#### Thèse

# Bassin de retenue des eaux pluviales en milieu urbain : performance en matière de piégeage des micropolluants

Présentée devant

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

Formation doctorale : Génie Civil

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique (MEGA)

Par

Christel SEBASTIAN

Soutenue le 27 novembre 2013 devant la Commission d'examen

Jury

S. BARRAUD, Professeure (INSA - Lyon) Directrice de thèse V. RUBAN, Directrice de Recherche (IFSTTAR - Nantes) Rapporteur B. TASSIN, Directeur de Recherche (LEESU - ENPC) Rapporteur J-L. BERTRAND-KRAJEWSKI, Professeur (INSA – Lyon) Président Y. PERRODIN, Directeur de recherche (LEHNA - ENTPE) Examinateur D. McCARTHY, Senior Lecturer (Monash Univ. - Melbourne) Examinateur A. TORRES, Associate Professor (PUJ - Bogotà) Invité R. VISIEDO, Ingénieur (Grand Lyon) Invité

Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE)

#### INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
	CHIMIE DE LYON	M. Jean Marc LANCELIN
	http://www.edchimie-lyon.fr	Université de Lyon – Collège Doctoral
		Bât ESCPE
CHIMIE	Insa : R. GOURDON	43 bd du 11 novembre 1918
		69622 VILLEURBANNE Cedex
		Tél : 04.72.43 13 95
		directeur@edchimie-lyon.fr
	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE,	M. Gérard SCORLETTI
	<u>AUTOMATIQUE</u>	Ecole Centrale de Lyon
E.E.A.	http://edeea.ec-lyon.fr	36 avenue Guy de Collongue
E.E.A.		69134 ECULLY
	Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN	Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04 78 43 37 17
	eea@ec-lyon.fr	Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
	EVOLUTION, ECOSYSTEME,	Mme Gudrun BORNETTE
	MICROBIOLOGIE, MODELISATION	CNRS UMR 5023 LEHNA
	http://e2m2.universite-lyon.fr	Université Claude Bernard Lyon 1
E2M2		Bât Forel
EZIVIZ	Insa : H. CHARLES	43 bd du 11 novembre 1918
		69622 VILLEURBANNE Cédex
		Tél : 06.07.53.89.13
		e2m2@ univ-lyon1.fr
	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE	M. Didier REVEL
	http://www.ediss-lyon.fr	Hôpital Louis Pradel
		Bâtiment Central
EDISS	Sec : Samia VUILLERMOZ	28 Avenue Doyen Lépine
	Insa : M. LAGARDE	69677 BRON
		Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16
		<u>Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</u>
	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES	Mme Sylvie CALABRETTO
	http://infomaths.univ-lyon1.fr	Université Claude Bernard Lyon 1
		INFOMATHS
INFOMATHS		Bâtiment Braconnier
INIONATIS	Sec :Renée EL MELHEM	43 bd du 11 novembre 1918
		69622 VILLEURBANNE Cedex
		Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87
		<u>infomaths@univ-lyon1.fr</u>
	MATERIAUX DE LYON	M. Jean-Yves BUFFIERE
	http://ed34.universite-lyon.fr	INSA de Lyon
		MATEIS
Matériaux	Secrétariat : M. LABOUNE	Bâtiment Saint Exupéry
Waterlaax	PM : 71.70 -Fax : 87.12	7 avenue Jean Capelle
	Bat. Saint Exupéry	69621 VILLEURBANNE Cedex
	Ed.materiaux@insa-lyon.fr	Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28
		<u>Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</u>
	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL,	M. Philippe BOISSE
	<u>ACOUSTIQUE</u>	INSA de Lyon
	http://mega.ec-lyon.fr	Laboratoire LAMCOS
MEGA		Bâtiment Jacquard
IVILGA	Secrétariat : M. LABOUNE	25 bis avenue Jean Capelle
	PM : 71.70 -Fax : 87.12	69621 VILLEURBANNE Cedex
	Bat. Saint Exupéry	Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37
	mega@insa-lyon.fr	Philippe.boisse@insa-lyon.fr
	ScSo*	M. OBADIA Lionel
	http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/	Université Lyon 2
ScSo		86 rue Pasteur
3030	Sec : Viviane POLSINELLI	69365 LYON Cedex 07
	Brigitte DUBOIS	Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48
	Insa : J.Y. TOUSSAINT	<u>Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</u>

<sup>\*</sup>ScSo: Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

A Robert DE BIANCHI

#### Remerciements

Une thèse, c'est non seulement un sujet, une réflexion, des expérimentations, une analyse et une rédaction, mais c'est aussi une formidable occasion de rencontrer des personnes passionnées, d'échanger avec elles, faire face aux difficultés, progresser et avancer tant sur le plan scientifique qu'humain. En ce sens, je tenais à les remercier.

Je souhaiterai d'abord remercier l'ensemble des membres du jury : Véronique Ruban et Bruno Tassin pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse et pour toutes leurs remarques constructives ; Jean-Luc Bertrand-Krajewski en sa qualité de président, Yves Perrodin et David McCarthy en tant qu'examinateurs et Andrès Torrès et Régis Visiedo pour avoir accepté l'invitation de participer à ce jury.

Un grand merci à Sylvie Barraud, qui m'a encadrée tout au long de ces années. Merci pour ta disponibilité, tes remarques, tes encouragements et ta bonne humeur mais également pour m'avoir fait confiance afin (d'essayer) de mener à bien ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des personnes ayant contribué au projet INOGEV et BR-TOX et qui ont permis l'aboutissement de ce travail. Je pense notamment aux membres des observatoires OPUR et ONEVU et les laboratoires d'analyses partenaires. Tout particulièrement, merci à Laure Wiest, Cédric Fratta, Cécile Cren, Cécile Mirande, Catherine Lorgeoux, Dominique Demare, Maurice Millet pour les analyses chimiques.

Je remercie ensuite les membres de l'OTHU pour l'ensemble de leur aide, notamment sur le terrain. Serge (le catalan d'adoption), Nicolas, Stéphane, Dominique et Yvan pour m'avoir accompagnée et aidée à porter tous ces flacons (merci Serge !). Merci également à l'ensemble des membres du Graie (en particulier Laëtitia et Elodie).

Je tiens également à remercier le personnel du LGCIE et tout particulièrement l'équipe DEEP « Coulomb 1 ». M. Bernard Chocat, alors directeur à mon arrivée, Jean-Luc pour ses précieux conseils, Frédéric, Pascal, Gislain, Hélène, Jean-Baptiste pour leurs discussions, leur soutien. Sabine, Nathalie, Valérie, Christine, Izabel pour leur accueil et aide administrative (ou logistique...merci à Nathalie pour les glacières...) tout au long de la thèse. Sans oublier Sylvie et Christian pour la partie informatique.

Merci aussi à l'équipe ALISON, Hervé et Nicolas pour tous ces repas et ces discussions aussi variées qu'intéressantes...

Merci bien sûr aux doctorants et post-doctorants (passés, présents et futurs) pour les repas, les pots, tous les moments passés et les discussions en tout genre : Céline (un grand merci pour les derniers mois...), Carolina, Mathieu, Marjolaine, Hexiang, Siao, Adrien, Tanguy, Amélie, Mehdi, Ali, Farah, Abel, Abbas, Santiago.

Je souhaiterai également remercier chaleureusement Jie Zhu pour son travail de Master et Virgile Virot, pour son travail de PIRD pour leur précieuse aide et leur contribution à ce travail de thèse. Je remercie également Luca Vezzaro de l'université DTU au Danemark de m'avoir envoyé son modèle STUMP et pour tout le SAV...

Plus personnellement, je remercie l'ensemble des personnes qui m'ont supportée et encouragée de près ou de loin au cours de ces années : Christina et Yohan (les Esigéciens), Alice, Audrey, JD, Fabien, Renan, « Ménard », Steph et toute sa famille varoise...

Je ne peux terminer sans remercier ma famille, bien sûr mes parents, ma sœur, mais aussi mes oncles, tantes, cousins (and co.) et Marraine qui sans le savoir peut être m'ont permis de m'accrocher dans les moments difficiles mais aussi de me ressourcer à leurs côtés dans leur « pays ».

Merci également à toi qui partage ma vie depuis bientôt 10 ans pour ton affection, soutien et tes encouragements.

Enfin, je voudrais dédier ce travail à une personne très chère. Je suis tellement fière d'avoir été l'une de ses petites filles.

## Bassin de retenue des eaux pluviales en milieu urbain : performance en matière de piégeage des micropolluants - Résumé

Les bassins de retenue des eaux pluviales constituent des éléments importants de gestion des rejets urbains de temps de pluie (RUTP). De nombreuses études montrent que, lorsqu'ils sont bien conçus, ils permettent de lutter contre les inondations et de décanter efficacement la pollution métallique et les hydrocarbures fortement fixés aux matières en suspension (MES). Alors qu'ils sont de plus en plus utilisés et recommandés comme moyen de prévention de la pollution des milieux aquatiques par temps de pluie, on connaît encore peu leur efficacité vis-à-vis de l'abattement de substances plus inhabituellement analysées dans les eaux pluviales (polluants organiques faisant partie des substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau par exemple qui peuvent s'avérer particulièrement dommageables pour les milieux). Le travail se propose d'étudier les performances de ce type de système afin d'en mesurer et d'en modéliser leur efficacité en termes d'abattement de micropolluants à une échelle évènementielle.

Pour cela, il a été développé un suivi expérimental d'un bassin en service sec et étanche de grande taille localisé à l'exutoire d'un bassin versant drainé par un réseau d'assainissement séparatif pluvial faisant partie de l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU). Ce bassin présente une configuration classique et largement répandue. Le suivi a intégré la mesure en continu de l'hydrométrie (pluies, débits et hauteurs dans le bassin) et de paramètres globaux d'environnement (pH, conductivité électrique, turbidité et température d'eau en entrée et sortie) ainsi qu'un système de prélèvement d'eau permettant des analyses chimiques spécifiques. Des prélèvements de sédiments déposés dans le système ont été également réalisés.

Ainsi un total de 100 micropolluants (MP) a–t-il été suivi : 22 éléments traces métalliques (ETM), 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 2 alkylphénols (AP), 5 alkylphénols éthoxylates (APEO), Bisphénol A, 9 polybromodiphényléthers (PBDE) et 45 pesticides. Dans les eaux, ils ont été analysés en phase dissoute et particulaire en entrée et en sortie.

67 % des MP recherchés ont été détectés au moins une fois en entrée ou en sortie. Les concentrations moyennes évènementielles à l'exutoire du bassin versant alimentant l'ouvrage sont comparables aux données de la littérature quand elles existent et montrent une grande variabilité.

L'efficacité massique évènementielle (*EME*) de piégeage des MP a été évaluée selon différentes méthodes, prenant en compte les incertitudes totales. L'efficacité est avérée pour la majorité des ETM et HAP, sur un nombre limité de campagnes pour les PBDE et les APEO, très limité pour le 4-Tert-Octylphénol et le 4-Nonyphénol (1 sur 5). Les performances de l'ouvrage ont été mises en avant pour 7 pesticides (sur 15 détectés) mais des efficacités négatives témoignent d'un relargage possible des polluants. L'étude des sédiments accumulés dans le bassin depuis 6 ans montre qu'ils sont assez chargés tant en métaux, HAPs qu'en 4-Nonylphénol, BDE209 et Diuron.

Enfin, nous avons expérimenté 3 niveaux de modèles afin d'identifier des pistes pertinentes pour la suite des travaux dans ce domaine. Un modèle statistique a été testé et a permis de mettre en avant des variables expliquant les *EME* mais uniquement pour les ETM et HAP pour lesquels il existe un nombre suffisant de campagnes. Deux modèles empiriques basés sur la décantation (l'un utilisant la fraction particulaire des MP et *EME* vis-à-vis des MES, l'autre utilisant leur vitesse de chute) ont montré une assez bonne adaptation pour les ETM et HAP et pour le BDE209 le plus répandu dans l'environnement. Enfin un modèle fin fondé sur la description des différents processus d'abattement et les propriétés des polluants (STUMP) a été calé et vérifié. Les résultats sont divers suivant les substances. Le travail met en évidence la difficulté du calage de ce type de modèle présentant de très nombreux paramètres et le nécessaire affinement de certains sous-modèles.

**Mots-clés**: bassin de retenue, eaux pluviales, efficacité, incertitudes, micropolluants, modèle, réseau séparatif pluvial, sédiments

## Urban stormwater detention basin: performance in terms of micropollutant trapping - Abstract

Detention basins are at stake in urban stormwater discharges (USWD) management strategies. If well designed, they are not only used to mitigate stormwater flood impacts but also to trap metals and hydrocarbon compounds strongly bounded to total suspended solids (TSS). Even if they are more and more used to limit stormwater pollution in receiving bodies, efficiency in micropollutant (MP) removal has not been very well studied (e.g. organic pollutants pointed out by the European Water Framework Directive that can be prejudicial for the quality of receiving bodies). The work is therefore devoted to the study of the event-based performance of such systems in terms of micropollutant removal.

An experimental monitoring, in the framework the *Field Observatory on Urban Hydrology* (OTHU), was developed on a large dry detention basin located at the outlet of a catchment drained by a separate stormwater system. This basin presents a rather classical and current configuration.

The monitoring system integrated continuous measurement of hydrometry (rain, flowmetry and water depth in the system), global quality parameters (pH, specific conductance, turbidity and water temperature) and sampling system for specific chemical analysis. Sediment trapped samples were also taken in the basin.

A sum of 100 substances was studied: 22 metals (ETM), 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), 2 alkylphenols (AP), 5 ethoxylate alkylphenols (APEO), Bisphénol A, 9 polybromodiphenylethers (PBDE) and 45 pesticides. They were analyzed in both dissolved and particulate phases in water at the inlet and outlet of the device.

67% of MP studied was detected at least once at the inlet or outlet. Event mean concentrations were in the same range as literature data when available and showed an important variability.

Event mass efficiency (*EME*) in trapping MP was assessed by different methods taking account for global uncertainties. Acceptable efficiency was found for most of ETM and PAH and in a lesser extent for PBDE and APEO on a limited number of campaign. The detention basin had only a positive impact on alkylphenols (4-Tert-Octylphenol and 4-Nonylphenol) for one campaign out 5. Negative values for 7 pesticides (among 15 detected) indicated possible pollutant release.

Accumulated sediments study showed high MP concentrations in particular for metals, PAH, 4-Nonylphenol, BDE209 and Diuron.

Lastly, different levels of models were tested to try to identify relevant ones for further work. A statistical model highlighted explicative variables for *EME* linked to ETM and PAH for which there were a sufficient number of data. Two empiric models based on settling process were tested (one using MP particulate fraction and TSS *EME* and the other using the particle settling velocity). They only showed a rather good fit to explain global fate of ETM and PAH and BDE209, the most widespread in environment which are mostly in particular phase. A model based on the description of the different removal process and on MP properties (STUMP) was calibrated and verified. The results according to different substances were diverse. The work highlighted the difficulty to calibrate such model using a large number of parameters and the necessary refinement of different sub-models.

