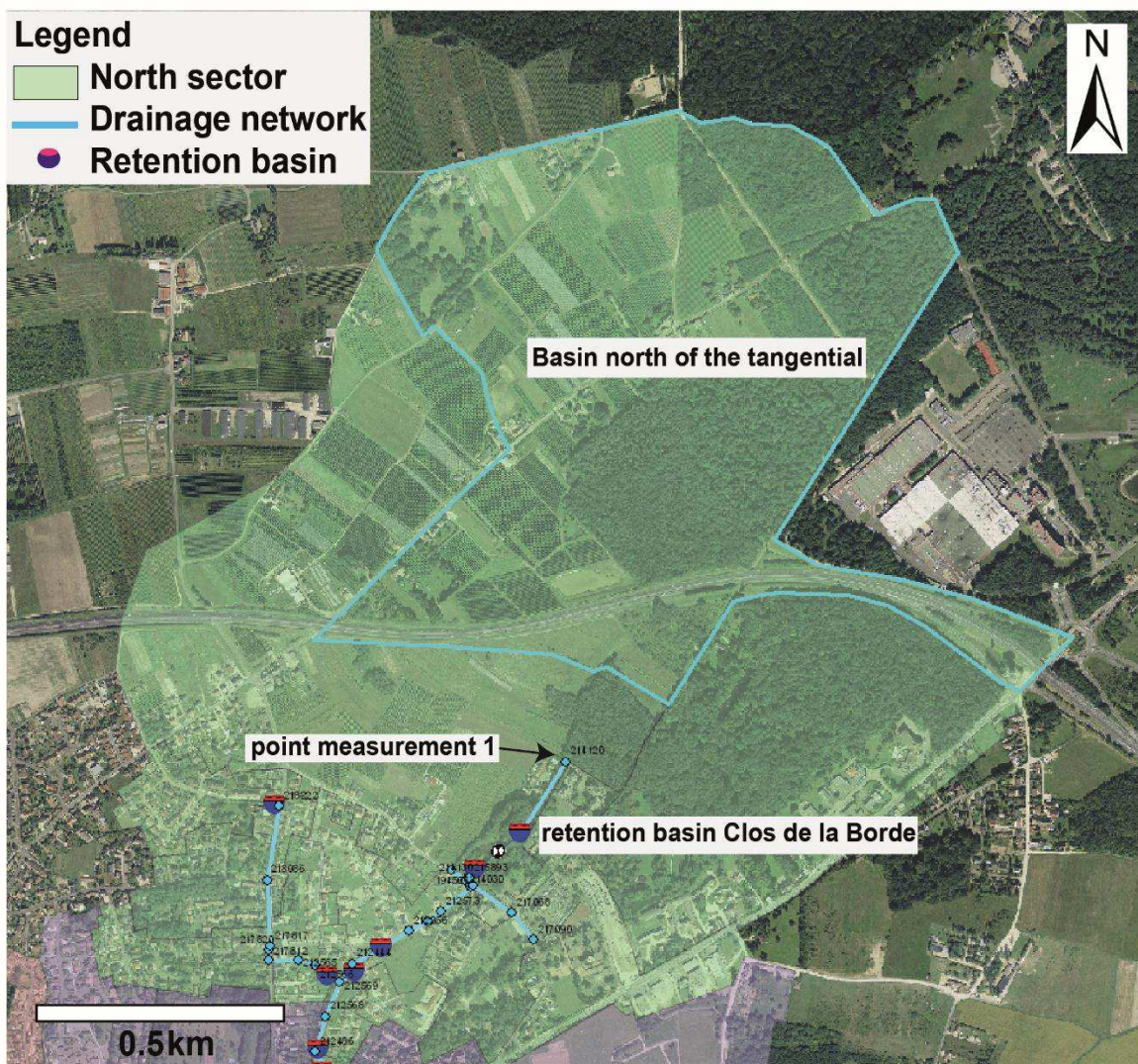


Figure 6-5: Show the location of the Clos de la Borde with its drainage area 90 ha with the location of point 1.

After the end of calibration process using the comparison between the simulated and observed values, the reduction factor was finally adjusted such that the differences between these compared

values were minimal. This factor is considered as the most sensitive parameter for peak flow and total runoff volume estimation (Liu et al., 2010)

Good results were obtained for measurement points P2, P3, P4, P6, P7, P10, P11. For P1 (Figure 6.4) there was a difficulty in calibration due to the nature of the predominantly rural catchment. For P5, the volume measured was different than the estimated one, this difference being due to the sensors clogging occurred at the beginning of rainfall. The relative error (the ratio of an error in calculated quantity to the magnitude of that quantity) on volumes is certainly below 20%. Problem of fouling of the probes could be the reason of an underestimation of the volumes for the low flows at P9. For P12 it is difficult to calibrate because of the overflow discharges in the upstream of the point of measurement.

6.5.1.2 SWMM model

The runoff generated by the SWMM in impervious areas resulted in significantly higher values than the measured flows at all of the calibration points if runoff reduction is not taken into consideration. The necessary runoff reductions could be presented by the depth of depression storage on the impervious portion of the sub-catchment and percent of the impervious area with no depression storage, which are the only form of losses used by SWMM for impervious areas (Chen et al., 2008). The hydrological reduction coefficients were calculated based on the volumetric hydrological losses and were assumed constant for each calibrated sub-catchment.

6.5.2 SWMM and MOUSE comparison

To compare the results of SWMM with MOUSE the same methodology for the MOUSE application had to be applied by annulling runoff from pervious areas. The estimation for the width of the catchment area can be obtained by first determining the maximum length of overland flow and dividing the area by this length. The width in SWMM is a parameter that tells the program how long the water has to travel to the outfall. It needs to correctly account for the entire catchment. There are many methods that may be used to calculate the width of the catchment area. This width depends on the shape of the catchment area and the location of drainage channel. For this case study the width was simply found by dividing the length of the catchment over the area ($\text{Width}=\text{Area}/\text{Length}$)

Figure 6.6 and 6.7 present the hydrograph for the SWMM and MOUSE models for the same fictional rain event type double triangle shown in Figure 6.8.

The characteristics of the rain event (Figure 6.8) indicate an intensive period: 29.9mm in 30 minutes or 59.8mm/h, the maximum intensity: 112.6mm/h and accumulated rain depth for 4 hours: 43mm. The return period of this rainfall event is 10 years.

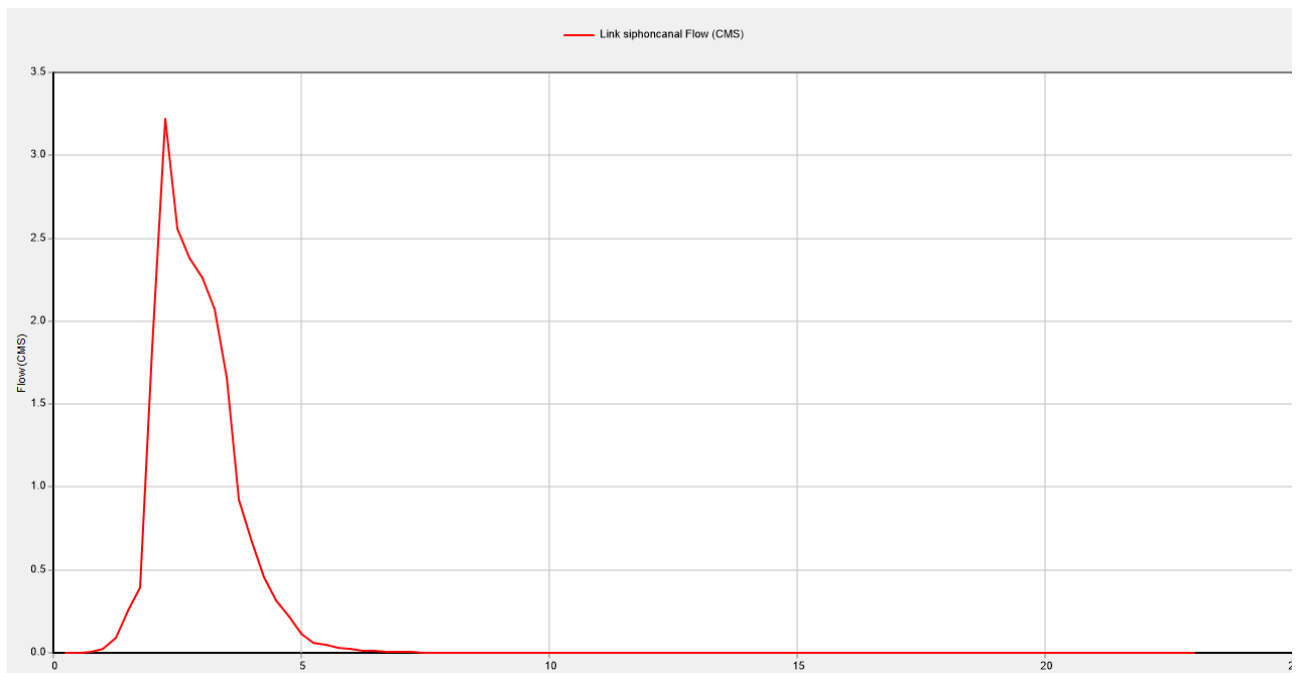


Figure 6-6: Hydrograph for the event of the return period 10 ans by using SWMM.

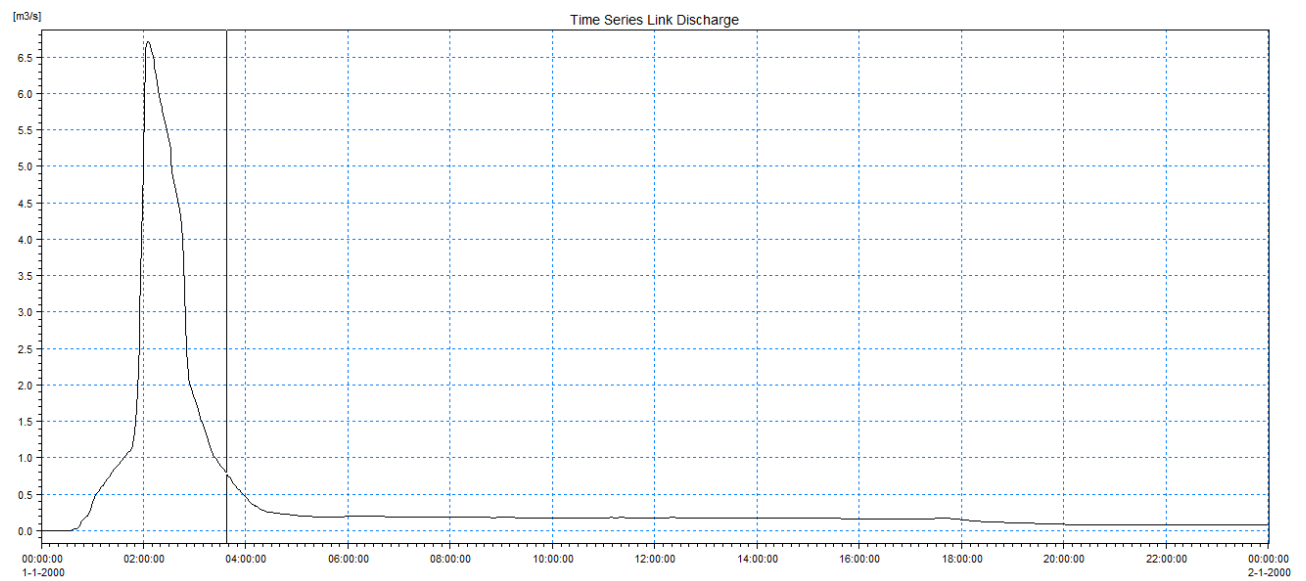


Figure 6-7: Hydrograph for the event of the return period 10 ans by using MOUSE.

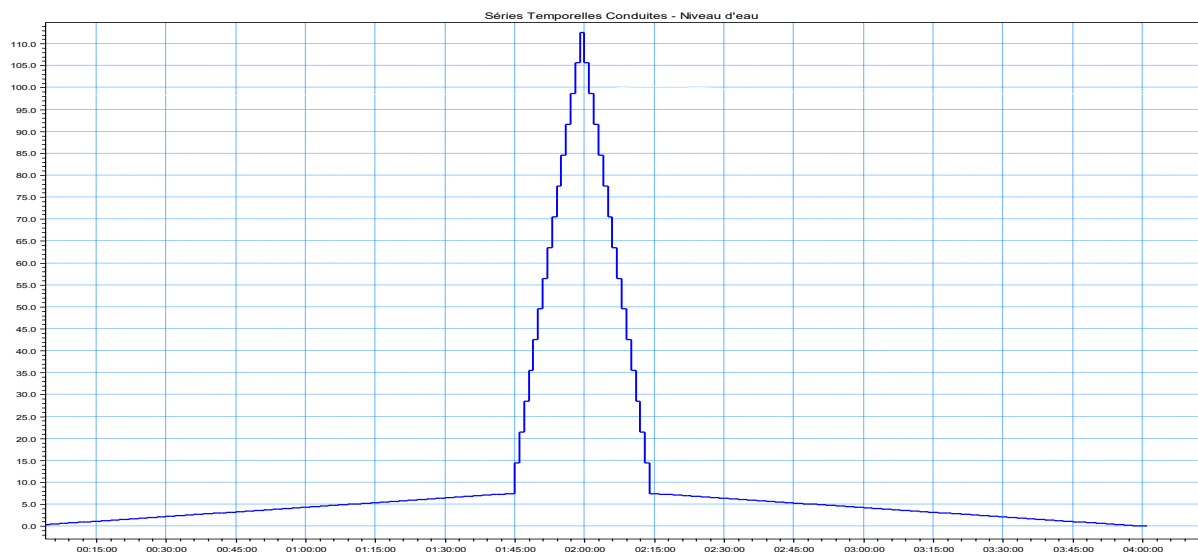


Figure 6-8: Hydrograph for the event of the return period 10 ans.

It was observed that the hydrograph found by the MOUSE model had a peak higher (two times) than the observed peak flow found by the SWMM model (Figures 6.6 and 6.7). The MOUSE hydrograph would normally close to the real case. Usually runoff models do not exceed the overestimate peak runoff if the width parameter is set appropriately.

As indicated by (Huber et al., 1988) different modeling methodologies can be used by the two engines for simulating runoff, such as the non-linear reservoir method for the SWMM model and linear reservoir C2 method for the MOUSE. Also runoff Routing was calculated using explicit numerical algorithm for the SWMM and implicit numerical algorithm for the MOUSE, these parameters play an important role in the accuracy of the simulation results.

6.5.3 Calibration of water quality coefficients

As previously described, water quality simulation contains two main pollutant processes; buildup and washoff. In its simplest form, pollutant buildup is directly dependent on the antecedent dry weather period (ADWP). This parameter is an estimation of the amount of available pollutant allowed to be accumulated over the catchment over this time period (Egodawatta, 2007). The pollutant washoff process is a function of the pollutant load available on the surface (pollutant load accumulated during the antecedent period (buildup process) and also during the period of simulation during the partial time periods where the rainfall stops (intermittent rainfall event). In addition to that the washoff is also depend on the rainfall time variation during the simulation period followed by the pollutant transport into the drainage system and subsequently to the catchment outlet which ends to the receiving water body.

The evaluation, accuracy and reliability of these models are dependent on the mathematical formulation and how well the input parameters representing the corresponding processes (FitzHugh and Mackay, 2000; Pittman, 2011).

For each software, there are many available mathematical formulations of both buildup and washoff processes as described above. The best method to select the proper representative input parameters is by calibration with field data using catchment monitoring program. More accurate selection of these parameters needs well planned and managed field studies over a long period of time that may extend many years (Cambez et al., 2008; Di Modugno et al., 2015)

Practically it is difficult to obtain a long-term dataset with good accuracy of statistical confidence for a given catchment. In the case where such data are not obtainable, alternative input parameters are usually exported from existing models based on the similarities of the catchment under study to a catchment which is being monitored. It can be hypothesized that the input parameters will be adjusted according to the investigation of pollutant processes and land use characteristics such as land use and traffic conditions on catchment surfaces.

Even though adopting a continuous monitoring program may improve the accuracy of the input parameters values selection, there is a problem of reliability in the case when the monitoring measuring instruments are installed at the outlet of the catchment where there is a mixing of the different loads that come from different land use (Bertrand-Krajewski, 2007). Therefore it is desirable to perform the monitoring at the outlet of each land use or adopting another methodology to extrapolate small-plot pollutant processes to catchment scale (Egodawatta, 2007). In this methodology data required for developing buildup and washoff process equations were generated by in-depth field investigations conducted at the outfall for each land uses. Furthermore, the use of this methodology gave other advantages in addition to scientifically valid representation as the results were clean from heterogeneity (Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016d)).

A routine of geo-processing in GIS based on land use maps and associated pollutant concentration was created under the Storm Water Quality (SWQ) module of the model package. Using this method pollution generation from different urban catchments was calculated and the Site Mean Concentration (SMC) value was evaluated for each sub catchment (Stormwater Quality Modelling)

For this case study, the 8 rain events were adopted for water quality simulation. Figure 6.9 shows depth of rainfall and date of sampling. The first stage process of water quality simulation concerning the buildup coefficients was achieved using the power function as the pollutant buildup models with an estimation rate of pollutant buildup of 1.0 kg/ha/day with a maximum buildup of 50 kg/ha because for the study area there are no available data from experimental campaign concerning the rate of pollutant buildup.

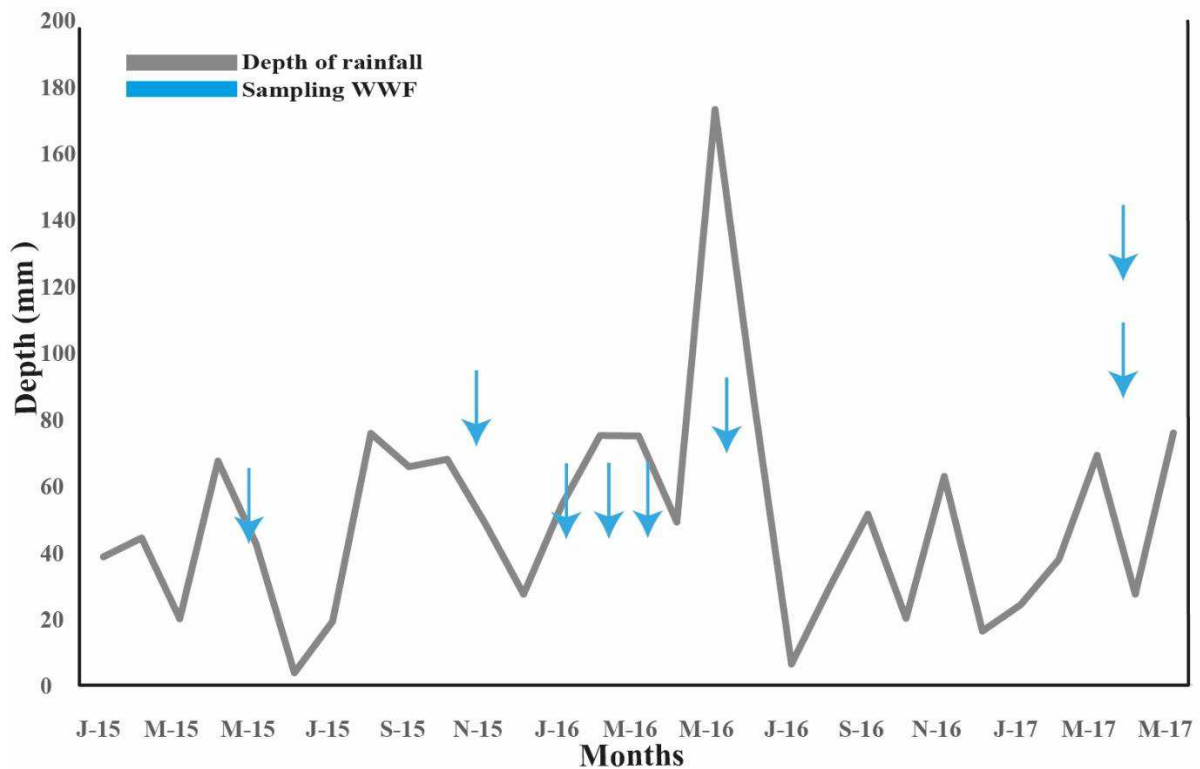


Figure 6-9: Monthly accumulated depth of rainfall at station Orléans-Bricy, and date of sampling between April 2015 and April 2017 at the different sub-basins.

These estimated values have been already used by SWMM applications for residential buildings (Huber et al., 1988; Rossman, 2010). Also these estimated values are used in other studies for other cities when there were no data available from experimental observation.(Chen and Adams, 2006; Kim et al., 2006; Ghodsi et al., 2016).