**Key-words**: detention basin, stormwater, efficiency, micropollutants, model, separate stormwater system, sediments, uncertainties

## **Sommaire**

LISTE DES TABLEAUX
LISTE DES FIGURES
LISTE DES ABREVIATIONS
LISTE DES VARIABLES
INTRODUCTION GENERALE
Partie I: Synthèse bibliographique
INTRODUCTION
CHAPITRE 1 : BASSINS DE RETENUE DES EAUX PLUVIALES : DESCRIPTION ET SOLLICITATIONS
1.1. Introduction
1.2. Description des systèmes et utilisations
1.3. Sollicitations - cas du réseau séparatif pluvial34
1.4. Conclusions du chapitre
CHAPITRE 2 : COMPORTEMENT DES OUVRAGES ET EFFICACITE VIS-A-VIS DES MICROPOLLUANTS 62
2.1. Introduction
2.2. Hydrodynamique
2.3. Comportement des particules
2.4. Comportement des polluants
2.5. Efficacité d'un bassin de retenue-décantation
2.6. Conclusions du chapitre
CHAPITRE 3: CARACTERISATION DES SEDIMENTS D'UN BASSIN DE RETENUE
3.1. Introduction

3.2.	Répartition spatiale des sédiments	76
3.3.	Caractérisation des sédiments (paramètres physico-chimiques globaux)	77
3.4.	Teneurs en micropolluants	79
3.5.	Conclusions du chapitre	86
СНАР	ITRE 4 : MODELISATION DU FONCTIONNEMENT D'UN BASSIN DE RETENUE	88
4.1.	Introduction	88
4.2.	Généralités	88
4.3.	Familles de modèles existants	89
4.4.	Conclusions du chapitre	92
CONC	CLUSIONS DE LA PARTIE I ET OBJECTIFS DU TRAVAIL	93
	ie II: Matériels et Méthodes	0.0
INTRO	DUCTION	96
СНАР	ITRE 5 : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE	98
5.1.	Contexte et choix du site d'étude	98
5.2.	Description du site	99
5.3.	Instrumentation	. 101
СНАР	ITRE 6 : STRATEGIES D'ECHANTILLONNAGE	. 106
6.1.	Echantillonnage des rejets urbains par temps de pluie	. 106
6.2.	Echantillonnage de sédiments	. 108
6.3.	Echantillonnage des retombées atmosphériques	. 110
СНАР	ITRE 7 : METHODES ANALYTIQUES	. 114
7.1.	Mesures physico-chimiques traditionnelles	. 114
7.2.	Méthodes d'analyses chimiques	. 116

CHAPI	FRE 8: EXPLOITATION DES RESULTATS	130
8.1.	Préambule sur les incertitudes	130
8.2.	Compartiment eau	132
8.3.	Compartiment sédiments	141
8.4.	Compartiment atmosphérique	142
8.5.	Mode de présentation des résultats	144
CONCL	USIONS DE LA PARTIE II	145
<u>Parti</u>	e III: Résultats et discussion	
INTRO	DUCTION	148
СНАРІ	TRE 9 : CAMPAGNES DE MESURES	150
9.1.	Introduction	150
9.2.	RUTP	150
9.3.	Retombées atmosphériques	153
9.4.	Sédiments	154
9.5.	Problèmes rencontrés et mises en garde	155
9.6.	Conclusions du chapitre	156
CHAPI"	TRE 10: COMPARTIMENT EAU	158
10.1.	Introduction	158
10.2.	Détermination des volumes	158
10.3.	Caractérisation physico-chimique : paramètres traditionnels	162
10.4.	Concentrations en micropolluants en entrée et sortie	164
10.5.	Conclusions du chapitre	174
CH V DI.	FDE 11 . EFFICACITE EVENENAENTIELLE	170

11.1.	Introduction	. 178
11.2.	Evaluation des masses évènementielles de polluants	. 178
11.3.	Efficacités massiques évènementielles	. 190
11.4.	Efficacité massique pluri-évènementielle	. 208
11.5.	Conclusions du chapitre	. 209
CHAPITR	E 12 : CARACTERISATION DES SEDIMENTS	. 212
12.1.	Introduction	. 212
12.2.	Caractérisation physique	. 212
12.3.	Teneurs en micropolluants dans les sédiments accumulés	. 218
12.4.	Teneur en micropolluants dans les sédiments piégés au cours d'un évènement	. 229
12.5.	Conclusions du chapitre	. 231
CHAPITR	E 13 : PEUT-ON PROPOSER UN MODELE D'EFFICACITE ADAPTE AU SITE D'ETUDE ?	. 234
13.1.	Introduction	. 234
13.2.	Modèles statistiques	. 234
13.3.	Modèles empiriques d'abattement par décantation	. 240
13.4.	Conclusions du chapitre	. 256
CONCLU	SIONS DE LA PARTIE III	. 258
CONCLU	SION GENERALE ET PERSPECTIVES	. 264
REFEREN	CES BIBLIOGRAPHIQUES	. 272
ANNEXE:	S	. 290
DUBLICA	TIONS, COMMUNICATIONS	. 353
rubiil 4	HONS. COMMUNICATIONS	5 7 4

#### Liste des tableaux

Tableau 1-1. Liste de bassins de retenue-decantation de la litterature	34
TABLEAU 1-2. CONCENTRATIONS EVENEMENTIELLES EN MES EN RESEAU SEPARATIF PLUVIAL ET UNITAIRE EN MG.L <sup>-1</sup> (MIN-MAX	
(MOYENNE) ET [MEDIANE])	35
Tableau 1-3. Diametres medians D50 des particules en suspension contenues dans les RUTP (en μm)	36
Tableau 1-4. Valeurs bibliographiques de vitesses de chute medianes (en m.h <sup>-1</sup> )	37
Tableau 1-5. Vitesse de chute et granulometrie	37
Tableau 1-6. Concentrations en DCO (en $mg_{02}.L^{-1}$ ) et COT (en $mg_{c}.L^{-1}$ ) a l'exutoire de reseaux separatifs pluviaux	38
Tableau 1-7. Definitions des micropolluants	39
Tableau 1-8. Projets et programmes de recherche sur les micropolluants	40
Tableau 1-9. Liste des substances etudiees	42
Tableau 1-10. Sources anthropiques de quelques metaux	45
Tableau 1-11. Utilisations des alkylphenols (Lamprea-Bretaudeau et Gromaire 2012)	48
Tableau 1-12. Liste des pesticides etudies et leur utilisation	51
Tableau 1-13. Proprietes des micropolluants	52
Tableau 1-14. Concentrations evenementielles en metaux en μg.l <sup>-1</sup>	53
Tableau 1-15.Concentrations evenementielles en HAPs en ng.l <sup>-1</sup>	54
Tableau 1-16.Concentrations evenementielles en APs et APEOs en ng.l <sup>-1</sup>	55
Tableau 1-17. Concentrations en BPA en ng.l <sup>-1</sup>	55
Tableau 1-18. Concentrations en pesticides en ng.l <sup>-1</sup>	56
Tableau 1-19. Concentrations en PBDEs en ng.l <sup>-1</sup>	57
Tableau 1-20. Fraction particulaire de polluants des RUTP	58
Tableau 2-1. Processus d'elimination et parametres associes (Scholes <i>et al.</i> 2005a)	64
TABLEAU 2-2. EFFICACITE EVENEMENTIELLE DE BASSINS VIS-A-VIS DE LA CONCENTRATION EN MES (MIN-MAX (MOYENNE)	
[MEDIANE])	67
Tableau 2-3. Efficacite de bassins vis-a-vis des parametres globaux	68
Tableau 2-4. Efficacite evenementielle de bassins vis-a-vis d'elements traces metalliques	69
Tableau 2-5. Evaluation de l'efficacite d'un bassin de retenue-decantation (%)	70
Tableau 2-6. Importance qualitative des processus en jeu pour l'elimination des micropolluants d'un bassin de	
retenue-decantation sec (adapte de Scholes <i>et al.</i> 2005a)	72
Tableau 3-1. Granulometrie et masse volumique (globale et particulaire) de sediments	79
Tableau 3-2. Textes reglementaires nationaux et internationaux (teneurs en mg.kg MS <sup>-1</sup> )	81
Tableau 3-3. Teneurs en ETM dans les sediments	83
Tableau 3-4. Teneurs en HAPs dans differents types de sediments (en mg.kg MS <sup>-1</sup> )	84
Tableau 3-5. Teneurs en alkylphenols, composes derives et Bisphenol A dans les sediments	85
Tableau 3-6. Exemples de teneurs en PBDE dans les sediments de lacs (en μg.kg MS <sup>-1</sup> )	85
Tableau 3-7. Teneurs en pesticides dans les sediments (en μg.kg MS <sup>-1</sup> )	86
Tableau 5-1. Caracteristiques des capteurs de hauteur d'eau et vitesse	101
Tableau 5-2. Caracteristiques des capteurs qualitatifs	103
Tableau 5-3. Caracteristiques des preleveurs automatiques refrigeres	104
Tableau 6-1. Programmation des preleveurs automatiques	106
Tableau 6-2. Conditionnement des echantillons de RUTP	107
Tableau 6-3. Conditionnement des echantillons de sediments	109
Tableau 6-4. Conditionnement des echantillons de sediments pieges	110

Tableau 6-5. Conditionnement des echantillons de retombees atmospheriques	111
Tableau 7-1. Analyse des HAPs en phase dissoute	117
Tableau 7-2. Analyse des pesticides en phase dissoute	118
TABLEAU 7-3. ANALYSE DES APS, APEOS, BISPHENOL A ET PBDES EN PHASE DISSOUTE	119
TABLEAU 7-4. ANALYSE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET ELEMENTS MAJEURS EN PHASE DISSOUTE ET TOTALE	119
TABLEAU 7-5. ANALYSE DES HAPS EN PHASE PARTICULAIRE	120
TABLEAU 7-6. ANALYSE DES APS, APEOS, BISPHENOL A ET PBDES EN PHASE PARTICULAIRE	120
TABLEAU 7-7. ANALYSE DES PESTICIDES EN PHASE PARTICULAIRE	121
TABLEAU 7-8. ANALYSE DES METAUX EN PHASE PARTICULAIRE	122
Tableau 7-9. Blancs de prelevement - micropolluants organiques	123
TABLEAU 7-10. BLANCS DE PRELEVEMENT — ETM ET ELEMENTS MAJEURS	124
TABLEAU 7-11. BLANCS SUR LES BACS DE COLLECTE EN POLYETHYLENE (BPT) - PESTICIDES	126
TABLEAU 7-12. BLANCS SUR LES BACS DE COLLECTE EN POLYETHYLENE (BPT) – ETM ET ELEMENTS MAJEURS	126
TABLEAU 7-13. BLANCS SUR LE COLLECTEUR EN INOX (CI) — MICROPOLLUANTS ORGANIQUES	127
Tableau 8-1. Incertitudes analytiques sur les composes organiques (en %, IC a 95%)	134
Tableau 8-2. Incertitudes analytiques sur les ETM (en %, IC a 95%)	135
TABLEAU 8-3. INCERTITUDES LIEES A LA COLLECTE ET LA CONSERVATION	136
TABLEAU 8-4. INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES LIEES A L'ANALYSE DES ETM ET ELEMENTS MAJEURS DANS LES SEDIMENTS	142
TABLEAU 8-5. INCERTITUDES ANALYTIQUES SUR LES COMPOSES ORGANIQUES DANS LES EAUX PLUVIALES	143
Tableau 8-6. Incertitudes analytiques sur les ETM dans les eaux pluviales (en %, IC a 95%)	143
TABLEAU 9-1. CAMPAGNES ENTREE/SORTIE SUR LES RUTP – PARAMETRES GLOBAUX ET MICROPOLLUANTS	150
Tableau 9-2. Caracteristiques pluviometriques des campagnes RUTP Entree/Sortie	151
TABLEAU 9-3. EVENEMENTS PLUVIEUX DES CAMPAGNES VITESSE DE CHUTE	153
Tableau 9-4. Campagnes Entree RUTP et RAT	153
Tableau 9-5. Campagnes sur les sediments accumules	154
Tableau 9-6. Caracteristiques pluviometriques des evenements precedant les campagnes d'echantillonnage des	S
SEDIMENTS ACCUMULES	155
TABLEAU 10-1. VOLUMES ECOULES EN ENTREE ET EN SORTIE	159
Tableau 10-2. Volumes preleves Entree Sortie	160
TABLEAU 10-3. TAUX DE COUVERTURE ENTREE ET SORTIE	162
TABLEAU 10-4. CONCENTRATIONS EN MES, MVS, COD, COP, DCO <sub>TOTALE</sub> ET DCO <sub>DISSOUS</sub> EN ENTREE ET EN SORTIE (EN MG.L <sup>-1</sup>	) ET
INCERTITUDES ELARGIES CORRESPONDANTES	163
Tableau 10-5. Matrice de correlation de Pearson sur 14 evenements	164
TABLEAU 10-6. CONCENTRATIONS MOYENNES EVENEMENTIELLES TOTALES (MIN-MAX [MEDIANE]) EN ENTREE ET EN SORTIE DE	s ETM
ET ELEMENTS MAJEURS ET INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES MEDIANES (IC A 95%)	167
Tableau 10-7. Comparaison des concentrations moyennes en ETM et elements majeurs en entree (en $\mu$ g.l $^{-1}$ )	167
TABLEAU 10-8. CONCENTRATIONS MOYENNES EVENEMENTIELLES TOTALES (MIN-MAX [MEDIANE]) EN ENTREE ET EN SORTIE DE	s HAP
ET INCERTITUDE RELATIVES ELARGIES MEDIANES (IC A 95%)	169
TABLEAU 10-9. CONCENTRATIONS MOYENNES EVENEMENTIELLES TOTALES (MIN-MAX [MEDIANE]) EN ENTREE ET EN SORTIE DE	s APs,
APEOS, BPA ET PBDES ET INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES MEDIANES (IC A 95%)	170
TABLEAU 10-10. CONCENTRATIONS MOYENNES EVENEMENTIELLES TOTALES (MIN-MAX [MEDIANE]) EN ENTREE ET EN SORTIE D	DES
PESTICIDES ET INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES MEDIANES (IC A 95%)	171
TABLEAU 10-11. CONTRIBUTION DES RAT A LA POLLUTION DE L'EXUTOIRE DU BASSIN VERSANT EN % (MOYENNE ± ECART TYPE	E) . 173
TABLEAU 10-12. CONTRIBUTION DES RAT A LA PRESENCE DE PESTICIDES A L'ENTREE DU BASSIN DE RETENUE-DECANTATION	174
TABLEAU 11-1. COMPARAISON DES MASSES EVENEMENTIELLES DE MES (EN KG) POUR LES 15 EVENEMENTS AVEC LES DONNEE	S DE
MASSES EVENEMENTIELLES DE MES OBTENUES A L'AIDE DES TURBIDITES ACQUISES EN CONTINU	179