These constants were selected as input parameters for the SWMM and MOUSE engines respectively. Furthermore, for SWMM different buildup coefficients could be used to represent different land use at the same time while for MOUSE it was not possible because the technique of SWQ was not used during the estimating.

TSS was selected as the principal pollutant because it represents an efficient carrier for other pollutants and certain adsorbed chemicals (Lee et al., 2002; Kafi et al., 2008; Becouze-Lareure, 2010). The two engines calculate the same initial buildup during ADWP because they use the same Power function. Also they both calculated the same surface building-up during the entire simulation period excluding sub-periods when the rain was falling (Figure 6.10).

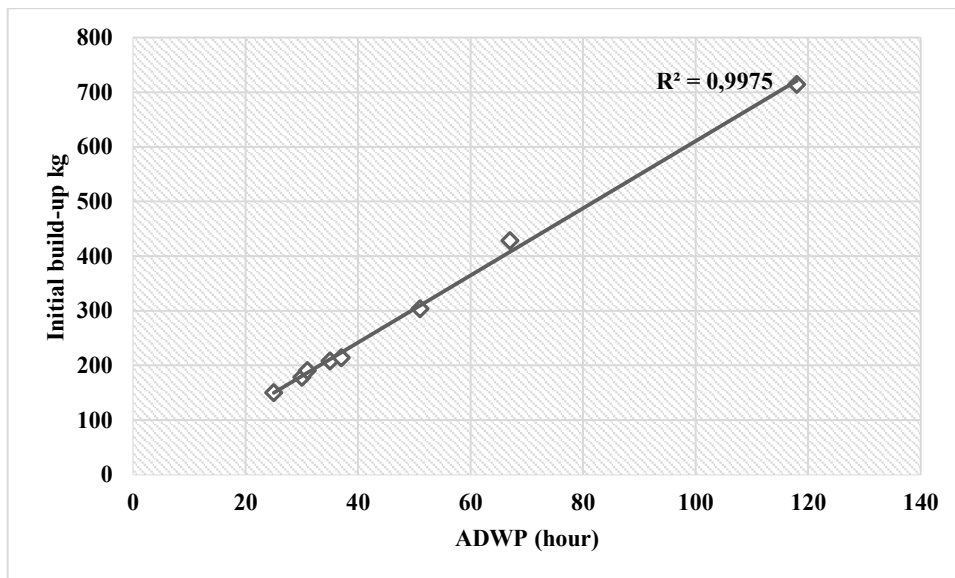


Figure 6-10: Correlation between initial Pollutant buildup (kg) with ADWP (H) as a linear function for both two engines SWMM and MOUSE.

For the second stage process of water quality concerned the washoff coefficient, in this study monitoring water quality program was not available for all catchments at 2012. However there is a localized field sampling of TSS during the three years (2015-2017) for the 8 rain events used in this study. According to the literature review prepared for water quality calibration with SWMM (Temprano et al., 2005), the better choice is to select the “Event mean concentration” (EMC) in the case where only one measure for each event was done. EMC means that the concentrations in runoff remain invariant during the rain event and do not permit for simulation of washoff dynamics. (Sage et al., 2015).

This EMC formula was applied for this case study as an approach to calculate the washoff in the SWMM despite many researchers proved that the EMC is independent on the buildup coefficients (Al Ali et al., 2016) while EMC is proved to be as a function of ADWP (Kim et al., 2004) . Figure 6.11 presents the simulation results for the 8 events used for this study at the outlet of the la Corne catchment. There is a small but reliable positive correlation the R^2 is estimated to be 0.66 between washoff of TSS at the outlet and the depth of rainfall. This behavior is resembling the expected one according to the hypothesis which the pollutant mass transferred to the sewer system is increasing with rainfall depth (Dembélé et al., 2013) However unusual behavior was found for the relation between washed-off of TSS and ADWP (Figure 6.12). The possible reasons for these different observations could be related to (1) specific size of accumulated solids; normally fine particles smaller than 30 μm are frequently dominant in the runoff, regardless of the number of dry days. Additionally that longer dry days may offer more chance for some of the accumulated particles to be removed (Yuan et al., 2017) .2) using EMC as a method for calculating the washoff. The EMC was

related to the other variables such as rainfall depth and ADWP with two different behaviors under and above a threshold value as shown in Figure 6.13. In the first increasing part of the curve, the EMC increases with the rainfall depth that is the limiting factor. In the second decreasing part of the curve, the EMC decreases with the rainfall depth as the accumulated mass is the limiting factor. In fact when rainfall depth increases for a given mass there is a dilution effect and hence EMC decreases (Dembélé et al., 2011). A good correlation between remaining buildup and ADWP by the SWMM model was achieved value of R2 was estimated to be 0.85 (Figure 6.14). As indicated above it is logical that the correlation would be strong also with the depth of rainfall Figure 6.15. The relation between the two parameters was based on time increasing.

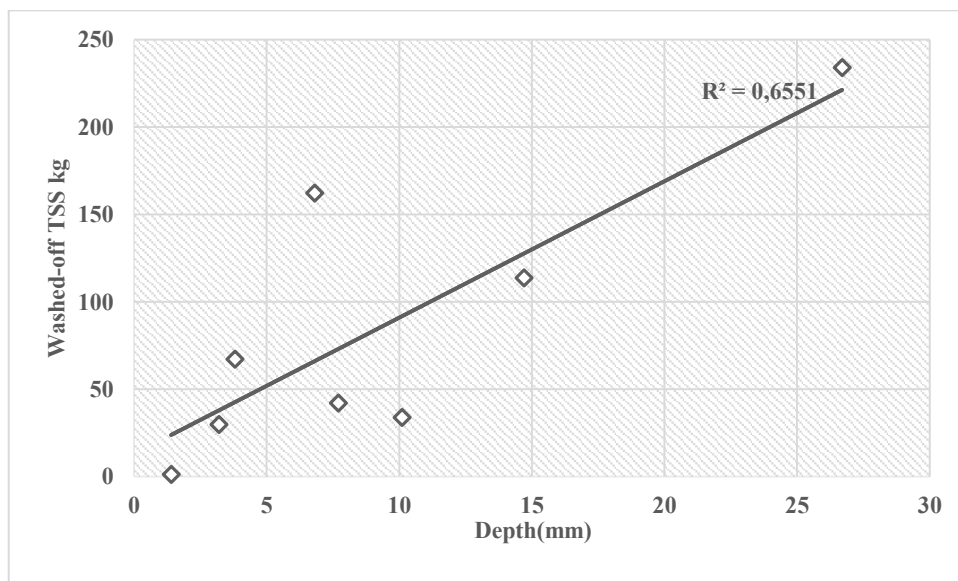


Figure 6-11: Correlation between washoff TSS (kg) and depth of rainfall (mm) by the SWMM model.

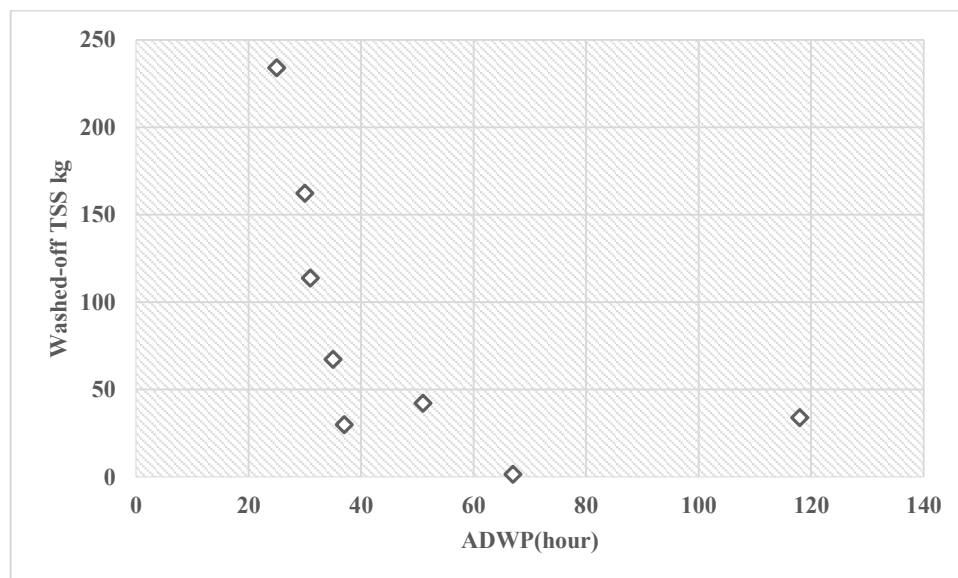


Figure 6-12: Correlation between washed off and ADWP (hour) by the SWMM model.

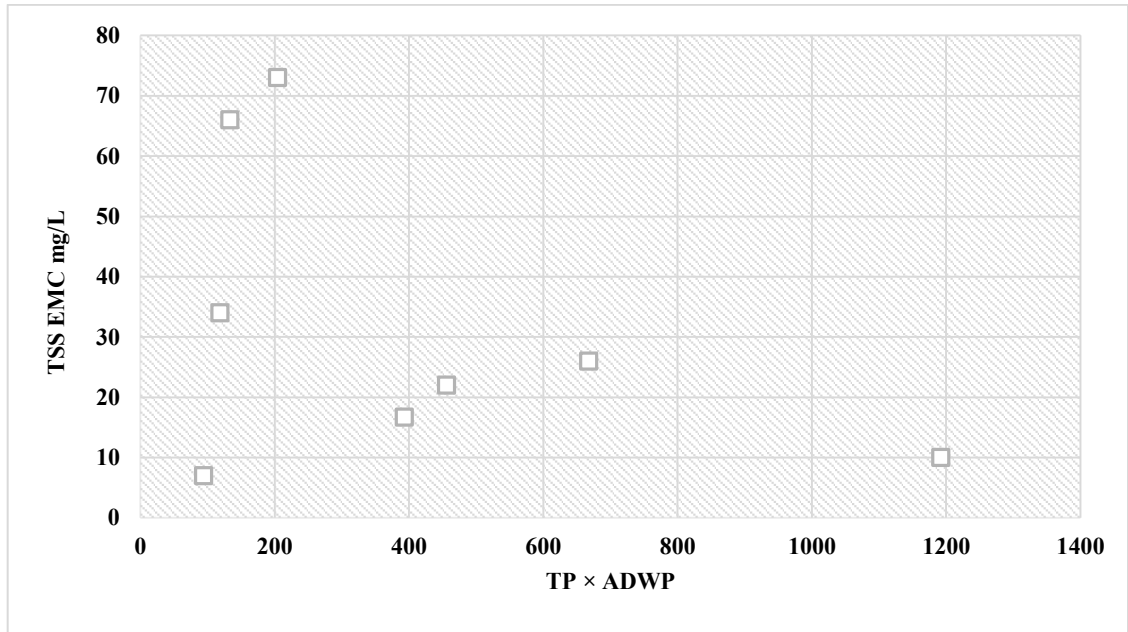


Figure 6-13: Relationship between TSS EMCs and the variable TP (depth of rain) × ADWP

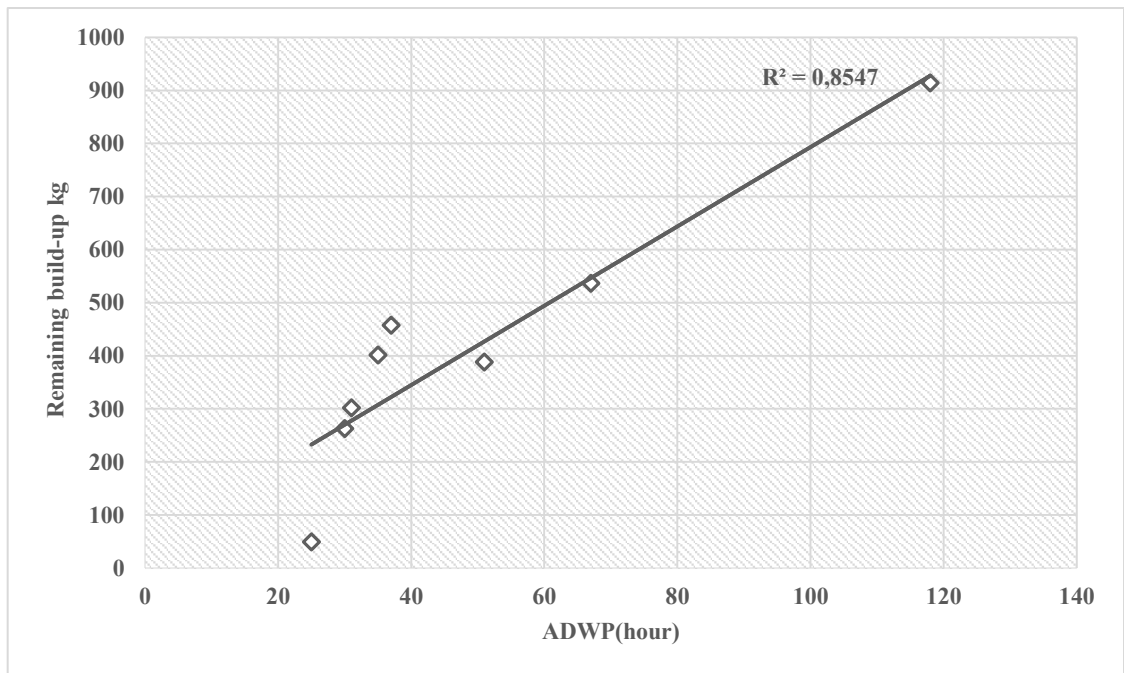


Figure 6-14: Correlation between remaining buildup during (kg) and ADWP (hour) by the SWMM model.

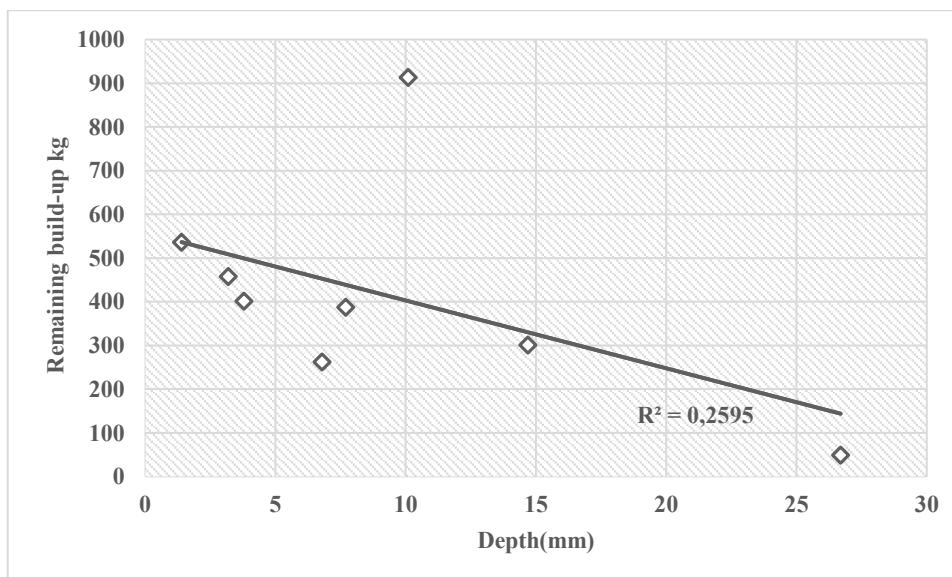


Figure 6-15: Correlation between remaining buildup during (kg) and depth of rainfall (mm) by the SWMM model.

Another estimation was done using the MOUSE engine, as indicated above. There is only one mathematical expression which calculates the washoff. This expression is given by Equation (6.4) presenting the washoff as multi parameter functions such as rainfall intensity and detachment coefficient.

According to Figure 6.16, it was observed that the washoff calculated by the MOUSE model is always larger than that calculated by the SWMM model. This is due to the different mathematical expression which calculates the flow in the MOUSE engine that is to say MOUSE engine used linear reservoir (C2) as a methodology to calculate the flow while the SWMM was used non-linear reservoir.

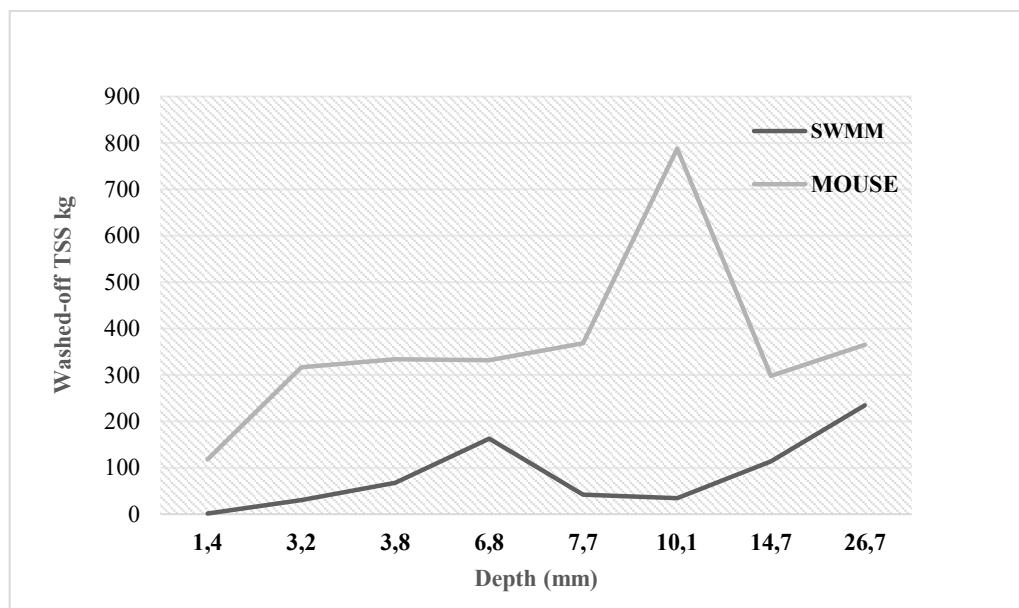


Figure 6-16: Comparison between washoff TSS MOUSE and SWMM of the 8 events.

Figure 6.17 presents the relationship between the washoff TSS and the ADWP obtained by the MOUSE model. This relationship is expected closer to the real case than that relationship obtained by SWMM model (Figure 6.12). This is due to the fact that the mathematical expression of the formula of washoff in the MOUSE model is dependent on the first type of erosion created by raindrops in which soil surface was damaged by drops of rain and excluded the second type of erosion created by the overland flow in which the drops begin moving across soil surface carried small amounts of dust and dirt with the water. The first one is function of some variables such as rainfall intensity, rainfall depth, rainfall duration, raindrop size, catchment topography, particle characteristics and vegetation. However, parameters such as raindrop size and rainfall depth are infrequently obtainable, thus a simpler approximation was assumed in the MOUSE model. This approximation suggests that first type rain drop erosion is a function of the rain intensity and the detachment rate.

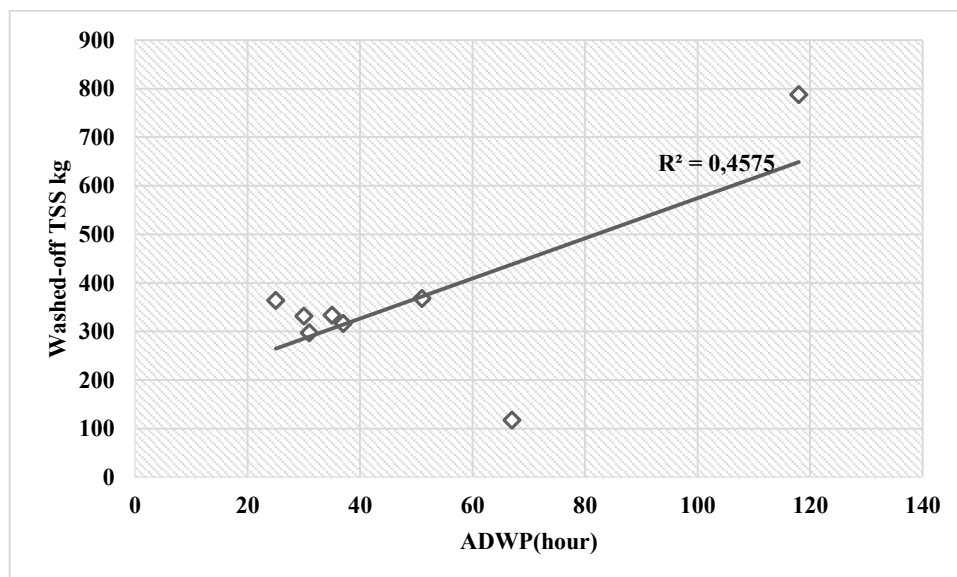


Figure 6-17: Correlation between washoff TSS (kg) and ADWP (hour) by the MOUSE model.