TABLEAU 11-2. COMPARAISON DES MASSES EVENEMENTIELLES DE DCO TOTALE (EN KG) POUR LES 4 EVENEMENTS AVEC LES	DONNEES
DE MASSES EVENEMENTIELLES DE DCO TOTALE OBTENUES A L'AIDE DES TURBIDITES ACQUISES EN CONTINU (MIN – MA	
TABLEAU 11-3. MASSES EVENEMENTIELLES EN ETM ET ELEMENTS MAJEURS ET INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES MEDIANE 95%)	
TABLEAU 11-4. MASSES EVENEMENTIELLES EN HAPS ET INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES MEDIANES (IC A 95%)	184
TABLEAU 11-5. MASSES EVENEMENTIELLES EN AP, APEO ET BISPHENOL A ET INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES MEDIANES 95%)	-
TABLEAU 11-6. MASSES EVENEMENTIELLES EN PBDES ET INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES MEDIANES (IC A 95%)	186
TABLEAU 11-7. MASSES EVENEMENTIELLES EN PESTICIDES ET INCERTITUDES RELATIVES ELARGIES MEDIANES (IC A 95%)	187
TABLEAU 11-8. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES VIS-A-VIS DES MES, MASSES D'ENTREE ET SORTIE AVEC LEUR INC	CERTITUDE
ELARGIE ET IMPACT DU BASSIN SELON M1, M2A ET M2B	193
TABLEAU 11-9. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES VIS-A-VIS DES MVS, MASSES D'ENTREE ET SORTIE AVEC LEUR INC ELARGIE ET IMPACT DU BASSIN SELON M1, M2a ET M2B	
TABLEAU 11-10. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES VIS-A-VIS DE LA DCOTOTALE ET DCODISSOUTE, MASSES D'ENT	TREE ET
SORTIE AVEC LEUR INCERTITUDE ELARGIE ET IMPACT DU BASSIN SELON M1, M2A ET M2B	195
TABLEAU 11-11. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES VIS-A-VIS DU COD ET COP, MASSES D'ENTREE ET SORTIE AVEC	LEUR
INCERTITUDE ELARGIE ET IMPACT DU BASSIN SELON M1, M2A ET M2B	196
TABLEAU 11-12. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES TOTALES RETENUES AVEC LEUR INCERTITUDE ELARGIE SELON LA  M1 – ETM et elements majeurs	METHODE
Tableau 11-13. Efficacites massiques evenementielles totales retenues avec leur incertitude elargie selon la M1 - HAPs	
TABLEAU 11-14. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES TOTALES RETENUES AVEC LEUR INCERTITUDE ELARGIE SELON LA  M1 – APS ET APEOS	METHODE
TABLEAU 11-15. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES TOTALES RETENUES AVEC LEUR INCERTITUDE ELARGIE SELON LA	
M1 – PBDEs	
TABLEAU 11-16. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES TOTALES RETENUES AVEC LEUR INCERTITUDE ELARGIE SELON LA	
M1 - PESTICIDES	
TABLEAU 11-17. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES DISSOUTES ET PARTICULAIRES SUR LE CD, NI, CU, ZN ET PB AVI	
INCERTITUDE ELARGIE	
TABLEAU 11-18. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES PARTICULAIRES SUR LES HAPS AVEC LEUR INCERTITUDE ELARGI	
TABLEAU 11-19. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES DISSOUTES ET PARTICULAIRES SUR LES APS ET APEOS AVEC LEU INCERTITUDE ELARGIE	UR
TABLEAU 11-20. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES DISSOUTES ET PARTICULAIRES SUR LES PBDES AVEC LEUR INCEI	RTITUDE
TABLEAU 11-21. EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES DISSOUTES ET PARTICULAIRES SUR LES PESTICIDES AVEC LEUR INCERTITUDE ELARGIE	
TABLEAU 11-22. POURCENTAGE OU NOMBRE DE CAMPAGNES AVEC UN IMPACT DU BASSIN AVERE (EFFICACITE OU MASSES T	OTALES)
TABLEAU 11-23. INFLUENCE DES INCERTITUDES SUR LES CALCULS D'EFFICACITE	
TABLEAU 11-24. EFFICACITES MASSIQUES PLURI-EVENEMENTIELLES ET INCERTITUDE ELARGIE (IC A 95%)	
TABLEAU 12-1. CAMPAGNES, POINTS ET PARAMETRES SUIVIS	
TABLEAU 12-1. CAMPAGNES, POINTS ET PARAMETRES SUIVIS	
TABLEAU 12-3. TENEUR EN MV (% MS) PAR CAMPAGNE ET POINT ET INCERTITUDE ELARGIE (IC A 95%)	
TABLEAU 12-4. DIAMETRES D50, D10 ET D90 ( $\mu$ M) ET COEFFICIENT DE VARIATION (%) SUR LES ECHANTILLONS MOYENS	
TABLEAU 12-5. DENSITE APPARENTE DU SOL P <sub>A</sub> (KG.M <sup>-3</sup> ) ET INCERTITUDE ELARGIE	

Christel Sébastian

17

TABLEAU 12-6. MASSE VOLUMIQUE DES PARTICULES SOLIDES P <sub>s</sub> (KG.M <sup>-3</sup> )	. 218
TABLEAU 12-7. TENEURS EN ETM AU POINT PO2 ET COMPARAISON AVEC DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES (MG.KG <sup>-1</sup> MS)	. 219
TABLEAU 12-8. TENEURS EN HAPS AU POINT PO2 ET COMPARAISON AVEC DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	. 221
Tableau 12-9. Teneurs en APs au point P02 et comparaison avec des references bibliographiques ( $\mu$ g.kg $^{-1}$ MS)	. 224
TABLEAU 12-10. TENEURS EN PBDE AU POINT PO2 ET COMPARAISON AVEC DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES (μG.KG <sup>-1</sup> MS).	. 225
Tableau 12-11. Teneurs en pesticides au point PO2 (en μg.kg <sup>-1</sup> MS)	. 226
TABLEAU 12-12. TENEUR EN NI, PB, CU, ZN ET CD DANS LES PIEGES A SEDIMENTS (EN MG.KG <sup>-1</sup> MS)	. 229
Tableau 12-13. Teneur en micropolluants organiques dans les pieges a sediments (en $\mu$ G.KG $^{-1}$ MS)	. 229
Tableau 13-1. Liste des variables choisies	
TABLEAU 13-2. LISTE DES POLLUANTS ETUDIES DONT LE NOMBRE DE VALEURS D'EFFICACITES AVEREES EST SUPERIEUR A 5	. 236
TABLEAU 13-3. SYNTHESE DES Z VARIABLES EXPLICATIVES RETENUES PAR POLLUANT	. 237
TABLEAU 13-4. COMPARAISON DES EME <sub>T</sub> EXPERIMENTALES ET CALCULEES PAR LE MODELE STATISTIQUE	. 238
Tableau 13-5. Modele simplifie – Comparaison des $EME_{ au}$ experimentales et calculees – ETM et elements majeurs .	. 241
Tableau 13-6. Modele simplifie – Comparaison des $EME_{\tau}$ experimentales et calculees - HAPs	. 242
Tableau 13-7. Modele simplifie - Comparaison des $EME_{\tau}$ experimentales et calculees - AP, APEO, PBDE et pesticidi	ES
	. 242
Tableau 13-8. Coefficient de determination entre les efficacites massiques evenementielles totales pour les ETM	,
ELEMENTS MAJEURS ET HAPS	. 243
TABLEAU 13-9. COEFFICIENT DE DETERMINATION — EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES PARTICULAIRES POUR LES ETM,	
ELEMENTS MAJEURS ET HAPS	. 244
TABLEAU 13-10. VITESSES DE CHUTE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT	. 245
Tableau 13-11. Modele US-EPA – Comparaison des $EME_{\tau}$ experimentales et calculees – ETM et elements majeurs	. 246
Tableau 13-12. Modeles US-EPA – Comparaison des $EME_{\tau}$ experimentales et calculees - HAPs	. 247
TABLEAU 13-13. MODELE US-EPA - COMPARAISON DES $EME_{\tau}$ experimentales et calculees - AP, APEO, PBDE et pesticie	DES
	. 247
TABLEAU 13-14. PHENOMENES ET EQUATIONS MIS EN JEU (ADAPTE DE VEZZARO ET AL. 2009)	. 250
TABLEAU 13-15. PARAMETRES D'ENTREE CHOISIS POUR STUMP ET LIENS AVEC LES EQUATIONS DU 1 <sup>ER</sup> ORDRE	. 251
TABLEAU 13-16. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ENTREE SUR LES MASSES DE MES	. 252
TABLEAU 13-17. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES POLLUANTS ETUDIES (CU, ZN, FLH, BAP, 4-OP, 4-NP, DI, ISOP ET B209	∌)
	. 253
TABLEAU 13-18. COMPARAISON DES MASSES EXPERIMENTALES ET CALCULEES PAR STUMP	. 254
TABLEAU 13-19. MODELE STUMP - COMPARAISON DES FMF- EXPERIMENTALES ET CALCULES	. 255

## Liste des figures

FIGURE 1-1. EXEMPLES D'OUVRAGES DE RETENUE DES EAUX PLUVIALES (A-BASSIN EN EAU A PORTE DES ALPES, ST PRIEST; B-BA	ASSIN
SEC, COUBRON; C- BASSIN DE L'IUT LA DOUA, VILLEURBANNE; D- BASSIN MARCEL AUDIN, CLICHY SOUS-BOIS)	33
FIGURE 1-2. SOURCES D'EMISSION DES METAUX DANS LE MILIEU URBAIN (ZGHEIB 2009)	44
FIGURE 1-3. MODELE DE MACKAY (IFREMER 2005) CITE PAR (CLADIERE, 2012).	47
FIGURE 1-4. COMPOSITION DE MELANGES COMMERCIAUX (GILBERT-PAWLIK 2011)	49
Figure 2-1. Schema simplifie d'un decanteur (Lucas-Aiguier et Chebbo 1995)	63
FIGURE 2-2. EFFICACITE HYDRAULIQUE ET GEOMETRIE DE L'OUVRAGE (PERSSON 2000)	65
FIGURE 2-3. RANG MOYEN DE PREFERENCE LIE A L'UTILISATION DES TECHNIQUES ALTERNATIVES POUR L'ELIMINATION DE 25	
POLLUANTS PRIORITAIRES SELECTIONNES (SCHOLES <i>ET AL.</i> 2005A)	71
FIGURE 4-1. SCHEMA DU MODELE INTEGRE DE LA QUALITE DE L'EAU A L'ECHELLE D'UN BASSIN VERSANT (VEZZARO 2011)	88
FIGURE 5-1. PHOTOGRAPHIES AERIENNES (A) DU BASSIN VERSANT; (B) DU SITE DJANGO REINHARDT (GOOGLE EARTH)	99
FIGURE 5-2. PHOTO DESCRIPTIVE DU BASSIN DE RETENUE-DECANTATION (GOOGLE EARTH)	100
FIGURE 5-3. CROISSANCE DE LA VEGETATION DANS LE BASSIN DE RETENUE-DECANTATION	100
FIGURE 5-4. CAPTEURS DE HAUTEUR DANS LE BASSIN (ADAPTE DE (TORRES 2008))	102
FIGURE 5-5. (A) VUE EXTERIEURE DU BUNGALOW ; (B) INTERIEUR ; (C) SCHEMA GENERAL	103
FIGURE 5-6. SYSTEMES DE COLLECTE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES TOTALES	
FIGURE 6-1. LOCALISATION DES POINTS ETUDIES	108
FIGURE 6-2. DISTRIBUTION OBSERVEE DES COUCHES DE SEDIMENTS, EN METRE (YAN 2013).	108
FIGURE 6-3. ZONES DE RECIRCULATION SIMULEES (YAN 2013)	108
FIGURE 6-4. PRELEVEMENT DE SEDIMENTS ACCUMULES	109
FIGURE 6-5. PIEGE A SEDIMENTS	110
FIGURE 6-6. MISE EN PLACE DES BIDONS DE COLLECTE	
FIGURE 8-1. PRINCIPE DES SIMULATIONS DE MONTE-CARLO (PDF DENSITE DE PROBABILITE) (LEPOT 2012)	131
Figure 8-2. Recapitulatif des parametres utilises pour le calcul des CME et MME en entree et en sortie et EME .	140
FIGURE 8-3. EXEMPLE DE REPRESENTATION GRAPHIQUE DES RESULTATS (IC95: INTERVALLE DE CONFIANCE A 95%)	144
FIGURE 8-4. BOITE A MOUSTACHES	144
FIGURE 9-1. HAUTEUR PRECIPITEE EN FONCTION DE LA DUREE DE LA PLUIE POUR LES EVENEMENTS PLUVIEUX ENTRE 2003 ET 20	)12
	152
FIGURE 10-1. VOLUMES ECOULES ENTREE SORTIE	
FIGURE 10-2. VOLUMES PRELEVES ENTREE-SORTIE	161
FIGURE 10-3. TAUX DE COUVERTURE DES VOLUMES EN (A) ENTREE ; (B) SORTIE	161
Figure 10-4. Boite a moustaches des vitesses de chute medianes $V_{50}$ en entree du site	163
FIGURE 10-5. DETECTION ET QUANTIFICATION DES MICROPOLLUANTS	165
FIGURE 11-1. COMPARAISON DES MASSES EVENEMENTIELLES DE MES EN ENTREE ET SORTIE	179
FIGURE 11-2. COMPARAISON DES MASSES EVENEMENTIELLES EN ENTREE ET SORTIE (EN KG) DE (A) MVS, (B) COD, (C) COP, (II) COP, (III) COP, (	D)
DCOD, (E) DCOP	181
FIGURE 11-3. MASSES EVENEMENTIELLES DE (A) COBALT ET (B) CADMIUM EN ENTREE ET SORTIE	183
FIGURE 11-4. MASSES DE (A) FLUORENE ET (B) BENZO(G,H,I)PERYLENE EN ENTREE ET SORTIE - 6 EVENEMENTS	185
FIGURE 11-5. MASSES DE (A) 4-TERT-OCTYLPHENOL ET (B) 4-NONYLPHENOL EN ENTREE ET SORTIE - 5 EVENEMENTS	
FIGURE 11-6. MASSES DE (A) DIURON ET (B) ISOPROTURON EN ENTREE ET SORTIE 6 EVENEMENTS	188
FIGURE 11-7. COMPARAISON DES REPARTITIONS PARTICULAIRES ENTREE-SORTIE POUR (A) LES METAUX, (B) LES HAPS, (C) AP,	,
APEO, BPA ET B209 ET (D) LES PESTICIDES.	189
FIGURE 11-8. COMPARAISON DES REPARTITIONS PARTICULAIRES ENTREE-SORTIE D'ELEMENTS TRACES METALLIQUES	190