Figure 6.18 presents the relationship between washoff (kg) and depth (mm). Figures 6.19 and 6.20 present the relationship between buildup (kg) with ADWP (hour) and depth (mm) respectively for the MOUSE model. Figure 6.18 and Figure 6.19 indicate insignificant correlations of washoff with depth and ADWP respectively. Insignificant correlation between remaining buildup (kg) and depth (mm) was also observed (Figure 6.20).

Due to the above explanations about the basic calculations required for washoff and its varied parameters, it was difficult to find the interpretation for this behavior between the washoff TSS and ADWP, depth.

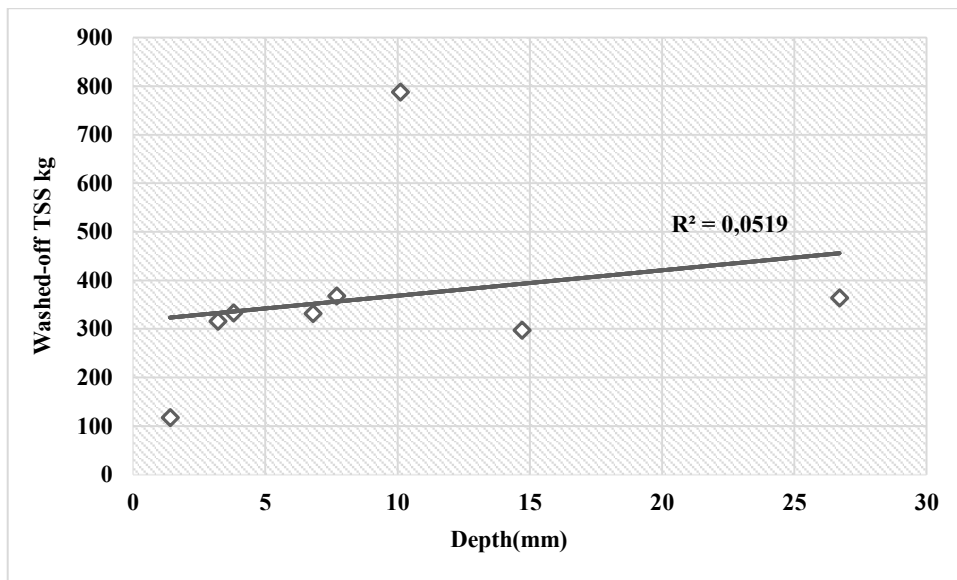


Figure 6-18: Correlation between washoff (kg) and depth (mm) by the MOUSE model.

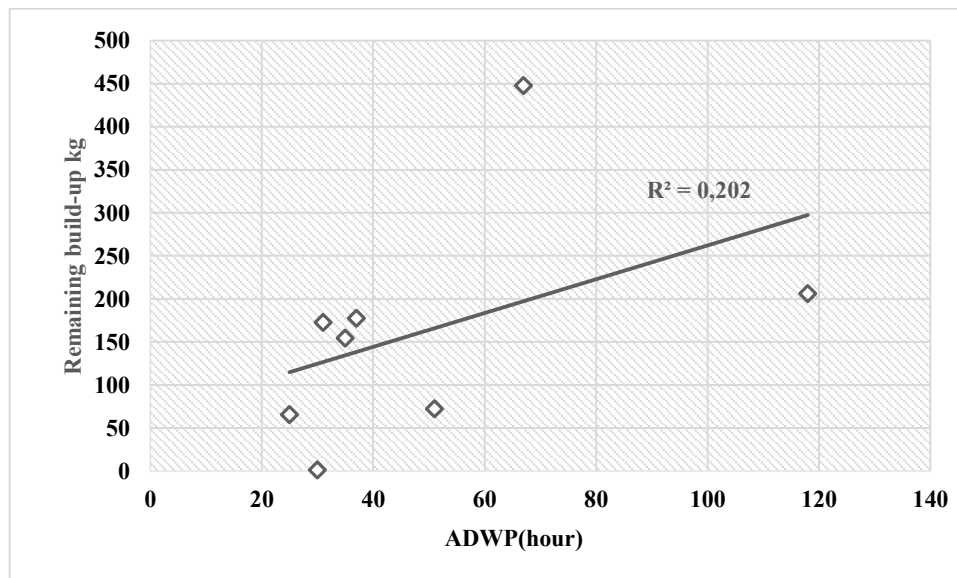


Figure 6-19: Correlation between remining buildup (kg) and ADWP (hour) by the MOUSE model.

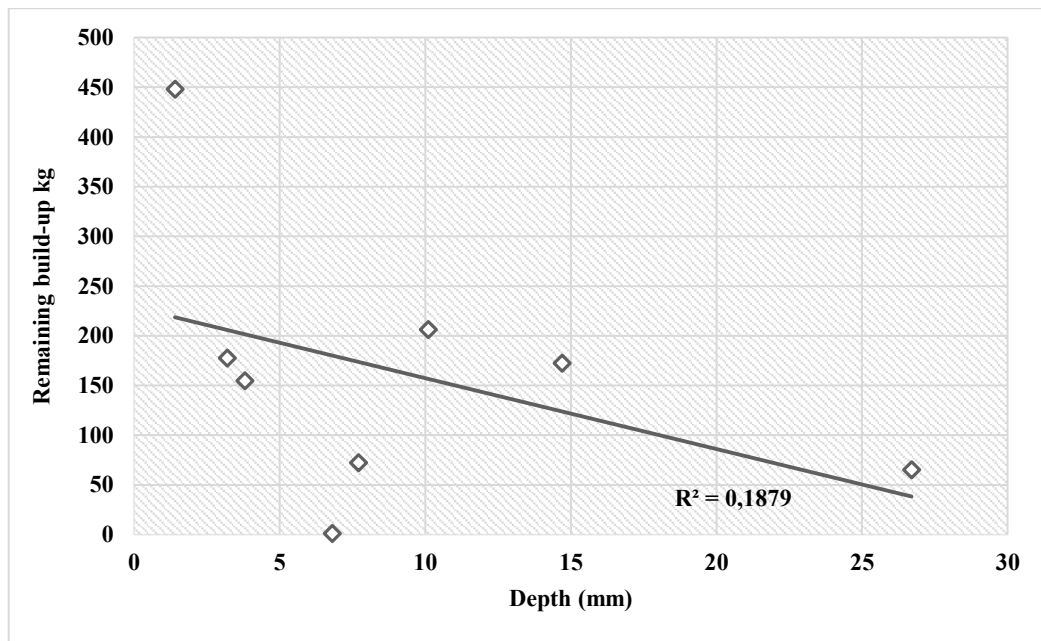


Figure 6-20: Correlation between Remaining buildup (kg) and depth (mm) by the MOUSE model.

6.6 Conclusion

In this study a calibration model of water quantity was presented using the free SWMM model engine. This calibration depends on the calibrated model using MOUSE engine. These two-calibrated models were used to simulate the water quality of the same rainfall event for La Corne catchment. Even though each engine has different input parameters for real simulation of different processes and factors such as, the initial loss occurs at the beginning of the rainfall event, temperature, reduction factor, etc., and each engine solves the different flow equations, there is only a difference between the values of the peak flow of the hydrographs obtained by the two models. This may be due to the different algorithms used for solving the flow equations, rainfall-runoff model with non-linear reservoir was used for the SWMM while linear reservoir (C2) for the MOUSE

These calibrated models were used for simulating the water quality for La Corne catchment during 8 events. Each model used a different method for calculating the washoff of TSS. SWMM engine used the EMC which is the only choice for this case study because there was only one measurement for each event which it was assumed as mean concentrations for that event while the MOUSE model used its proper formulation to calculate the washoff for TSS. For the buildup coefficients the estimation parameters equations mentioned above were used. The MOUSE model results were loser to the real case than the results of SWMM. These studies will provide a solid background for future studies relating water quality and quantity simulation for the future. It would be preferable for future studies that a continuous monitoring program is to be conducted.

6.7. References

- Al Ali, S., Bonhomme, C., Chebbo, G., 2016. Evaluation of the performance and the predictive capacity of buildup and washoff models on different temporal scales. *Water* 8, 312.
- Baffaut Claire, Delleur Jacques W., 1990. Calibration of SWMM Runoff Quality Model with Expert System. *J. Water Resour. Plan. Manag.* 116,247–261. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9496\(1990\)116:2\(247\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9496(1990)116:2(247))
- Becouze-Lareure, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. Lyon INSA.
- Cambez, M.J., Pinho, J., David, L.M., 2008. Using SWMM 5 in the continuous modeling of stormwater hydraulics and quality, 11th Int. in: Conf. on Urban Drainage, Edinburgh.
- Chambers, L.G., Chin, Y.-P., Filippelli, G.M., Gardner, C.B., Herndon, E.M., Long, D.T., Lyons, W.B., Macpherson, G.L., McElmurry, S.P., McLean, C.E., others, 2016. Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Appl. Geochem.* 67, 1–20.
- Chang, C.-M., Yeh, H.-D., 2018. Spectral analysis of temporal non-stationary rainfall-runoff processes. *J. Hydrol.*
- Chen, J., Adams, B.J., 2006. Analytical urban storm water quality models based on pollutant buildup and washoff processes. *J. Environ. Eng.* 132, 1314–1330.
- Chen, M., Shyamprasad, S., Heineman, M., Carter, C.S., 2008. Representation of Non-Directly Connected Impervious Area in SWMM Runoff Modeling. *J. Water Manag. Model.* Doi 10.
- Dembélé, A., Bertrand-Krajewski, J.-L., Becouze, C., Barillon, B., 2011. A new empirical model for stormwater TSS event mean concentrations (EMCs). *Water Sci. Technol.* 64,1926–1934.
- Dembélé, A., Bertrand-Krajewski, J.-L., Becouze, C., Barillon, B., Dauthuille, P., 2013. TSS, COD and priority pollutants in stormwater–Event fluxes modelling using conceptual approach. NOVATECH 2013.
- Di Modugno, M., Gioia, A., Gorgoglione, A., Iacobellis, V., la Forgia, G., Piccinni, A.F., Ranieri, E., 2015. Buildup/washoff monitoring and assessment for sustainable management of first flush in an urban area. *Sustainability* 7, 5050–5070.
- Ding, J., Jiang, Y., Liu, Q., Hou, Z., Liao, J., Fu, L., Peng, Q., 2016. Influences of the land use pattern on water quality in low-order streams of the Dongjiang River basin, China: A multi-scale analysis. *Sci. Total Environ.* 551, 205–216.
- Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016a): MIKE URBAN. Collection System. Danish Hydraulic Institute (DHI).
- Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016b): MIKE URBAN Model Manager. User Guide. Danish Hydraulic Institute (DHI).
- Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016c): MOUSE. Runoff Reference Manual. Danish Hydraulic Institute (DHI).