Figure 11-9. Comparaison des masses entree et sortie par la methode M2	. 192
FIGURE 11-10. POURCENTAGE DE CAMPAGNES PRESENTANT UN IMPACT SIGNIFICATIF DU BASSIN POUR LES SUBSTANCES POUR	
LESQUELLES IL EXISTE UNE DIFFERENCE ENTRE LES JEUX I1, I2 ET I3	. 207
Figure 12-1. Localisation des points etudies	. 213
Figure 12-2. Coefficient de variabilite temporelle en fonction de la MS ou MV moyenne pour les points P01, P02,	,
P05, P07 et P15 les plus souvent echantillonnes	. 216
Figure 12-3. Teneur en ETM dans les sediments accumules au point P02 (en mg.kg <sup>-1</sup> MS)	. 220
Figure 12-4. Comparaison des teneurs en ETM et elements majeurs sur les points P02, P04, P05 et P07 – campagn	VE IX
	. 221
Figure 12-5. Teneur en HAPs dans les sediments accumules au point P02 (en μg.kg <sup>-1</sup> MS)	. 222
FIGURE 12-6. COMPARAISON DES TENEURS EN HAPS SUR LES POINTS P02, P04, P05 ET P07 – CAMPAGNE IX	. 223
Figure 12-7. Teneur en APs dans les sediments accumules au point P02 (en μg.kg <sup>-1</sup> MS)	. 224
FIGURE 12-8. COMPARAISON DES TENEURS EN APS, APEOS ET BPA SUR LES POINTS P02, P04, P05 ET P07	. 225
FIGURE 12-9. COMPARAISON DES TENEURS EN PBDES SUR LES POINTS PO2, PO4, PO5 ET PO7 – CAMPAGNE IX	. 226
Figure 12-10. Comparaison des teneurs en pesticides sur les points P02, P04, P05 et P07 – campagne IX	. 228
Figure 12-11. Comparaison des masses particulaires du Ni, Pb, Cu, Zn et Cd (en μg)	. 230
Figure 13-1. Principe de representation des ouvrages selon STUMP (Adapte de Vezzaro <i>et al.</i> 2011)	. 248
FIGURE 13-2. COMPARAISON DES MASSES DE SORTIE ENTRE LE MODELE ET L'EXPERIMENTATION (A) ETM (CAMPAGNE) (B) MP	
ORGANIQUES (CAMPAGNE)	. 255

#### Liste des abréviations

VICAS

AP	Alkylphénol
APEO	
	Alkylphénol éthoxylé
ASE	Accelerated solvent extraction
BPA	Bisphénol A
BR	Bassin de retenue
BR-TOX	Efficacité des bassins de retenue-décantation des eaux pluviales en matière d'abattement des flux
	de substances prioritaires et d'écotoxicité de rejets
BV	Bassin versant
CO(T)	Carbone organique (total)
COD	Carbone organique dissous
COP	Carbone organique particulaire
DCE	Directive cadre sur l'eau
DCO	Demande chimique en oxygène
$DCO_d$	Demande chimique en oxygène dissoute
$DCO_p$	Demande chimique en oxygène particulaire
ETM	Elément trace métallique
GC-MS(MS)	Gaz Chromatography – Mass spectrometry
GC-ToF	Gaz Chromatography – Time of Flight
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
IC	Intervalle de confiance
ICP-MS	Inductively coupled plasma – Mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma – optic emission spectrometry
IFSTTAR	Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux
INOGEV	Innovations pour une Gestion Durable de l'Eau en Ville – connaissance et maîtrise de la
MOGEV	contamination des eaux pluviales urbaines
LC-Fluo	Liquid Chromatography - Fluorescence
LC-MSMS	Liquid Chromatography – Mass spectrometry – Mass spectrometry
LEESU	Laboratoire eau environnement et systèmes urbains
LMSPC	Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
LPI	Loi de propagation des incertitudes
MES	Matières en suspension
MMC	Méthode de Monte-Carlo
MP	Micropolluant
MS	Matières sèches
MV	Matières volatiles
MVS	Matières volatiles en suspension
NQE(p)	Norme de qualité environnementale (provisoire)
ONEVU	Observatoire nantais des environnements urbains
OPUR	Observatoire des polluants urbains à Paris
OTHU	Observatoire de terrain en hydrologie urbaine
PBDE	Polybromodyphényléther
QuEChERS	Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe method
RAT	Retombées atmosphériques totales
RUTP	Rejet urbain de temps de pluie
SCA	Service central d'analyses (laboratoire CNRS)
SPE	Solid phase extraction
SPME	Solid phase micro extraction
STEP	Station d'épuration
STUMP	Stormwater treatment unit model for micropollutants
URBIS	Système d'observation et expérimentation Environnement urbain
US	Ultrasons
US-EPA	Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis
VICAC	Vitage de deute o consisionement

Christel Sébastian 21

Vitesse de chute en assainissement

### Liste des variables

$\Delta x/x$	Incertitude relative élargie
2u(X)	Incertitude élargie
CHS	Coefficient d'hétérogénéité spatiale (%)
$CME_d$	Concentration moyenne évènementielle dissous (µg.l <sup>-1</sup> ou ng.l <sup>-1</sup> )
$CME_p$	Concentration moyenne évènementielle particulaire (µg.g <sup>-1</sup> ou ng.g <sup>-1</sup> )
CME <sub>t</sub>	Concentration moyenne évènementielle totale (µg.l <sup>-1</sup> ou ng.l <sup>-1</sup> )
$C_sed$	Teneur en polluant dans les sédiments (μg.g <sup>-1</sup> ou ng.g <sup>-1</sup> )
CVT	Coefficient de variabilité temporelle (%)
$EME_d$	Efficacité massique évènementielle dissous (%)
$EME_p$	Efficacité massique évènementielle particulaire (%)
$EME_t$	Efficacité massique évènementielle totale (%)
$EMP_t$	Efficacité massique pluri-évènementielle totale (%)
$F_d$	Fraction massique dissoute (%)
$F_p$	Fraction massique particulaire (%)
$MME_d$	Masse moyenne évènementielle dissous (mg ou μg)
$MME_p$	Masse moyenne évènementielle particulaire (mg ou μg)
$MME_t$	Masse moyenne évènementielle totale (mg ou μg)
NS	Coefficient de NASH
RMSE	Root Mean Square Error
$V_{50}$	Vitesse de chute médiane (m.h <sup>-1</sup> )
$V_{e}$	Volume écoulé (m³)
$V_p$	Volume prélevé (m³)
$\rho_{a}$	Masse volumique apparente du sol (kg.m <sup>-3</sup> )
$ ho_{s}$	Masse volumique des particules (kg.m <sup>-3</sup> )

## Introduction générale

#### Introduction générale

#### Contexte

Les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) sont une préoccupation grandissante. Depuis le milieu du XIX en siècle, les villes se sont équipées de réseaux unitaires collectant eaux pluviales et eaux usées (« tout à l'égout ») et ce, principalement sur des considérations sanitaires.

L'urbanisation s'accroissant et se densifiant, les modes de vie évoluant (développement de l'automobile par exemple) les villes ont commencé à reconsidérer ces solutions unitaires. En effet ces réseaux de conduites basés sur un principe centralisateur des flux d'eau et de polluants commençaient à poser des problèmes (inondations de plus en plus fréquentes, détérioration de la qualité des milieux récepteurs).

Après la seconde guerre mondiale et sur des considérations environnementales, les villes en reconstruction ou les extensions urbaines se sont appuyées sur des réseaux de conduite séparatifs permettant de séparer les eaux pluviales des eaux usées. Dans cette conception de l'assainissement, les eaux usées étaient supposées sales et devaient donc être traitées dans une station d'épuration. Les eaux pluviales étaient considérées comme peu polluées et pouvaient donc être rejetées vers les milieux récepteurs.

Cependant, il s'est avéré que les eaux pluviales issues des réseaux séparatifs, qui sont des eaux de ruissellement lessivant les surfaces urbaines étaient également très polluées et contribuaient elles aussi à la dégradation des milieux aquatiques (Chocat et al. 1997). Parallèlement les coûts de réseaux enterrés constituant parfois un frein au développement urbain, d'autres solutions en matière de gestion des eaux ont alors été envisagées. En France dès la fin des années 70 des réflexions impulsées notamment par les Services Techniques de l'Urbanisme (STU 1981; STU 1982) du Ministère de l'Urbanisme et du Logement, ont été menées privilégiant des techniques alternatives (à la source ou en aval de réseau de conduites). Parmi les solutions figuraient les bassins de retenue en eau, sec ou infiltrant, les noues, les tranchées, les toits stockants, les chaussées réservoirs ... toutes ayant en commun de s'opposer au principe de l'évacuation trop rapide des flux d'eau et de polluants et basées sur le stockage et l'infiltration des eaux. En France, les bassins de retenue ont été parmi les premiers à être implantés et ils constituent aujourd'hui le type d'ouvrage le plus répandu dans ce domaine en milieu anthropisé.

Cette réflexion ne fut pas que franco-française et a été menée à peu près partout dans les pays industrialisés à la même époque avec parfois des motivations principales différentes.

Depuis, l'étude des bassins de retenue des eaux pluviales en milieu urbain est associée essentiellement à ces problématiques : (i) la limitation du risque inondation et (ii) la détérioration du milieu récepteur.

L'impact de la pollution transportée par les RUTP sur les milieux aquatiques est bien documenté, en termes de matières en suspension (MES), nutriments, métaux et hydrocarbures (Sartor *et al.* 1974 ; Chebbo 1992 ; Saget 1994 ; Chocat *et al.* 1997 ; Ellis *et al.* 2005). La Directive cadre sur l'eau et ses directives filles ont favorisé le développement de la recherche sur certains micropolluants (substances prioritaires et prioritaires dangereuses) par l'estimation des concentrations dans les milieux récepteurs et également par l'évaluation des sources en amont, à l'échelle du bassin versant (e.g. Brown et Peake 2006, Eriksson *et al.* 2007b, Bester *et al.* 2008 à l'international, et en France : Zgheib 2009 ; Bressy 2010 ; Lampréa 2009 ; Becouze-Lareure 2010).

Cependant, peu d'études ont évalué l'impact du bassin de retenue des eaux pluviales sur les micropolluants alors que ces ouvrages peuvent constituer une solution de traitement ou de limitation des flux polluants. Les données existantes concernent essentiellement les MES, la matière organique, les métaux et hydrocarbures (e.g Chebbo 1992; Hares et Ward 1999; Pettersson 1999; US-EPA 2008).

De plus, les incertitudes liées à l'échantillonnage ou encore aux analyses chimiques ne sont pas souvent prises en compte dans l'évaluation de la performance des ouvrages vis-à-vis des polluants, ce qui peut compromettre l'interprétation des résultats et les comparaisons inter-sites ou même inter-évènements sur un même site.

La compréhension du fonctionnement des ouvrages de retenue en milieu urbain constitue un enjeu pour les gestionnaires opérationnels. Différents niveaux de modélisation peuvent être abordés pour représenter : (i) l'hydrodynamique et le transport solide et (ii) l'abattement de la pollution. Les outils de modélisation liés à l'hydrodynamique ou le transport solide sont nombreux même si peu d'entre eux sont satisfaisants et validés sur des ouvrages réels. La modélisation de l'abattement de la pollution est rare et concerne majoritairement l'abattement des MES.

Enfin, dans le cas d'ouvrage de retenue sec et étanche, les particules transportées par les canalisations du réseau séparatif vont s'accumuler dans le fond du bassin pour constituer des couches importantes de sédiments. Les opérations de curage deviennent à leur tour une réelle problématique pour les gestionnaires, d'un point de vue économique et réglementaire. Aussi, une caractérisation fine à la fois physique et chimique est nécessaire afin d'orienter le choix des filières de traitement ou de valorisation les plus adaptées.

#### Objectifs et cadre d'étude

A partir de ce contexte d'étude, l'objectif principal de ce travail de thèse est, à partir de suivis *in situ*, d'améliorer les connaissances relatives au comportement des bassins de retenue vis-à-vis de leur aptitude à piéger les solides, les polluants et notamment des substances dangereuses susceptibles d'être détectées dans les eaux alimentant ces dispositifs.

Plus précisément, trois niveaux d'interrogation peuvent être mis en avant :

Du point de vue de la caractérisation des flux polluants à l'exutoire d'un bassin versant séparatif pluvial constituant les sollicitations des ouvrages

- Peut-on caractériser physiquement et chimiquement les RUTP à l'exutoire du bassin versant et quelles comparaisons avec les données existantes ? Quelles incertitudes ?
- Les micropolluants sont-ils majoritairement présents sous forme dissoute ou particulaire à l'exutoire du bassin versant et donc en entrée des systèmes de retenue ?

## D'un point de vue de l'estimation du comportement du bassin de retenue des eaux pluviales vis-à-vis des micropolluants

- A l'échelle évènementielle ou pluri-évènementielle, les polluants traditionnels véhiculés dans les RUTP (MES, carbone organique, ...) sont-ils piégés dans le bassin de retenue ? et sous quelle forme ?
- La prise en compte des incertitudes liées à l'échantillonnage influence-t-elle l'interprétation des résultats ?
- A long terme, quels sont les niveaux de teneurs de micropolluants dans les sédiments accumulés ? La nature des micropolluants est-elle la même que dans les RUTP ?

#### D'un point de vue de la modélisation du fonctionnement de l'ouvrage?

- Existe-t-il des modèles simples, mettant en jeu des paramètres facilement mesurables et applicables au cas d'étude ?
- Quels sont les processus à définir pour quantifier l'élimination des polluants prioritaires dans les systèmes de traitement des eaux pluviales ? Comment peuvent-ils être modélisés ?
- Les résultats expérimentaux permettent-ils de vérifier ces modèles ?

Ce travail s'est inscrit dans le cadre de deux projets : INOGEV et BR-TOX.

Le projet INOGEV (ou Innovations pour une Gestion Durable de l'Eau en Ville – connaissance et maîtrise de la contamination des eaux pluviales urbaines) est un programme de recherche (ANR Villes Durables 2010-2013) mené en collaboration avec les trois observatoires du SOERE URBIS : ONEVU, OPUR et OTHU et des laboratoires d'analyses français. Il a pour objectif général de caractériser et quantifier les flux de micropolluants à l'exutoire de bassins versants séparatifs pluviaux munis ou non d'ouvrages de retenue en aval. Les flux de micropolluants concernent les eaux de ruissellement et les retombées atmosphériques sur les surfaces urbaines. Une étude en sciences humaines et sociales sur les pratiques des observatoires en hydrologie est également présente.