- Danish Hydraulic Institute (DHI) (2016d): MOUSE. Pollution Transport Manual. Danish Hydraulic Institute (DHI).
- Egodawatta, P., Goonetilleke, A., 2007. Characteristics of pollution buildup on residential road surfaces.
- Egodawatta, P.K., 2007. Translation of small-plot scale pollutant buildup and washoff measurements to urban catchment scale. Queensland University of Technology, Brisbane (PhD Thesis). PhD Thesis.
- FitzHugh, T.W., Mackay, D.S., 2000. Impacts of input parameter spatial aggregation on an agricultural nonpoint source pollution model. *J. Hydrol.* 236, 35–53.
- Ghods, S.H., Kerachian, R., Estalaki, S.M., Nikoo, M.R., Zahmatkesh, Z., 2016. Developing a stochastic conflict resolution model for urban runoff quality management: application of info-gap and bargaining theories. *J. Hydrol.* 533, 200–212.
- Giri, S., Qiu, Z., 2016. Understanding the relationship of land uses and water quality in Twenty First Century: A review. *J. Environ. Manage.* 173, 41–48.
- Hossain, I., Imteaz, M., Gato-Trinidad, S., Shanableh, A., 2010. Development of a catchment water quality model for continuous simulations of pollutants buildup and washoff. *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Environ. Chem. Ecol. Geol. Geophys. Eng.* 4, 11–18.
- Huber, W.C., Dickinson, R.E., Barnwell Jr, T.O., Branch, A., 1988. Storm Water Management Model, Version 4; US Environmental Protection Agency. Environ. Res. Lab.
- Huber, W.C., Heaney, J.P., Medina, M.A., Peltz, W.A., Sheikh, H., 1975. Storm Water Management Model: User's Manual, Version II.
- Kafi, M., Gasperi, J., Moilleron, R., Gromaire, M.-C., Chebbo, G., 2008. Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris. *Water Res.* 42, 539–549.
- Kim, L.-H., Kayhanian, M., Stenstrom, M.K., 2004. Event mean concentration and loading of litter from highways during storms. *Sci. Total Environ.* 330, 101–113.
- Kim, L.-H., Zoh, K.-D., Jeong, S., Kayhanian, M., Stenstrom, M.K., 2006. Estimating pollutant mass accumulation on highways during dry periods. *J. Environ. Eng.* 132, 985–993.
- Lee, J.H., Bang, K.W., Ketchum Jr, L.H., Choe, J.S., Yu, M.J., 2002. First flush analysis of urban storm runoff. *Sci. Total Environ.* 293, 163–175.
- Leutnant, D., Muschalla, D., Uhl, M., 2016. Stormwater Pollutant Process Analysis with Long-Term Online Monitoring Data at Micro-Scale Sites. *Water* 8, 299.
- Liu, A., Egodawatta, P., Kjolby, M.J., Goonetilleke, A., 2010. Development of pollutant buildup parameters for MIKE URBAN for Southeast Queensland, Australia, in: Proceedings of the International MIKE by DHI Conference. Presented at the MIKE by DHI 2010 Conference : Modelling in a World of Change, Danish Hydraulics Institute, Copenhagen, Denmark.

- MIKE URBAN, 2017 as a tool to model the 1D drainage system; Case study: Kulmbach (Germany)
- Pittman, J.J., 2011. Urban Hydrology Modeling with EPA's Stormwater Management Model (SWMM) and Analysis of Water Quality in a Newly Constructed Stormwater Wetland (PhD Thesis). Villanova University.
- Rossman, L.A., 2010. Storm water management model user's manual, version 5.0. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency Cincinnati.
- Sage, J., Bonhomme, C., Al Ali, S., Gromaire, M.-C., 2015. Performance assessment of a commonly used "accumulation and washoff" model from long-term continuous road runoff turbidity measurements. *Water Res.* 78, 47–59.
- Stormwater Quality Modelling with MIKE URBAN SWQ - Recherche Google [WWW Document],
- Temprano, J., Arango, Ó., Cagiao, J., Suárez, J., Tejero, I., 2005. Stormwater quality calibration by SWMM: A case study in Northern Spain. *Water Sa* 32, 55–63.
- Yuan, Q., Guerra, H.B., Kim, Y., 2017. An investigation of the relationships between rainfall conditions and pollutant washoff from the paved road. *Water* 9, 232.
- Zhao, J., Lin, L., Yang, K., Liu, Q., Qian, G., 2015. Influences of land use on water quality in a reticular river network area: A case study in Shanghai, China. *Landsc. Urban Plan.* 137, 20–29.
- Zoppou, C., 2001. Review of urban storm water models. *Environ. Model. Softw.* 16, 195–231.

CONCLUSIONS

ET

PERSPECTIVES

7. Conclusions

7.1 Synthèse de principaux résultats

- Un retour au contexte et aux objectifs

Cette thèse, intitulée « Caractérisation et impact de la pollution dans les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) sur des bassins versants de l'agglomération orléanaise », dans la spécialité 'Hydrologie - Sciences de l'eau et aménagement', a été réalisée à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans sous la direction de Mikael Motelica-Heino et de Fabrice Muller. Ce travail est intégré au projet RUTP Orléans (2016-2018).

Ce projet a pour but de caractériser et quantifier les RUTP afin de s'intéresser à leur réduction dans un second temps pour respecter les objectifs de qualité des milieux aquatiques établis par la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE 2000/60/CE).

Il s'agissait de répondre à plusieurs questions pour atteindre cet objectif :

- (i) Quels sont les caractéristiques physiques, physico-chimiques et biologiques du RUTP dans l'agglomération orléanaise (paramètres qualité de l'eau, micropolluants métalliques)?
- (ii) Quel est l'impact des flux de polluants du RUTP sur les hydrosystèmes urbain et naturel et en particulier la Loire ?
- (iii) Quelle est la capacité d'autoépuration du système d'assainissement urbain (ruissellement par temps sec ou de pluie) sur les bassins versants anthropisés qui ont été étudiés ?

Pour répondre à ces interrogations, des eaux de RUTP ont été échantillonnées pour deux scénarios hydrologiques (temps sec et temps de pluie) aux exutoires de trois bassins hydrographiques majeurs de l'agglomération orléanaise : La Corne (bassin 1, 463 ha), l'Egoutier (bassin 2, 2080 ha) et Ormes (bassin 3, 2256.9 ha), qui couvrent des superficies importantes au niveau de l'agglomération (de 463 à 2257 ha). Ces trois bassins urbains ont différentes densités de population et différentes occupations du sol. Ils correspondent aux bassins présentant les flux hydriques les plus importants vers la Loire.

Une étude de l'occupation des sols a montré que le bassin 3 et le bassin 2 sont majoritairement occupés par des zones perméables (57 % de la surface totale est occupée par des prairies, forêts, anciennes vignes et vergers). Pour le bassin 1 la surface perméable est de 50 % de la surface totale.

Pour les zones imperméables, les surfaces bâties en occupent 60% (= 600 ha) au nord et au centre du bassin 3, et 80% (=200 ha) pour le bassin 1. Pour le bassin 2, environ 40% de la surface imperméable (= 400 ha) est occupée par des zones d'activité.

La démarche qui a été suivie est la suivante :

1. Etudier la dynamique spatio-temporelle des paramètres physiques, physico-chimiques du RUTP pour les fractions dissoute et particulaire ;
2. Etablir le lien entre les paramètres physiques, physico-chimiques et biologiques du RUTP et l'occupation des sols sur la base d'un suivi de traceurs chimiques d'origine naturelle ou anthropique. Pour cela, l'occupation des sols a été classée en sept catégories : bâtiments industriels, agricoles (forêts, anciens vignobles et prairies), routes et chemins de fer ;
3. Estimer les flux de ruissellement des polluants en utilisant un modèle conceptuel ;
4. Réaliser un modèle d'étalonnage quantitatif et qualitatif pour simuler la quantité et la qualité des RUTP pour les trois bassins en utilisant les logiciels libres gratuits (SWMM) et payants (MOUSE).

Les résultats sont présentés sous forme de quatre chapitres spécifiques.

Dans le chapitre 3 sont présentés les travaux de caractérisation hydrochimique des RUTP sur les bassins versants étudiés. Les principaux paramètres physiques, physico-chimiques et biologiques de la qualité des eaux ont été déterminés sur une période d'un an par temps sec et temps de pluie ainsi que les concentrations en ions majeurs et les concentrations totales particulaires et dissoutes d'éléments traces métalliques. L'occupation des sols et les activités anthropiques influencent de manière significative la qualité du ruissellement urbain en système séparatif. Une augmentation de la DBO₅, DBO₂₈, NBOD, DOC, TN a été observée dans le bassin 2, en raison de la présence de 40% de zones imperméables (zones industrielles et rues). L'évaluation de la contribution des différentes sources de pollution a montré que la présence de la forêt est certainement la principale source de pollution par temps sec et par temps de pluie pour les matières en suspension, et la présence d'une partie importante de l'activité industrielle est la principale source de Cu pour le bassin 2. Les eaux de ruissellement des toitures sont la principale source de pollution en Cu et Zn par temps de pluie en raison de la corrosion des matériaux de couverture et des gouttières. Les valeurs de conductivité plus élevées dans le bassin 3 (environ 1,5 fois celles des autres bassins) suggère un mélange avec les eaux usées.

L'augmentation des autres paramètres chimiques et biologiques de la qualité des eaux (DCO, DBO₅, DBO₂₈, DOC, TN, TKN) va également dans ce sens.

Le chapitre 4 décrit les impacts en termes de flux du RUTP sur la Loire pour les paramètres décrits au chapitre précédent. La contribution des trois bassins urbains pour les MES est estimée à 625,99 et 15,14 tonnes par temps de pluie et par temps sec respectivement pendant la période de calcul d'un an. Ces valeurs représentent environ 1,62% et 0,04% des MES transportés par la Loire durant la même période (38561,94 tonnes par an). La charge en MES des quatre principales stations d'épuration d'eaux usées (STEP) de l'agglomération orléanaise sont de 142,69 tonnes pendant la même période. Les résultats ont démontré qu'il y avait des différences considérables entre la charge

en MES des trois sous-bassins urbains et celle des quatre STEP principales (166.61% du flux des STEP).