Ce travail de thèse s'est occupé plus particulièrement de l'étude de la production de bassin versant et le devenir dans les ouvrages de retenue.

Dans le cadre de ce travail de thèse, le projet a permis notamment, de mettre en œuvre une méthodologie novatrice d'étude des micropolluants à l'échelle d'un bassin versant drainé par un réseau séparatif. Des méthodes analytiques récentes ont été utilisées quant à la détermination des concentrations, en phase dissoute et particulaire.

Le projet BR-TOX (Efficacité des bassins de retenue-décantation des eaux pluviales en matière d'abattement des flux de substances prioritaires et d'écotoxicité de rejets) est un programme de l'accord cadre entre la Zone Atelier Bassin du Rhône (ZABR) et l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse sur la période 2010-2012. L'objectif était de mettre en relation la contamination chimique et le caractère écotoxique (i) des RUTP en entrée et en sortie du bassin ainsi que (ii) des sédiments accumulés.

#### Organisation du document

Ce document est composé de trois parties principales, dans le but de répondre aux problématiques précédentes :

La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique générale sur les bassins de retenue des eaux pluviales en milieu urbain avec une description des types d'ouvrages existants et des différentes sollicitations exercées par le bassin versant (chapitre 1). Ce chapitre présentera également les micropolluants étudiés par la suite. Le comportement des ouvrages et la définition de l'efficacité seront abordés ensuite (chapitre 2). Un focus sur les sédiments sera réalisé en chapitre 3. Les différentes familles de modèles existants en lien avec le fonctionnement de l'ouvrage seront présentées au chapitre 4.

La deuxième partie concerne les matériels et méthodes utilisés pour étudier les performances d'un bassin de retenue vis-à-vis des polluants dans le compartiment eau (RUTP) et sédiment. Le site d'étude sera détaillé avec son instrumentation (chapitre 5), de même que les stratégies d'échantillonnage et les méthodes analytiques employées (chapitre 6 et chapitre 7). Une large part sera accordée aux méthodes d'exploitation des résultats et aux incertitudes (chapitre 8).

La troisième partie présente l'ensemble des résultats obtenus. Après une présentation des campagnes et des points de mesures (chapitre 9), l'occurrence et les concentrations totales en micropolluants obtenues dans les RUTP en entrée et sortie de l'ouvrage et à l'échelle évènementielle seront traitées au chapitre 10. L'efficacité massique évènementielle de l'ouvrage vis-à-vis des micropolluants sera présentée au chapitre 11. La caractérisation des sédiments fera l'objet du chapitre 12. La modélisation sera finalement traitée au chapitre 13. En conclusion de cette partie, une synthèse sera proposée par substance.

Une conclusion générale et les perspectives de recherche clôtureront ce document.

## Partie I : Synthèse bibliographique

#### Introduction

Les bassins de retenue des eaux pluviales en milieu urbain ont été conçus dans les années 1970. Ce type d'ouvrage est à présent largement répandu à l'échelle nationale.

En France, l'objectif premier de ces systèmes était de limiter le risque d'inondation en milieu urbanisé par un stockage des eaux et une régulation en sortie vers le milieu récepteur ou vers un réseau d'assainissement.

Des études plus récentes dont nous reparlerons largement ont mis en évidence un second rôle potentiel : celui de pouvoir piéger des polluants fortement particulaires tels que les éléments traces métalliques (ETM) ou les hydrocarbures. La contrepartie de cette efficacité en matière de piégeage est l'accumulation des sédiments que les collectivités doivent gérer. Ces sédiments comblent les bassins au cours du temps diminuant leur capacité de stockage hydraulique. Ils sont suspectés par ailleurs de constituer un stock de contaminants potentiellement relargables ou érodables pouvant diminuer leur efficacité de traitement.

Par ailleurs, la Directive cadre sur l'eau (Dir 2000/60/CE) a pointé une liste de polluants jugés préjudiciables pour les milieux récepteurs. Elle a ainsi stimulé l'amorce d'études sur les micropolluants dans les milieux puis dans les rejets pluviaux de bassins versants afin de caractériser les sources possibles de ces contaminants encore peu étudiés jusqu'à présent dans les eaux pluviales.

Ainsi, dans cette recherche, cent substances ont été suivies à la fois à l'exutoire d'un bassin versant muni d'un réseau séparatif pluvial, à la sortie de l'ouvrage de retenue et dans les sédiments accumulés.

Cette partie vise donc à établir l'état de l'art général du fonctionnement des bassins de retenue des eaux pluviales en milieu urbain vis-à-vis de leur comportement en matière d'abattement de polluants. Elle est composée de quatre chapitres. Le premier a pour objectif de présenter de manière générale les bassins de retenue des eaux pluviales et leurs sollicitations en termes de matières en suspension et micropolluants. Le deuxième étudiera le comportement de ces ouvrages et les données bibliographiques disponibles sur les notions d'efficacité liées au piégeage de matières en suspension et de micropolluants. Le troisième sera consacré à la caractérisation physico-chimique des sédiments accumulés et la réglementation existante ou applicable en vue d'un pré-traitement ou traitement. Enfin, le dernier chapitre identifiera les modèles existants liés au fonctionnement des ouvrages d'un point de vue de l'hydrodynamique et également de leur aptitude à la dépollution.

## Chapitre 1 : Bassins de retenue des eaux pluviales : description et sollicitations

1.1.	Introdu	ction	32
1.2.	Descrip	tion des systèmes et utilisations	32
1.3.	Sollicita	tions - cas du réseau séparatif pluvial	34
1.3	.1. RU	TP	34
1.3	.2. Les	s matières en suspension	35
1.3	.3. La	demande chimique en oxygène et carbone organique	38
1.3	.4. Les	s micropolluants	38
	1.3.4.1.	Définition	38
	1.3.4.2.	Historique	39
	1.3.4.3.	Présentation des familles de substances pour les RUTP	41
	1.3.4.4.	Les éléments traces métalliques	44
	1.3.4.5.	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)	45
	1.3.4.6.	Les alkylphénols et dérivés	46
	1.3.4.7.	Le Bisphénol A	48
	1.3.4.8.	Les polybromodiphényléthers (PBDEs)	49
	1.3.4.9.	Les pesticides	50
	1.3.4.10	). Synthèse des propriétés physico-chimiques des polluants	52
	1.3.4.11	Concentrations dans les RUTP	53
	1.3.4.12	2. Caractérisation des micropolluants particulaires	57
1.4.	Conclus	ions du chapitre	59

## Chapitre 1: Bassins de retenue des eaux pluviales : description et sollicitations

#### 1.1. Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter de manière générale l'utilisation de bassins de retenue des eaux pluviales en milieu urbain et les différentes sollicitations possibles du bassin versant, situé en amont de l'ouvrage. Une attention particulière sera portée aux rejets urbains par temps de pluie (RUTP) et aux matières en suspension transportées. Une large partie est consacrée à la description des micropolluants étudiés dans le cadre de ce travail ainsi que les différentes sources d'émission et les gammes de concentrations dans les RUTP.

#### 1.2. Description des systèmes et utilisations

Les premiers bassins de retenue des eaux pluviales ont été conçus dans les années 1970, en tant que solution à moindre coût pour stocker les volumes d'eaux de ruissellement. En effet, avec l'urbanisation croissante des villes, et des surfaces imperméables de plus en plus étendues, les ouvrages de stockage ont été choisis en tant que solutions alternatives aux réseaux de canalisations utilisés jusqu'alors pour évacuer les eaux pluviales vers le milieu récepteur (Bergue *et al.* 1994).

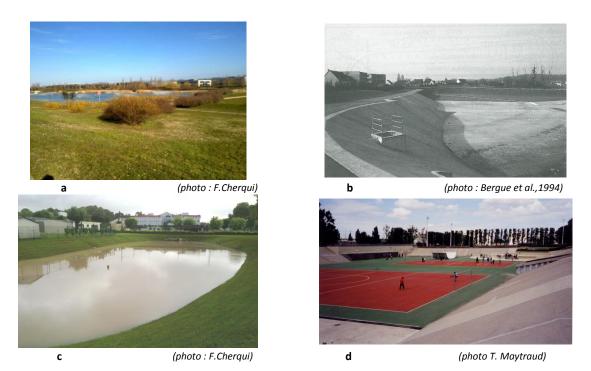
En France, l'instruction technique 77.284-INT concernant l'assainissement des agglomérations intègre pour la première fois les bassins de retenue en 1977 dans les règles de dimensionnement. Les bassins de retenue sont alors essentiellement localisés à l'exutoire des réseaux séparatifs pluviaux mais non uniquement et ils constituent parfois l'une des dernières étapes avant le rejet vers le milieu récepteur.

En France, le dimensionnement de ces ouvrages qui mobilisent un espace foncier important est réalisé selon des bases principalement hydrologiques, hydrogéologiques et hydrauliques, rarement sur des considérations environnementales. Le volume utile de stockage et les temps de vidange sont déterminés selon différentes méthodes simplifiées: (i) méthode des pluies, (ii) méthode des volumes ou encore par (iii) des méthodes basées sur des modèles mathématiques comme la méthode des débits.

Progressivement, on va s'intéresser à la fonction de dépollution de ces ouvrages en proposant des améliorations sur les dispositifs existants. De nombreux bassins de retenue sont alors utilisés comme ouvrages de retenue-décantation, mais sans que leur efficacité soit réellement testée (Urbonas 1994).

Outre leur fonction de régulation du ruissellement pluvial et de dépollution, ils peuvent également être considérés pour d'autres fonctions (espaces de loisirs, parcs, réserves écologiques, ...).

Les bassins de retenue des eaux pluviales peuvent être de différents types : enterrés ou à ciel ouvert ; secs ou en eau. Ils peuvent également être couplés à un ouvrage d'infiltration situé à l'aval lorsque la perméabilité du sol le permet. La Figure 1-1 donne quelques exemples relatifs à ces dispositifs.



**Figure 1-1. Exemples d'ouvrages de retenue des eaux pluviales** (a-Bassin en eau à Porte des Alpes, St Priest; b-Bassin sec, Coubron; c- Bassin de l'IUT La Doua, Villeurbanne; d- Bassin Marcel Audin, Clichy sous-Bois)

Bien qu'aujourd'hui des solutions alternatives plus intégrées à l'environnement urbain et nécessitant un espace minimal soient privilégiées (structure réservoir, toiture stockante, noue...), les ouvrages de retenue-décantation construits il y a 35 ans existent toujours et doivent être suivis pour garantir la qualité des eaux rejetées au milieu récepteur. De plus, ils constituent toujours une technique très répandue et même en expansion à certains endroits.

Par exemple, « pour maîtriser le risque inondation et dépolluer les eaux pluviales avant rejet au milieu naturel, le Grand Lyon exploite sur son territoire un patrimoine de 220 bassins de rétention-Infiltration. Ce patrimoine est un de ceux qui augmentent le plus rapidement : une trentaine d'ouvrages au début des années 90, 96 en 2005, 133 en 2009 et 220 en 2013 » (Propos de C. Gibello & R. Visiedo, Direction de l'eau du Grand Lyon, 2013).

Le tableau ci-après présente une liste non exhaustive de bassins de retenue-décantation étudiés dans la littérature et qui seront référencés dans la suite de ce chapitre. A travers cette liste d'ouvrages étudiés, on comprend que la majorité des études réalisées sont assez anciennes.

Tableau 1-1. Liste de bassins de retenue-décantation de la littérature

Nom	Туре	Réseau d'alimentation	Nature du bassin versant	Localisation	Référence
Django Reinhardt	Sec étanche	séparatif	industriel	Chassieu, France	Torres 2008
Kingston	En eau	séparatif	urbain	Ontario, Canada	Marsalek et Marsalek 1997
Centre routier	Sec étanche	séparatif	routier	Bron, France	Dechesne 2002
ZAC des Pivolles	Sec étanche	séparatif	urbain	Décines, France	Dechesne 2002
Bequigneaux	Sec étanche	séparatif	urbain	Bordeaux, France	Chebbo 1992
Oxted	Sec étanche	séparatif	routier	Oxted, UK	Hares et Ward 1999
Bassin Franklin Township	Sec étanche	séparatif	résidentiel	New Jersey, USA	Guo 1997
Chemin de Cleres	Sec étanche	séparatif	routier	Bois-Guillaume, France	Bergue et al. 1994
Coubron	Sec étanche	séparatif	résidentiel	Coubron, France	Bergue <i>et al.</i> 1994
Bassin K	En eau	séparatif	résidentiel et industriel	Albertslund, Danemark	Birch 2012
Chauveau	Enherbé	séparatif	résidentiel	Québec, Canada	Vallet 2011
Saint Joseph	En eau	séparatif	résidentiel	Nantes, France	Clozel <i>et al.</i> 2006
Cheviré	Enherbé	séparatif	routier	Nantes, France	Durand 2003
Charbonnier	Sec étanche	séparatif	industriel	Vénissieux, France	Bardin 1999
Bourghail	Enherbé	séparatif	péri-urbain	Pessac, France	Jacopin 1999
Beauregard	Enterré	séparatif	pavillonnaire	Montfermeil, France	Aires et al. 2003
25 bassins (synthèse)	Sec étanche			USA	US-EPA 2008
Järnbrott	Bassin en eau	séparatif	urbain	Suède	Pettersson 1999
Spokane	Bassin en eau	séparatif	routier	Washington, USA	Hossain et al. 2005

#### 1.3. Sollicitations - cas du réseau séparatif pluvial

Comme décrit précédemment, les bassins de retenue-décantation des eaux pluviales ont pour objectif principal de stocker temporairement un volume d'eau avant de le restituer au milieu récepteur ou au réseau avec un débit limité. Il convient donc dans un premier temps de caractériser ces flux d'eau appelés Rejets Urbains par Temps de Pluie (RUTP). Nous définirons dans un premier temps la notion de RUTP. Nous aborderons ensuite les caractéristiques globales habituellement présentées pour caractériser leur qualité (contenu en matières en suspension censées porter une part importante de certains micropolluants, leur granulométrie et vitesse de chute, contenu global en matière organique comme la demande chimique en oxygène et le carbone organique total). Enfin nous ferons un point sur les contenus en micropolluants qui nous intéresse plus précisément dans ce travail.

#### 1.3.1. RUTP

On définit de manière générale les RUTP comme « l'ensemble des rejets urbains dus aux exutoires pluviaux, aux déversoirs d'orage et à la station d'épuration pendant les périodes pluvieuses. On parle parfois spécifiquement de rejets unitaires de temps de pluie pour désigner le mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales rejeté par les déversoirs d'orage pendant les périodes de précipitation » (Chocat et al. 1997). Ainsi, un bassin de retenue-

décantation des eaux pluviales constitue le réceptacle des RUTP issus d'un réseau séparatif pluvial drainant un bassin versant.