Pour le flux des cations et anions majeurs, celui de l'ammonium provenant des trois sous bassins est le seul paramètre ayant une valeur significative. Il représente 35% de la charge en ammonium de la Loire. Les flux d'ETM en phase particulaire correspondent à 39,48, 186,21 et 25,57 kg.an⁻¹ pour le Cu, Zn et Pb respectivement, contribuant à 1,28%, 2,58% et 1,68% du flux en Loire. Les flux d'ETM en phase dissoute contribuent à 0.34% et 8.69% du flux en Loire pour le Cu, Zn respectivement. D'une manière générale, les résultats montrent, d'une part, que les charges varient considérablement d'un bassin à l'autre en fonction de divers facteurs tels que la quantité de pluie, les activités humaines, industrielles ou agricoles, la saison, etc..., et qu'il n'y a aucune réponse facile à apporter concernant le comportement des charges. D'autre part, l'impact des trois bassins sur la Loire est faible. En effet, la surface des trois bassins versants étudiés (48 km²) est très faible par rapport à celle de l'ensemble des bassins qui se déversent dans la Loire avant Orléans (35500 km²) mais même si cet impact est faible, toutes les villes en aval d'Orléans vont contribuer à augmenter cette charge.

Des modèles conceptuels sont présentés dans le chapitre 5 pour estimer les flux de ruissellement des polluants. Un large éventail de paramètres de la qualité de l'eau (MES, DOC, DCO, DBO₅, DBO₂₈, TN, Na⁺, Mg⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) et des ETM dans la phase dissoute (Cu et Zn) et pour la phase particulaire (Cu, Zn, Cd et Pb) ont été pris en compte. Les données utilisées ont été recueillies à partir des onze campagnes de prélèvements ponctuels dans les trois bassins différents de l'agglomération d'Orléans. Deux modèles conceptuels différents d'accumulation et de lavage ont été utilisés (modèles BUWO), une version classique qui considère que l'accumulation des polluants à une forme exponentielle et une version modifiée dans laquelle l'accumulation a une forme logarithmique. Pour les MES dans le bassin 2, les deux modèles sont bien adaptés avec les coefficients de Nash-Sutcliffe (NS) compris entre 0,84 et 0,85, et les coefficients de corrélation (R) entre (R) 92% et 93%, respectivement pour la version originale et la version modifiée. NS varie de 0,32 à 0,40 et R de 63% à 65% pour les sous-bassins 1 et 3. La performance des modèles dépend de la valeur de la concentration en MES dans le bassin. Les deux modèles ont donné des résultats satisfaisants pour la DCO pour les trois bassins car les rapports constants d'accumulation (b₀)/constante de dispersion (b₁) étaient grands dans ces bassins indiquant un apport « illimité » sur leurs surfaces, ce qui augmente le flux estimé. La comparaison entre les performances de la forme exponentiel et de la forme logarithme révèle qu'aucun des deux modèles n'est meilleur pour la DCO quel que soit l'événement. Il a été également montré que la version modifiée n'était pas capable de simuler les cas où le flux est très faible pour le paramètre TN et les ETM en phase dissoute. Le modèle modifié, qui suppose que l'accumulation dépend uniquement des concentrations à l'état sec entre les pluies, est donc incapable

de simuler correctement ce processus lorsque les valeurs de temps pour le flux observés sont extrêmement faibles. Dans plusieurs cas, il est apparu qu'il existe une limite pour certains polluants. Par exemple, les deux modèles n'ont pas donné de résultats satisfaisants pour les DBO₅ et DBO₂₈ certainement à cause de la désintégration chimique et biologique de certains constituants.

Un modèle d'étalonnage quantitatif et qualitatif de MIKE URBAN (SWMM et MOUSE) pour le RUTP est proposé dans le chapitre « 6 ». Il est développé de manière originale en utilisant les derniers outils disponibles pour la simulation avec SWMM. Ce calibrage a été déjà effectué par la société SEMERU, mais en utilisant le logiciel MOUSE. Les modèles ont ensuite été utilisés pour simuler la qualité de l'eau du ruissellement lors de 8 événements pluvieux pour le bassin versant de la Corne (bassin 1). Bien que chaque outil ait des paramètres d'entrée différents pour la simulation réelle de différents processus et facteurs (pertes initiales, température, facteur de réduction, etc....), et que chaque outil résolve différentes équations d'écoulement avec des algorithmes différents, il y a seulement une différence entre les valeurs des débits dans les hydrogrammes. L'hydrogramme obtenu pour SWMM est deux fois plus important que celui obtenu avec MOUSE au niveau de de sommet de débit. Ces modèles calibrés ont été utilisés pour simuler la qualité de l'eau du bassin de la Corne lors de 8 événements pluvieux. Chaque modèle utilisait une méthode différente pour calculer le lessivage des MES, SWMM utilise la concentration moyenne par événement (CME) qui est la seule possibilité dans notre cas d'étude car il n'y a qu'une seule mesure intégrée par événement (supposée être la concentration moyenne pour cet événement). Au contraire MOUSE utilise une formulation appropriée, fonction de l'intensité de la pluie et du taux de détachement des matières en suspension pour calculer le lavage pour les MES, les coefficients d'accumulation et les équations des paramètres d'estimation. Les résultats du modèle MOUSE étaient plus proches du cas réel que des résultats de SWMM.

D'une façon générale, même si le nombre de campagnes réalisées (10 par temps sec et 11 par temps de pluie) et les prélèvements ont été faits de façon ponctuelle, ce travail de thèse peut être considéré comme une première étape nécessaire avant tout programme de mesure en continu. Les sites de prélèvement sont maintenant caractérisés et testés. L'implantation de préleveurs automatiques et les mesures de flux en continu sont réalisables moyennant quelques adaptations techniques simples et vont progressivement être mis en place avec l'Agglo d'Orléans. Les caractéristiques (type, concentration et flux) de l'ensemble des paramètres de qualité de l'eau sont connues et permettent de choisir les instruments de mesure adaptés (types d'échantillonneur, débitmètres, sondes...) nécessaires pour un suivi en continu de la qualité de l'eau dans le réseau d'eau pluviale de l'agglomération orléanaise.

Conclusions

Cette étude peut également être considérée comme une base solide pour de futures études relatives à la simulation de la qualité et de la quantité d'eau de l'agglomération orléanaise. Actuellement peu d'étude ont été effectuées si l'on compare à d'autres villes de France, comme Paris, Lyon, Bordeaux, Pau, Nantes.

Les informations acquises grâce à ce travail montrent que les teneurs des polluants transportés par les réseaux d'eaux pluviales d'une ville peu industrialisée comme Orléans sont souvent non négligeables et leur impact sur le milieu récepteur doit être pris en compte. Les fuites d'eaux usées vers le réseau d'eaux pluviales ajoutent évidemment une contribution négative aux problématiques de pollution des eaux de surfaces.

8. Perspectives

Ce manuscrit a été conçu comme une étude préliminaire sur la connaissance et les impacts en termes de protection et de gestion des environnements aquatiques impactés par le RUTP pour une ville moyenne non industrielle. Il s'agit de la première étude sur ce thème dans la Loire orléanaise.

Les résultats présentés dans ce document concernent des campagnes de mesures dans des exutoires de réseau d'eau pluviale de zones fortement urbanisées. Il serait intéressant de les comparer avec les rejets des déversoirs d'orage (DO) les plus importants de l'agglomération orléanaise lors d'évènements pluvieux importants ou en sortie de STEP. L'installation de sondes de conductivité, de mesure du débit et de mesures de la turbidité dans les sites concernés permettrait d'avoir une vision globale et comparative de la qualité des eaux rejetées en Loire.

Certains modèles développés ou résultats présentés dans le document doivent être poursuivis ou complétés dans le futur. En particulier, l'étude et l'application des modèles conceptuels (chapitre 5) doivent être développées pour apporter une représentation plus concrète des relations pluies-débits à l'échelle du bassin versant.

Les résultats des 11 campagnes de cette étude montrent que les deux versions conceptuelles évaluées ont des performances acceptables pour les MES et le DCO. D'une manière plus générale, le niveau de performances dépend du type de polluant et des caractéristiques hydrologiques des bassins concernés. Pour les DBO₅ et DBO₂₈, la concordance est faible entre les valeurs mesurées et calculées avec les modèles en raison de la désintégration chimique et biologique de certains constituants.

Durant cette thèse, nous avons observé grâce aux analyses de DBO, qu'il existe une relation entre la concentration bactérienne et celle en ETM. Il semble que l'activité bactérienne décroît quand la concentration en ETM augmente. Des analyses biologiques effectuées sur des prélèvements provenant des trois sites ont montré l'effet toxique des ETM sur la population bactérienne. Cette relation constitue un impact biologique à considérer en liaison avec l'activité organique (DBO) du milieu aquatique.

Après les étapes d'analyse des prélèvements, du traitement des données et de calibration des modèles développés pendant cette thèse, une stratégie de mesures en continu a été mise en place depuis septembre 2017, avec l'Agglo d'Orléans, dans deux des trois sous bassins versants étudiés (sous bassins 2 et 3). La porte est maintenant ouverte pour de nouvelles études et recherches.—Des pratiques de mesure en continu de la qualité de l'eau des eaux de ruissellement permettront de mieux comprendre les processus physiques d'accumulation, de transport des polluants et d'érosion des rives. Ces informations permettraient d'augmenter la performance des modèles.

L'utilisation d'un protocole d'échantillonnage intégratif avec des Capteurs Passifs du type DGT pour le suivi de la qualité chimique (métaux traces labiles), SPMD pour les polluants organiques apolaires. (HAP) et POCIS pour l'évaluation de la contamination en pesticides) serait un moyen de mesure complémentaire aux systèmes de mesures en continue qui permettrait également de gagner en efficacité.

Une étude plus approfondie de l'occupation du sol, en particulier une meilleure connaissance des dimensions des surfaces imperméables (toitures, chaussées, trottoirs et parkings) permettrait d'analyser plus en détail les mécanismes régissant la production et le transport de polluants dans les bassins versants urbains et de prendre en compte la variabilité spatio-temporelle des événements pluvieux notamment en début d'épisode pluvieux « first-flush effect ».