Les origines de ces rejets concernent plus précisément (i) les dépôts atmosphériques secs et humides, (ii) les surfaces des bassins versants urbains où se produit le ruissellement et (iii) le réseau séparatif lui-même.

De mauvais branchements ou des rejets d'eaux de lavage ou de refroidissement pollués ou non peuvent engendrer des apports supplémentaires en eau et en polluants à l'exutoire du réseau séparatif (Chocat *et al.* 2007).

Ainsi la quantité et la qualité des eaux à l'entrée d'un bassin de retenue-décantation peuvent présenter une variabilité inter-évènementielle importante du fait (i) des précipitations (quantité, intermittence) et (ii) des rejets anthropiques non systématiquement maîtrisés.

Dans ce travail nous explorerons plus particulièrement la part des RUTP liée aux eaux pluviales (eaux météoriques, eaux issues de système séparatif pluvial) même si des rejets non maîtrisés ou des rejets de temps secs peuvent être présents (mauvais branchement des eaux domestiques, reprises d'eaux de process industriel non pollué).

#### 1.3.2. Les matières en suspension

Il s'agit de matières non dissoutes contenues dans l'eau. Les MES représentent un paramètre de qualité traditionnellement mesuré pour évaluer la qualité des rejets émis dans les milieux aquatiques (Eriksson *et al.* 2007b) car elles sont connues pour porter une part importante des polluants comme nous l'évoquerons plus tard.

#### 1.3.2.1. Concentrations

Le Tableau 1-2 regroupe des valeurs de concentrations évènementielles en MES à l'exutoire de réseaux séparatifs pluviaux et unitaires pour comparaison.

Tableau 1-2. Concentrations évènementielles en MES en réseau séparatif pluvial et unitaire en mg.l<sup>-1</sup> (Min-max (moyenne) et [médiane])

Nature	Concentration en MES	Nature bassin versant (Référence)
	11-430 (153) [106]	Résidentiel (Zgheib 2009)
	15-64 [26]	Résidentiel (Bressy 2010)
RUTP, réseau séparatif pluvial	24-230 [81]	Industrie légère (Becouze-Lareure 2010)
	22-1421 (144)	Industrie légère- 263 évènements (Métadier 2011)
	17-413 [69]	Résidentiel (Lampréa 2009)
	30-152 [75]	Urbain (Lampréa 2009)
	12-372 (68)	127 évènements (Rossi 2004)
	27-679 (178)	15 évènements (Vallet 2011)
	68-220 [111]	Résidentiel (Zgheib 2009)
RUTP, réseau unitaire	204-245 [224.5]	Résidentiel (Becouze-Lareure 2010)
	13-1433 (260)	Résidentiel- 239 évènements (Métadier 2011)

On constate que les concentrations en MES varient en fonction de la nature du bassin versant, du réseau étudié et des précipitations.

D'après les valeurs de la littérature, les charges en MES des eaux rejetées à l'exutoire d'un réseau séparatif pluvial sont légèrement plus faibles qu'en réseau unitaire.

Les matières en suspension étant le vecteur de la majeure partie de la pollution (Chebbo 1992), la granulométrie ainsi que la vitesse de chute des particules peuvent constituer des informations utiles pour la caractérisation des polluants.

#### 1.3.2.2. Granulométrie des particules

Les particules fines constituent la part principale des solides en suspension (Bergue *et al.* 1994), et susceptibles d'être entraînées par le ruissellement.

Dans la littérature, la taille médiane des particules en suspension contenues dans les eaux pluviales varie de 0.6 à  $300~\mu m$ , les éléments de diamètre inférieur à  $0.45~\mu m$  étant considérés comme dissous. Dans les eaux pluviales, une large proportion de particules a un diamètre inférieur à  $100~\mu m$  (Herngren *et al.* 2005; Roger *et al.* 1997; Chebbo 1992) voir  $25~\mu m$  (Randall 1982).

La granulométrie des particules se traduit par les valeurs D10, D50 ou encore D90 correspondant au diamètre maximal pour 10%, 50% et 90% des particules en masse ou en volume. Le Tableau 1-3 donne des valeurs du diamètre médian que l'on trouve dans la littérature.

Tableau 1-3. Diamètres médians D50 des particules en suspension contenues dans les RUTP (en μm)

Origine	D50	Références
	25-43	Chebbo, 1992
Entrée bassin retenue	7-17	Marsalek et al. 1998
	85-117	Becouze-Lareure 2010
	18	Corsi <i>et al.</i> 1999
Eaux de ruissellement rues, toitures,	45	Murakami et al. 2004
parkings	20-90	Morquecho 2005
	29-300	Kim et Sansalone 2008
Réseaux unitaires	34	Bachoc et Chebbo 1992

La granulométrie des particules dépend essentiellement des sites d'études et des évènements pluvieux considérés. Une variabilité temporelle a également été remarquée (Marsalek *et al.* 1998).

#### 1.3.2.3. <u>Vitesse de chute des particules</u>

Les vitesses de chute de matières en suspension constituent un paramètre important dans l'évaluation de l'efficacité d'un ouvrage de retenue car il permet de caractériser son aptitude à décanter.

Il s'agit de la composante verticale de la distance parcourue par une particule en suspension dans un liquide en un temps donné. La vitesse de chute dépend de l'équilibre entre les forces dues à la pesanteur et celles dues à la turbulence (Chocat *et al.* 1997).

Les vitesses de chute médianes  $V_{50}$  en réseau pluvial varient entre 0.4 et 9 m.h<sup>-1</sup> en réseau séparatif (Stahre et Urbonas 1990; Chebbo 1992; Aires *et al.* 2003) et entre 0.3 et 11 m.h<sup>-1</sup> en réseau unitaire (Chebbo 1992; Gromaire 1998) (Cf. Tableau 1-4).

Tableau 1-4. Valeurs bibliographiques de vitesses de chute médianes (en m.h<sup>-1</sup>)

Nature du réseau	V <sub>50</sub>	Références
	4.1	Chebbo 1992
Réseaux séparatifs (France)	0.10-1.5	Becouze-Lareure 2010
	0.8	Torres 2008
Réseaux séparatifs (USA)	0.054-5.4	Pisano 1996
Dá	2.4	Chebbo 1992
Réseaux unitaires (France)	0.25-0.55	Becouze-Lareure 2010
Réseaux unitaires (USA)	1.08-2.38	Pisano 1996
Entrée bassin de retenue BV résidentiel (Québec)	0.05-0.95	Berrouard 2010

Il est difficile d'établir un lien entre la nature du réseau et la valeur de vitesse de chute.

La variabilité temporelle des valeurs des vitesses de chute en réseau séparatif a néanmoins été montrée (Pisano 1996; Chebbo 1992). Les variations sont dues aux sites étudiés et aux évènements pluvieux mais également aux différentes méthodes d'expérimentation pour mesurer les vitesses de chute.

Les méthodes utilisant des colonnes de sédimentation sont à présent les plus répandues car les plus représentatives. Initialement, la mesure de la vitesse de chute a été établie théoriquement selon la loi de Stokes à partir des données granulométriques. Cette formule considère des particules isolées et ne tient pas compte des phénomènes de floculation, les valeurs réelles peuvent donc présenter de grands écarts par rapport aux valeurs calculées. D'ailleurs, il a été montré que pour des diamètres inférieurs à 50 µm, la vitesse de chute selon Stokes est sous-estimée par rapport aux vitesses de chute mesurées sur colonnes (Chebbo 1992).

Tableau 1-5. Vitesse de chute et granulométrie

diamètre	%pondéral cumulé	Vc moyenne (m.h <sup>-1</sup> )	diamètre	% pondéral cumulé	Vc moyenne (m.h <sup>-1</sup> )
≤ 20 μm	20	0.009144	< 5 μm	2.8	0.0025
20 -40 μm	30	0.0468	5-10 μm	4	0.009
40 - 60 μm	40	0.09144	10-20 μm	5.2	0.0288
60 μm - 0.13 mm	60	0.4572	20-75 μm	11	0.09
0.13 mm - 0.4 mm	80	2.134	>75 μm	100	1.8
0.4 mm - 4 mm	100	19.81			
	US-EPA 1986			Berrouard 2010	

En première interprétation, il semblerait que plus le diamètre des particules augmente, plus la vitesse de chute est élevée (Cf. Tableau 1-5). Cependant, plusieurs études (Perkins *et al.* 2007 ; Lin 2003 : cités par Berrouard 2010) ne confirment pas forcément ce lien.

L'étude de l'US-EPA (1986) réalisée à partir de 46 tests sur des colonnes de décantation avait conclu en outre à (i) une grande variabilité de taille des particules et donc de vitesse de chute, (ii) la log-normalité de la distribution des vitesses de chute et (iii) à une variabilité temporelle importante.

# 1.3.3. La demande chimique en oxygène et carbone organique

Afin de caractériser globalement la pollution organique, les paramètres chimiques globaux sont traditionnellement étudiés comme la Demande Chimique en Oxygène (DCO) ou encore le Carbone Organique total (COT) (Chebbo 1992).

La DCO correspond à la quantité d'oxygène qu'il faut fournir à un échantillon d'eau pour oxyder, par voie chimique, les matières organiques qu'il contient. Le COT est la quantité de carbone organique total contenu dans un échantillon d'eau. Le tableau suivant présente quelques ordres de grandeur de concentrations en DCO et COT dans des réseaux séparatifs pluviaux qui nous serviront ultérieurement à situer les valeurs que nous avons collectées.

Tableau 1-6. Concentrations en DCO (en mg<sub>02</sub>.l<sup>-1</sup>) et COT (en mg<sub>c</sub>.l<sup>-1</sup>) à l'exutoire de réseaux séparatifs pluviaux

	Nature Bassin versant	Références
	DCO	
80-320 (216)	Synthèse QASTOR	Saget 1994
5.7-551 (106.3) [81]	Synthèse sur 136 données mondiales	Fuchs et al. 2004
20-351 (94.3) [77.1]	Synthèse sur 41 données européennes	Fuchs et al. 2004
14-320 (131)	Résidentiel	Zgheib 2009
37-273 [74]	Industriel	Becouze-Lareure 2010
	СОТ	
1-46 [9.8]	Résidentiel	Lampréa 2009
[10]	Résidentiel	Bressy 2010
[19]	Synthèse sur 14 données européennes	Fuchs et al. 2004

# (min-max (moyenne) [médiane])

## 1.3.4. Les micropolluants

#### 1.3.4.1. <u>Définition</u>

Les micropolluants sont définis comme des composés traces introduits dans l'environnement en faibles quantités (concentrations inférieures au  $\mu g.l^{-1}$  voire au  $ng.l^{-1}$ ) pouvant avoir des effets sur la santé des organismes (Schwarzenbach *et al.* 2006).

Différentes définitions sont disponibles dans la littérature sans qu'aucune ne fasse l'objet d'une définition rigoureuse (Cf. Tableau 1-7). Elles diffèrent principalement sur l'ordre de grandeur des concentrations ou sur la taille des particules qui les porte.

Nous retiendrons pour notre part plutôt la définition de l'Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement (Chocat *et al.* 1997) ou celle du Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement qui en est proche.

Tableau 1-7. Définitions des micropolluants

Définition	Référence
Produit actif minéral ou organique, fabriqué par l'homme, susceptible d'avoir une action toxique à des concentrations infimes (de l'ordre du µg.l-1 ou moins). Par temps de pluie, les eaux d'assainissement (provenant de réseaux unitaires et séparatifs) contiennent une grande variété de polluants. On trouve des polluants inorganiques tels que les métaux lourds et particulièrement le plomb, le zinc, le cuivre et le cadmium ; des micropolluants organiques tels que les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (HAP ou hydrocarbures aromatiques polycycliques) associés aux émissions de véhicules ou aux fuites d'huile de moteur, les herbicides et les pesticides résultant de leur application en tant qu'agents de contrôle des mauvaises herbes sur les routes et les voies ferroviaires, etc	Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement (Chocat <i>et al.</i> 1997)
Les réseaux séparatifs et unitaires transportent une grande variété de polluants (matière organique, ammonium, bactéries) dont la plupart sont qualifiés de micropolluants lorsque leur taille est inférieure à 45 µm.	Urban drainage : a multilingual glossary (Ellis <i>et al</i> . 2004)
Le terme « micropolluants » désigne un ensemble de substances, minérales (métaux et métalloïdes) ou organiques (hydrocarbures, pesticides) qui, même à de très faibles concentrations, de l'ordre du μg.l <sup>-1</sup> ou du ng.l <sup>-1</sup> , peuvent être toxiques et engendrer des nuisances dans les milieux aquatiques. Ils sont utilisés lors de processus industriels ou entrent dans la composition de nombreux produits d'usage industriel, agricole ou domestique.	Ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement

#### 1.3.4.2. Historique

Les micropolluants sont étudiés depuis les années 1970. Aux Etats-Unis, la première loi fédérale « Clean Water Act » (CWA), adoptée en 1972, définit une première liste de polluants prioritaires associés à des critères de qualité (Zgheib 2009).

A l'échelle européenne, des directives présentent des listes de polluants analysés et fixent des valeurs limites d'émission dans les milieux récepteurs (eau de surface ou souterraine). La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) publiée en 2000 (Dir 2000/60/CE) et à sa directive fille relative aux Normes de Qualité Environnementale (NQE) (Dir 2008/105/CE) constituent la référence européenne en terme d'exigences sur la qualité des milieux.

Elles font état de 20 substances prioritaires et 13 substances prioritaires dangereuses auxquelles ont été ajoutées 8 substances soumises à révision.

La Directive Cadre sur l'Eau de 2000 a été retranscrite en droit français par la loi du 21 avril 2004. La circulaire 2007/23 du 7 mai 2007 (Circ 2007/23) axe les normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) pour les substances qui émanent de la DCE et l'arrêté du 21 mars 2007 prévoit, dans le cadre du programme de surveillance établi par la DCE, qu'en plus du suivi des 41 substances et familles de substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau soit également réalisé le suivi des 86 autres substances pertinentes au titre du programme national de réduction des substances dangereuses.

La DCE réglemente 33 + 8 substances. Cependant ces polluants n'ont pas été choisis pour leur spécificité en milieu urbain mais plutôt en fonction de leur origine industrielle (Zgheib, 2009). La seule liste spécifique au milieu urbain et aux eaux pluviales est celle issue de la procédure CHIAT (Eriksson *et al.* 2007b).

Un certain nombre de programmes de recherche à portée internationale ou nationale ont été lancés depuis ces dernières années. Afin de compléter cet aspect réglementaire, différentes bases de données reconnues ont été éditées et constituent des outils d'aide dans le choix des polluants à analyser.

Le tableau suivant (Tableau 1-8) donne un aperçu des principaux programmes traitant des micropolluants dans les eaux.

Tableau 1-8. Projets et programmes de recherche sur les micropolluants

Nom	Milieu	Sujet
	Pr	ojets/groupes de travail à portée internationale
Daywater	RUTP	Définition de la méthodologie CHIAT : Chemical Hazard Identification and Assessment Tool (méthodologie pour l'évaluation du risque des composés chimiques (Eriksson et al. 2007b)).
		Une liste de 25 polluants prioritaires des eaux pluviales a été établie à partir des données du projet DayWater (dont certains sont listés dans la DCE).  Strategies for monitoring of priority pollutant emission barriers (stratégies de
SCORE PP	RUTP	contrôle des barrières d'émission des polluants prioritaires)  NOVA (1998-2003) : Etude de 68 pesticides, 21 HAP, 13 autres xénobiotiques et 8 métaux lourds.  NOVANA (2004-2009) : Etude de 18 pesticides, 19 HAP, 9 autres xénobiotiques et 5
		métaux lourds.  Etude des substances dans les milieux marins depuis 1972.
OSPAR	Milieu marin	Objectif: identifier, caractériser et maîtriser les menaces des activités de l'homme sur le milieu marin. Une liste des principaux polluants chimiques retenus pour une action prioritaire a
		été éditée et est remise à jour régulièrement. De nombreux polluants concernés sont identiques à ceux associés aux eaux intérieures de surface.
	Tarra la antitario	Registration Evaluation Authorization and restriction of Chemicals (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction d'usages des produits chimiques).
REACH	Tous les milieux aquatiques	Depuis le 1 <sup>er</sup> juin 2007 : généralise l'obligation d'une évaluation du risque pour les substances chimiques mises sur le marché, qui passe notamment par la quantification des rejets et de leurs impacts potentiels sur les milieux récepteurs
		(Coquery, 2009).  National Pollutant Discharge Elimination System Data (base de données nationale des systèmes d'élimination des charges polluantes) aux USA.
NPDES	RUTP	1992-2002: données sur 3765 évènements pluvieux référencés sur 360 sites instruments (version 1.1 )
SOCOPSE	Tous les milieux	Source Control of Priority Substances in Europe (Contrôle des sources de polluants prioritaires en Europe).
	aquatiques	Projet européen visant la réduction des rejets de substances chimiques dans l'environnement.
Life-Treasure	RUTP	Treatment and re-use of urban stormwater runoff by innovative technologies for removal of pollutants (traitement et ré-utilisation des eaux de ruissellement urbain par des technologies innovantes visant à l'élimination des polluants). Danemark (2006-2010).
NORMAN	Tous les milieux aquatiques	Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants (réseau de laboratoires de recherche pour le contrôle des polluants émergents de l'environnement).
		Projets/groupes de travail à portée nationale
INERIS-3RSDE	Tous les milieux aquatiques	Ce programme initié en 2002 a pour but d'analyser des substances prioritaires (33), des substances dangereuses de la directive 76/464/CE et 5 autres substances organiques.
Plan national micropolluants 2010-2013	Tous les milieux aquatiques	Synthèse des concentrations sur la période 2007-2009 dans les rivières, les plans d'eau et les eaux souterraines et également dans les sédiments des eaux superficielles.
Actions AQUAREF	Tous les milieux aquatiques	Laboratoire national de surveillance pour la surveillance des milieux aquatiques. Les objectifs concernent notamment à élaborer des règles relatives aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance.
OPUR	RUTP, eaux de ruissellement, eaux usées, milieu récepteur	Depuis 1994, l'Observatoire de Polluants Urbains en Ile-de-France vise à améliorer les connaissances sur la production et le transfert des polluants dans les eaux urbaines. Après deux premières phases (1994-2000) et (2000-2006), la phase 3 d'OPUR (2006-2012) s'est intéressé aux micropolluants en étudiant les sources, caractérisant les rejets et évaluant les efficacités de traitement de STEP.
AMPERES	Eaux usées et boues (temps sec)	Ce projet de recherche sur l'Analyse des Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux de Surface réalisé sur la période 2006-2009. Il a conduit à l'évaluation des performances d'élimination des filières d'épuration

Nom	Milieu	Sujet
		conventionnelles pour les eaux et les boues, ainsi que de certaines filières avancées pour le traitement de l'eau.
ESPRIT / OTHU	RUTP, eaux usées, retombées atmosphériques	Ce projet de recherche sur l'Evaluation des Substances Prioritaires dans les Rejets Inhérents au Temps de pluie a été réalisé sur la période 2007-2010. Des mesures de concentrations en substances prioritaires dans les RUTP, les rejets de temps et les retombées atmosphériques ont permis de caractériser les sources d'émission de micropolluants et estimer les flux à l'exutoire de bassins versants.
INOGEV	RUTP, retombées atmosphériques	Ce projet de recherche multidisciplinaire (2010-2013) sur les Innovations pour une Gestion Durable de l'Eau en Ville – connaissance et maîtrise de la contamination des eaux pluviales urbaines a pour objectif de caractériser et quantifier les flux de micropolluants à l'exutoire de bassins versants séparatifs pluviaux, sur des eaux de ruissellement et dans les retombées atmosphériques et d'estimer les mécanismes de dépôt atmosphérique sur les surfaces urbaines. Une étude en sciences humaines et sociales sur les pratiques des observatoires en hydrologie est également étudiée.

# 1.3.4.3. Présentation des familles de substances pour les RUTP

Il a été référencé près de 650 substances dans les RUTP (Barbosa *et al.* 2012). Dans ce travail de thèse, 100 substances ont été choisies. Globalement les substances qui ont été étudiées ou celles qui posent question pour les eaux pluviales peuvent être réparties en différentes familles parmi lesquels : les éléments traces métalliques (ETM), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les alkylphénols et dérivés, les polybromodiphényléthers (PBDEs) et les pesticides qui seront présentés plus précisément dans les paragraphes qui suivent et qui font partie des substances que nous avons plus particulièrement suivies. Le Bisphénol A fait partie de la liste même s'il ne constitue pas une famille.

On trouvera également une synthèse des propriétés physico-chimiques en Annexe 1 et les gammes de concentrations dans les RUTP au paragraphe 1.3.4.11.

Le tableau suivant détaille les substances étudiées, elles sont issues :

- De la Directive Cadre sur l'Eau de 2000 (Dir 2000/60/CE) et ses directives filles (Dir 2008/105/CE) récemment modifiées par la directive Dir 2013/39/CE.
- De la directive 76/464/CE (Dir 76/464/CE)
- Du programme 3RSDE
- Du plan national micropolluants 2010-2013
- De la méthodologie CHIAT

Viennent compléter ces listes :

- 12 substances non réglementées jusqu'alors mais pouvant être émises dans le milieu urbain (DDD pp ou DDE pp, Isothiazolinone, Irgarol 1051, Octylphenols ethoxylates, PBDEs, Strontium)
- 8 métaux majeurs.

Tableau 1-9. Liste des substances étudiées

Famille	Nom	Abréviation	Références	Famille	Nom	Abréviation	Références
HAP	Naphtalène	Nap	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	Н	S-Metolachlore	Sme	Plan MP 2010-2013
HAP	Acénaphthylène	Acy	Dir 76/464/CE	Н	Pendimethalin	Pen	Plan MP 2010-2013
HAP	Acénaphtène	Ace	Dir 76/464/CE	Н	Metazachlor	Met	Plan MP 2010-2013
HAP	Fluorène	Flu	Dir 76/464/CE	Н	Diflufenicanil	Dif	Plan MP 2010-2013
HAP	Phénanthrène	Phe	Dir 76/464/CE	Н	Trifluraline	Tri	DCE, Dir 2013/39/CE, SPD
HAP	Anthracène	Α	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD	Н	Glyphosate	Gly	DCE, Dir 2008/105/CE, rev
HAP	Fluoranthène	Flh	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	Н	AMPA	AM	DCE, Dir 2008/105/CE, rev
HAP	Pyrène	Pyr	Dir 76/464/CE	Н	Glyphosate ammonium	GIA	Plan MP 2010-2013
НАР	Benzo(a)anthracène	BaA	Dir 76/464/CE	Н	Acetochlore	Ato	Plan MP 2010-2013
HAP	Chrysène	Chr	Dir 76/464/CE	Н	Mecoprop	Mec	DCE, Dir 2008/105/CE, rev
HAP	Benzo(b)fluoranthène	BbF	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD	Н	2,4-D	24D	Dir 76/464/CE
НАР	Benzo(k)fluoranthène	BkF	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD	Н	2,4-MCPA	24M	Dir 76/464/CE
НАР	benzo(a)pyrène	BaP	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD	ı	Ensosulfan α	Ena	DCE, Dir 2008/105/CE, SPI
НАР	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	IP	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD	ı	Endosulfan β	Enb	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
НАР	Dibenzo(a,h)anthracène	D(a,h)A	Dir 76/464/CE	ı	Aldrine	Ald	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
НАР	Benzo(g,h,i)pérylène	Bper	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD	ı	op DDT	Op DDT	DCE, Dir 2008/105/CE, SF
Н	Alachlore	Ala	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	ı	pp DDT	Pp DDT	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
Н	Atrazine	Atr	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	ı	Dieldrine	Die	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
Н	Simazine	Sim	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD	ı	Endrine	End	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
Н	Diuron	Di	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	ı	Isodrine	Iso	DCE, Dir 2008/105/CE, SF
Н	Isoproturon	Isop	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	ı	α-hexachlorocyclohexane	Ahex	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
Н	Terbutryne	Ter	Plan MP 2010-2013	ı	β-hexachlorocyclohexane	Bhex	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
Н	Trichlopyr	Tri	Plan MP 2010-2013	ı	γ- hexachlorocyclohexane	Ghex	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
I	Chlorpyrifos	Chlor	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	ı	δ-hexachlorocyclohexane	Dhex	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
1	Chlorfenvinphos	Chlorf	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	ı	DDD pp	DDD pp	
1	Deltamethrine	Del	Plan MP 2010-2013	1	DDE pp	DDE pp	

Famille	Nom	Abréviation	Références	Famille	Nom	Abréviation	Références
Mol	Métaldéhyde	Meh	Plan MP 2010-2013	ETM	Arsenic	As	Dir 76/464/CE
F	Folpel	Fol	Plan MP 2010-2013	ETM	Cadmium	Cd	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD
F	Carbendazime	Car	Plan MP 2010-2013	ETM	Chrome	Cr	Dir 76/464/CE
F	Epoxiconazole	Еро	Plan MP 2010-2013	ETM	Cuivre	Cu	Dir 76/464/CE
F	Tebuconazole	Teb	Plan MP 2010-2013	ETM	Nickel	Ni	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
F	Fenpropidine	Fen	Plan MP 2010-2013	ETM	Plomb	Pb	DCE, Dir 2008/105/CE, SP
F	Chlorothalonil	Clo	Plan MP 2010-2013	ETM	Zinc	Zn	Dir 76/464/CE
Α	Isothiazolinone	ltz		ETM	Platine	Pt	CHIAT
Α	Irgarol 1051	Irg		ETM	Cobalt	Co	Dir 76/464/CE
AP	4-Nonylphénol	4-NP	DCE, Dir 2008/105/CE, SPD	ETM	Molybdène	Мо	Dir 76/464/CE
AP	4-Tert-Octylphénol	4-OP	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	ETM	Strontium	Sr	
APEO	Nonylphénol-mono-éthoxylé	NP1EO	CHIAT	ETM	Vanadium	V	Dir 76/464/CE
APEO	Nonylphénol-di éthoxylé	NP2EO	CHIAT	ETM	Baryum	Ва	Dir 76/464/CE
APEO	Nonylphenol-1-carboxylé	NPEC1	CHIAT	ETM	Titane	Ti	Dir 76/464/CE
APEO	Octylphénol-mono-éthoxylé	OP1EO		Em	Aluminium	Al	
APEO	Octylphénol-di-éthoxylé	OP2EO		Em	Fer	Fe	
Bis	BisphénolA	BPA	DCE, Dir 2008/105/CE, rev	Em	Manganese	Mn	
PBDE	BDE28 (tri)	B28		Em	Calcium	Ca	
PBDE	BDE47 (tétra)	B47		Em	Sodium	Na	
PBDE	BDE99 (penta)	B99	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	Em	Potassium	K	
PBDE	BDE100 (penta)	B100	DCE, Dir 2008/105/CE, SP	Em	Magnésium	Mg	
PBDE	BDE153 (hexa)	B153		Em	Phosphore	Р	
PBDE	BDE154 (hexa)	B154					
PBDE	BDE183 (hepta)	B183					
PBDE	BDE205 (octa)	B205	programme 3RSDE				
PBDE	BDE209 (deca)	B209	programme 3RSDE				

H: Herbicide; I: Insecticide; Mol: Molluscicide; F: Fongicide; A: Algicide; ETM: Elements Traces Métalliques, Em: élements majeurs SP: substance prioritaire SPD: substance prioritaire dangereuse rev: soumise à révision

# 1.3.4.4. Les éléments traces métalliques

#### Présentation

Les éléments traces métalliques sont les polluants les plus étudiés dans les systèmes d'assainissement pluviaux.

Différents termes sont associés à ces éléments minéraux : éléments traces métalliques, métaux lourds, éléments majeurs ou métalloïdes.

Les éléments traces métalliques (ETM) sont conventionnellement définis comme étant des éléments naturellement présents dans la croûte terrestre à des concentrations inférieures à 1000 mg.kg<sup>-1</sup>. Ils sont également appelés, par abus de langage « métaux lourds » en raison de leur forte masse volumique (Percot 2012). Certains éléments traces ne sont pas des métaux mais des métalloïdes (par exemple l'arsenic). Aussi, on désignera par ETM les éléments regroupant métaux lourds et métalloïdes.

Les ETM sont particulièrement persistants dans l'environnement : contrairement aux polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement. Les métaux et leurs composés sont souvent transportés sur de grandes distances par l'air ou l'eau sans subir de transformations (Bliefert et Perraud 2009).

#### Sources d'émissions

Différentes synthèses bibliographiques sont disponibles sur les sources d'émission des principaux polluants métalliques (Zgheib 2009 ; Rule *et al.* 2006 ; Davis *et al.* 2001).

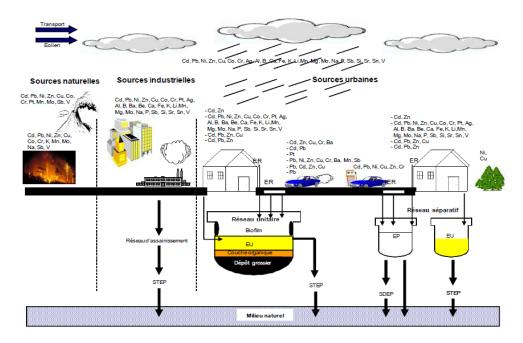


Figure 1-2. Sources d'émission des métaux dans le milieu urbain (Zgheib 2009)

On peut distinguer les sources d'émissions naturelles (activités volcaniques, embruns maritimes, feux de forêts) des émissions anthropogéniques qui sont prépondérantes en milieu urbain.