L'application des logiciels SWMM et MOUSE développée dans le chapitre 6 doit être poursuivie et utilisée avec une série de données de mesure en continu pour de débit et de la conductivité afin de vérifier que le modèle est correct et proche de la réalité. En effet, dans ce travail, la quantité de MES a été estimée en utilisant la concentration moyenne par événement (CME) car nous n'avons pas d'autres données. L'utilisation de données de mesure en continu donnera un avantage important pour une conduite très précise de cette opération.

D'autre part, il serait intéressant de compléter les analyses isotopiques qui permettent de donner accès à l'origine et l'historique des masses d'eau (eaux de pluie, de nappes...) et aussi à leur dynamique temporelle. En effet, à partir de tous les prélèvements, des mesures isotopiques de H et O ont été effectuées, mais ceux-ci n'ont pas encore été interprétés.

Il est nécessaire que les 41 polluants considérés comme substances prioritaires dans la Directive Cadre Européenne soient pris en compte dans le futur afin de pouvoir les comparer avec les Norme de qualité environnementale (NQE). Même si la plupart des polluants contenus dans les eaux pluviales urbaines sont associés aux MES par exemple le plomb et le zinc (Kafi-Benyahia et al. 2008) près de 20% peuvent être présents dans la phase dissoute (Gromaire-Mertz et al. 1999). Nous avons abordé l'analyse géochimique des HAP dans les RUTP. En phase dissoute, la présence de HAP n'a pas été mise en évidence sans doute à cause des limites de détection de la technique utilisée (GC/MS). L'étude des HAPs dans la phase particulaire a été abordée avec une étudiante de Master sur des sédiments prélevés dans le bassin versant de l'Egouttier (bassin 2) et dans des bassins de rétention du bassin 3(Ormes). Les résultats montrent que les sédiments contiennent principalement du benzo(a)pyrène qui semblerait se fixer sur la fraction argileuse. Cette étude pourrait être complétée par des mesures avec l'utilisation de détecteurs complémentaires tels que la fluorescence permettrait d'apporter de nouvelles informations

Il est impossible de connaître les valeurs exactes des flux. Il serait donc très important de prendre en compte les incertitudes (augmentation du nombre de prélèvements pour réduire l'incertitude aléatoire, stations jaugées pour l'erreur systématique par exemples)

Des campagnes supplémentaires de caractérisation des retombées atmosphériques sèches seraient indispensables car elles participent généralement à la masse totale des substances prioritaires présentes dans les RUTP. Cette mesure permettrait de mieux comprendre et par conséquent de mieux modéliser les flux de ces substances. Ce point pourrait être fait avec les eaux météoriques par exemple.

Il pourrait être intéressant d'envisager de faire un diagnostic du réseau d'eau pluviale afin de connaître les points d'entrée des fuites du réseau d'eaux usées en utilisant, par exemple, des traceurs à base d'Azote-Hydrogéné (plus léger que l'air) et à l'aide d'une machine à fumée.

Il serait indispensable que l'investigation sur les bassins de rétention abordés dans l'étude des HAPs soit un peu plus développée pour connaître leur efficacité en termes de rétention de l'ensemble des particules qui sont susceptibles de fixer les polluants.

Pour cela, il serait judicieux d'effectuer des prélèvements à des endroits différents dans le même bassin versant pour avoir une vision correcte, large, de la dynamique du débit et la dynamique des polluants

Enfin, il faudrait porter une attention particulière à la température car l'activité des micro-organismes, en particulier, est liée à la température de l'eau.

Annexe

A. Publications lors de la thèse

Actes de conférences internationales

- Communication orale et article du congrès “Transfer of micropollutants by urban surface runoff with different hydrological scenarios (Orléans, France)”, 12th Urban Environment Symposium, Oslo, Norway, June 1-3 2015, à paraître.
- Communication orale et article du congrès “Contributions of Natural and Human Activities to Urban Surface Runoff with Different Hydrological Scenarios (Orléans, France)”, ICUD 2015: 17th International Conference on Urban Drainage, July 29 - 30, 2015) : Proceedings of the 17th International Conference on Urban Drainage, Zurich, Switzerland (2015). <http://waset.org/Publication/contributions-of-natural-and-human-activities-to-urban-surface-runoff-with-different-hydrological-scenarios-orléans-france-/10002683>.

Autres conférences nationales

- Communication par affiche à la réunion annuelle 2015 du réseau Zone Atelier Loire. “Transfert des micropolluants par les RUTP pour différents scénarios hydrologiques dans l'agglomération orléanaise (AgglO) résultats préliminaires »
- JDHU 2016-Les 7èmes Journées Doctorales en Hydrologie Urbaines organisées par le Laboratoire Eau et Environnement de l'IFSTTAR
- RST 2016-a 25e Réunion des Sciences de la Terre (RST)

Caractérisation et impact de la pollution dans les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) sur des bassins versants de l'agglomération Orléanaise

L'objectif de cette thèse est de caractériser les Rejets Urbains par Temps de Pluie (RUTP) et leur flux au niveau des exutoires d'eaux pluviales de trois sous-bassins majeurs de l'agglomération orléanaise. Pour cela des prélèvements ponctuels d'eau ont été effectués et un modèle conceptuel a été utilisé. Les trois sous-bassins : La Corne (463 ha), l'Egoutier (2080 ha) et Ormes (2256 ha) ont des occupations du sol différentes.

D'une manière générale, la conductivité, la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène (DBO₅ et la DBO₂₈), le carbone organique dissout (COD), l'azote total (NT), et les concentrations en anions et cations majeurs étaient plus élevés par temps sec que par temps de pluie indiquant un effet de dilution par les précipitations. Il a été mis en évidence un mélange des eaux pluviales avec des eaux usées dans le sous bassin d'Ormes. L'occupation des sols et les activités anthropiques influencent de manière significative la qualité du ruissellement. Par exemple, dans le sous-bassin de l'Egoutier, la présence d'une zone imperméable (industries et habitations) importante (40% de la surface) est responsable d'une augmentation des paramètres DBO₅, DBO₂₈, COD et NT.

Les flux aux exutoires des différents paramètres de qualité de l'eau ont été évalués et comparés à ceux issus des quatre principales stations d'épuration (STEP) et à ceux de la Loire. La charge des trois sous-bassins urbains représente environ 166,61% de la charge des quatre STEP. Les trois sous-bassins ont un faible impact sur la Loire en termes de flux annuels (environ 1,62% pour les MES par temps de pluie).

Deux versions d'un modèle conceptuel dit d'accumulation/lavage-transport ont été évaluées pour estimer les flux de ruissellement des polluants ; la version classique et une version modifiée dans laquelle le paramètre accumulation des polluants a une forme logarithmique. Les performances des modèles étaient acceptables pour les MES et la DCO. Les coefficients de corrélation étaient supérieurs à 90% pour le sous bassin de l'Egoutier, par exemple. Pour les éléments traces métalliques en phase particulaire, la corrélation avec l'expérience était bonne également. D'une manière générale, lorsqu'un flux mesuré était inférieur à 1 kg.ha⁻¹, les modèles n'étaient plus applicables.

Des premiers essais de simulation de la qualité et la quantité de RUTP ont été effectués à partir de MIKE URBAN, qui équipe les deux logiciels de modélisation MOUSE et SWMM. Les hydrogrammes ont indiqué que le débit maximum obtenu avec SWMM était toujours inférieur à celui obtenu avec MOUSE. La qualité de l'eau (masse de MES) était toujours plus fortement impactée par le lessivage des MES dans le modèle MOUSE que dans SWMM.

Ce travail constitue la première étape du travail d'évaluation de RUTP pour l'Agglomération orléanaise. Il constitue une base solide pour un futur programme de surveillance continue.

Mots Clés : Rejets urbains de temps de pluie (RUTP), eaux de ruissellement, flux, réseau d'eau pluviale, réseau séparatif, qualité de l'eau, métaux traces, modèle conceptuel, MIKE URBAN, SWMM, MOUSE.

Characteristics and impact of urban runoff pollution on subwatersheds of the Orléans agglomeration

The objective of this thesis was to characterize urban runoff water at the level of stormwater outlets on three major urban sub-basins of the Orléans agglomeration, covering land areas ranging in size from 463 to 2257 ha and with contrasted land use. 11 individual rain events were sampled at runoff outlets between April 2015 and June 2017 and 10 campaigns were also carried out in dry weather.

In general, it was observed that the conductivity, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅ and BOD₂₈), dissolved organic carbon (DOC), total nitrogen (NT), anions and major cations were found to be higher in dry weather conditions than in rainy weather. These results indicate a dilution effect due to precipitation.

A mixture of rainwater and wastewater was also identified in the sub-basin of Ormes. Land use and human activities in the sub-basin studied were found to significantly influence the quality of the resulted runoff from rainfall events. For example, in the Egouttier sub-basin 2, the presence of a large impervious zone (industrial and residential, 40% of the surface area) was responsible for an increase in the parameters BOD₅, BOD₂₈, COD and NT.

The flows at the outlets of the different water quality parameters were evaluated and compared with those from the four main wastewater treatment plants (WWTP) and those from the Loire. The estimated loads of the three sub-urban basins accounts for approximately 166.61% of the load of the four WWTP. The three sub-basins have a small impact on the Loire in terms of annual flows (about 1.62% for wet weather case).

Two versions of a conceptual model of accumulation / washoff were evaluated to estimate pollutant runoff; the classical version and a modified version in which the pollutant accumulation parameter has a logarithmic form. The performances of the models were found acceptable for the MES and the COD. The Nash-Sutcliffe (NS) coefficients were found as 0.84 and 0.85 for the two versions at the Egouttier sub-basin. For trace elements in particulate phase, the correlation with the experimental measured value was found good as well. In general, when a measured flow was less than 1 kg.ha⁻¹, the modified model was no longer applicable.

The first simulation tests of the quality and quantity of urban runoff were carried out with MIKE URBAN, which equips both MOUSE and SWMM modeling software. For water quantity, the hydrographs indicated that the maximum flow obtained with SWMM was always lower than that obtained with MOUSE. For water quality, TSS mass was still more strongly impacted by the leaching of TSS in the MOUSE model than in the SWMM model.

This work can be considered as the first step of the evaluation work of RUTP for the Orléans agglomeration. It provides a solid foundation for a future monitoring program.

Keywords: rain water; urban run-off; water quality; water quantity trace elements; MIKE URBAN, SWMM, MOUSE conceptual model.



ISTO, UMR 7327 – CNRS/Université d'Orléans
1A, rue de la Férellerie,
45071 ORLEANS CEDEX 2, France