Le trafic automobile, les usines d'incinération, le chauffage domestique et les aéroports sont les principales sources de métaux dans l'environnement urbain (Sabin *et al.* 2005 ; Azimi *et al.* 2005). Dans les eaux de ruissellement, les activités liées à l'automobile et l'exposition des matériaux à la pluie sont les sources principales (Davis *et al.* 2001). Aussi, l'agence de protection de l'environnement américaine (US-EPA) a identifié les métaux comme étant la seconde cause de la dégradation de la qualité de l'eau aux USA (Pitt 2011).

Les sources de métaux dans les eaux de ruissellement ont été attribuées aux retombées humides (Revitt *et al.* 1990) mais surtout au lessivage des surfaces sur le bassin versant qui constitue le principal contributeur de Cd, Pb ou encore Zn (Gromaire 1998; Becouze-lareure 2010). Les métaux sont parmi les polluants des eaux de ruissellement les plus retrouvés avec des concentrations élevées les rendant potentiellement dangereux dans les eaux de ruissellement (Shaver *et al.* 2007).

Tableau 1-10. Sources anthropiques de quelques métaux

Polluant	Sources d'émission	Référence
Zinc	Usure des pneumatiques, incinération des ordures ménagères, corrosion toitures, tuyauteries, produits galvanisés	
Plomb	Carburants (interdit depuis 2000) Accumulateurs, peintures, anciens systèmes de canalisations et PVC	Theorem at Henrican 2000
Cuivre	Alliages, traitement de surface, fongicide, peintures pour bateau, conception des freins	Thorpe et Harrison 2008 Shaver et al. 2007 Rodier 1996
Chrome	Alliage ferreux et non-ferreux Conservateurs alimentaires, colorant	Sarkar 2002 Chiffoleau <i>et al.</i> 2001 Valiron et Tabuchi 1992
Cadmium	Gaz d'échappement, usures des pneus, lavage de voitures, accumulateurs électriques, pigments dans les plastiques, verres, peintures	Chocat <i>et al.</i> 1997 Ellis <i>et al.</i> 2005
Nickel	Acier inoxydable, accumulateurs, catalyseurs	
Vanadium	Industrie métallurgique, trafic automobile	
Arsenic	Alliage, traitement du bois, composé de certains insecticides	

Il existe des ratios permettant de tracer l'origine des ETM. Par exemple, le rapport V/Ni informe d'une origine pétrochimique (Lampréa 2009).

#### 1.3.4.5. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)

#### Présentation

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont des composés d'atomes de carbone et hydrogène organisés en deux ou plusieurs noyaux aromatiques. Certains HAPs peuvent être des composés organiques volatils non méthaniques s'ils sont très volatils (Naphtalène par exemple) mais la plupart se trouve sous forme particulaire et non solubles dans l'eau. Leur nombre est très élevé.

Selon leur nombre de cycles, ils sont classés comme légers (jusqu'à 3 cycles, par exemple le Naphtalène, Acénaphtène, Acénaphtylène, Fluorène, Phénanthrène et Anthracène) ou comme lourds (au-delà de 3 cycles, par exemple Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)Pyrène).

A l'exception du Naphtalène, les HAPs sont hydrophobes. Ils ont un important potentiel d'adsorption sur les matières organiques particulaires et un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes.

Les HAPs sont régulièrement suivis à cause de leur potentiel cancérigène (USDHHS 1995). Le Benzo(a)pyrène est le plus toxique.

#### Sources d'émission

Comme pour les métaux, on peut distinguer deux types de source : naturelle et anthropique, la deuxième étant majoritaire. Les HAPs sont généralement caractérisés par une source pyrolytique, majoritaire et une source pétrogénique. L'origine pyrolytique provient d'une combustion incomplète de matière organique avec des émissions naturelles (feux de forêts, éruption volcanique (Nikolaou *et al.* 1984 cité dans Percot 2012)) et anthropiques (chauffage domestique au bois, véhicule diesel et émissions industrielles). L'origine pétrogénique (ou pétrolière) est due à la présence de pétrole, naturelle dans les bassins sédimentaires, et anthropique lors d'une fuite ou d'un déversement de vidange.

Des ratios entre les HAPs permettent de distinguer les émissions d'une source pyrolytique d'une source pétrogénique (Budzinski *et al.* 1997).

De manière générale, les HAPs se forment dans des proportions relativement importantes lors de la combustion, surtout dans des conditions incomplètes. Ils se forment tout particulièrement lors de la combustion de la biomasse dans les foyers domestiques qui s'effectue souvent dans des conditions moins bien maîtrisées. Les flux d'émission les plus élevés concernent généralement les HAPs dont le poids moléculaire est le plus faible. Une petite part des émissions peut être sous forme gazeuse, tandis que le reste est sous forme particulaire (CITEPA 2011).

Le chauffage est responsable de 85% des émissions atmosphériques de HAP durant l'hiver dans l'environnement urbain (Azimi et al. 2005).

(Zgheib 2009) présente une liste de sources possibles pour les HAPs en général (incinération, chauffage, combustion de carburant, fuites d'huiles de moteur, perte d'essence, gaz d'échappement, sous-produits de combustion), le Fluoranthène (traitement du bois) ou le Naphtalène (colorants fluorescents, traitement du bois...).

#### 1.3.4.6. Les alkylphénols et dérivés

#### Présentation

Les alkylphénols « simples » comme le para-nonylphénol ou 4-Nonylphénol (4-NP) et le para-tertiaireoctylphenol (4-OP) sont des composés organiques de synthèse, obtenus par réaction d'alkylation entre un alcane et un phénol. Les alkylphénols sont utilisés pour la fabrication des alkylphénols polyéthoxylés (APEO). La dégradation de ces derniers composés (en milieu aérobie ou anaérobie) conduit au relargage d'alkylphénols dans l'environnement.

Les différentes structures existantes ont été étudiées et détaillées (Cladière 2012).

Le 4-Nonylphénol constitue 80% des mélanges commerciaux de Nonylphénols. Le 4-OP constitue le seul octylphénol intervenant dans l'usage industriel (Ineris 2004).

Dans le cas du Nonylphénol éthoxylé (NPEO), la biodégradation anaérobie forme des nonylphénols et des éthoxylates de degré inférieur (monoéthoxylat NP1EO et diéthoxylat NP2EO). En condition aérobie, les NPEO sont biotransformés en acide nonylphenoxy acétique (NPEC1) ou acide nonylphénoxy-éthoxyacétique (NP2EC) et en nonylphénol (NP). La biodégradation des octylphénols éthoxylés (OPEO) semble présenter un comportement similaire à celle des NPEO (Koh et al. 2008; Loyo-Rosales et al. 2007 cités par Cladière 2012).

Les alkylphénols sont des composés hydrophobes, bioaccumulables. Cependant, il possède une fonction alcool qui leur confère une solubilité potentielle non négligeable dans l'eau.

Les Nonylphénols sont des composés semi-volatils, des échanges air-eau sont donc possibles (Bressy 2010).

(Cladière 2012) présente des résultats intéressants issus de (IFREMER 2005) et indiquant la répartition des composés (4-NP et 4-OP) dans l'environnement à l'aide d'un modèle de Mackay de niveau 1.

Ce type de modèle permet de représenter succinctement la répartition de la substance étudiée dans différents compartiments, selon des hypothèses précises<sup>1</sup>.

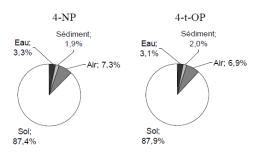


Figure 1-3. Modèle de Mackay (IFREMER 2005) cité par (Cladière, 2012).

Le potentiel toxicologique des AP en tant que perturbateurs endocriniens chez l'animal et chez l'Homme a été démontré par plusieurs études ((Jobling *et al.* 1996); (Soares *et al.* 2008) cités par (Lampréa-Bretaudeau et Gromaire 2012).

#### Sources d'émission

Les nonylphenols sont fabriqués en grandes quantités et servent d'intermédiaires dans la fabrication de nombreux produits : plastiques, agents d'adhérence, résines (SOCOPSE 2006). Leur présence dans les milieux aquatiques est uniquement anthropogénique.

Une synthèse bibliographique (Lampréa-Bretaudeau et Gromaire 2012) présente l'ensemble des applications possibles des NP et OP et leurs produits éthoxylés pouvant rentrer en contact avec l'eau de pluie (Cf. Tableau 1-11).

Dans les eaux pluviales, les alkylphénols proviennent donc du lessivage des différentes surfaces et des éléments précités et sont donc présents en milieu urbain plutôt que dans les retombées atmosphériques totales (Bressy *et al.* 2011).

Christel SEBASTIAN 47

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le modèle prend un compte une superficie de 100 000 km² (la taille de la Grèce), avec 10% d'eau, 90% de sol et une altitude de 1 000 m. Le milieu aquatique a une profondeur de 20 m avec une couche de sédiment de 1 cm à 4% de carbone organique, le sol a une épaisseur de 10 cm (IFREMER 2005).

Tableau 1-11. Utilisations des alkylphenols (Lampréa-Bretaudeau et Gromaire 2012)

Application du NP	Application / Substance / produit
Fabrication de NPEO	Fabrication de plastiques par émulsion (SBR, PVC, Polyvinyle acétate) utilisés comme résines en peintures, ciments modifiés et pour la fabrication de pneumatiques (SBR). Fabrication de sulfates d'éther de nonylphénol employés comme additifs de certains types de béton.  Fabrication d'additifs pour fluides lubrifiants et pour carburants.  Entraîneur d'air employé dans la fabrication du béton.  Employé dans les émulsions de bitume.  Agents mouillants, émulsifiants et dispersants dans les laques, les vernis et les peintures (notamment dans l'eau).
Production de résines phénoliques	Agent d'adhérence dans le caoutchouc des pneus
Production de résines époxydes (Catalyseur dans le durcissement)	Employés comme revêtement de sols, sols composites, armatures en acier des bâtiments (ex : panneau sandwich) et de surfaces métalliques en contact avec l'eau.  Stabilisant de peintures à base de résines vinyliques utilisées pour les façades, toitures et comme peintures anticorrosion.
Production de TNPP	Stabilisateur pour caoutchoucs naturels et synthétiques (SBR, EPDM), polymères vinyliques, polystyrène, polycarbonate.
Application du OP	Substance / produit
Fabrication des OPEO	Agents émulsifiants pour la synthèse polymères comme les acryliques et le vinyle acrylique employés comme résines pour peintures de façades, toitures, anticorrosion.
Production de résines formophénoliques	Agent d'adhérence dans le caoutchouc des pneus

## 1.3.4.7. Le Bisphénol A

# Présentation

Le Bisphénol A (4,4'-dihydroxi-2,2'-diphénylpropane) est issu de la synthèse entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone. Il s'agit d'une molécule de synthèse.

Les propriétés physico-chimiques renseignent sur le caractère soluble du Bisphénol A (BPA) dans l'eau et une affinité plus faible avec les sols et les sédiments par rapport aux alkylphénols. Le modèle de Mackay témoigne d'une répartition eau/air/sol de l'ordre de 30.5/3.10-5/67.9 (Cousins *et al.* 2002).

Le potentiel perturbateur endocrinien et cancérogène de cette substance a été mis en évidence et en fait aujourd'hui un composé polémique.

#### Sources d'émission

Le Bisphénol A est utilisé depuis les années 60 dans la fabrication de matières plastiques et résines époxydes pour ses propriétés anti-oxydantes et durcissantes.

A l'échelle européenne, les utilisations majeures du BPA concernent la fabrication de plastiques, résines, polyesters et papiers thermiques. L'interdiction de l'utilisation de Bisphénol A pour la fabrication des biberons en plastiques destinés aux nourrissons a été adoptée en France à la suite de la directive 2011/8/UE du 28 janvier 2011.

Dans les eaux pluviales, Le Bisphénol A proviendrait également du lessivage et de l'érosion des dépôts mais aucune étude n'a été référencée, à notre connaissance, à ce jour sur les sources du Bisphénol A à l'exutoire de réseaux séparatifs pluviaux.

#### 1.3.4.8. Les polybromodiphényléthers (PBDEs)

#### Présentation

Les polybromodiphényléthers (PBDEs) sont des composés de synthèse obtenus par bromation du dyphénylether. Le produit obtenu est un mélange de congénères. Il existe 209 congénères différents définis par leur nombre d'atomes de Brome et leur localisation sur les cycles aromatiques.

Une description de ces composés est disponible dans (Gilbert-Pawlik 2011).

Les PBDEs auraient un fort potentiel d'adsorption aux particules, sédiments et sol. La solubilité des composés dans l'eau est très faible voire nulle (par exemple le BDE-100). Le taux de volatilisation serait également faible. La biodégradation ne serait pas significative pour les PBDE (Rahman *et al.* 2001 cité par Glibert-Pawlik 2011).

Parmi les 209 congénères, 15 sont utilisés dans la synthèse de trois mélanges commerciaux : Penta-mix, Octamix et Déca-mix et dont la composition varie entre les fabricants.

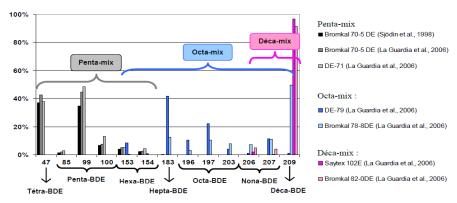


Figure 6 : Composition des mélanges commerciaux, d'après La Guardia et al. (2006) et Sjödin et al. (1998)

Figure 1-4. Composition de mélanges commerciaux (Gilbert-Pawlik 2011)

#### Sources d'émission

Les PBDE sont des retardateurs de flamme bromés utilisés pour leurs propriétés ignifuges dans les matériaux synthétiques (plastiques, mousses, résines...) utilisés pour de nombreux usages (ordinateurs, télévisions, revêtements, textiles...).

Ils ne sont plus produits en Europe depuis 1999 (SOCOPSE 2009). L'utilisation de penta et d'octaBDE est interdite, cependant l'utilisation du décaBDE est encore autorisée.

Les principales applications rapportées dans la littérature (Lampréa-Bretaudeau et Gromaire 2012) pour les différents isomères produits sont :

- l'utilisation du penta-BDE comme retardateur de flamme dans les mousses de polyuréthanne souples et rigides,
- l'emploi d'octa-BDE dans les résines d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) comme produit ignifuge dans les équipements de bureautique et les appareils électroménagers domestiques,
- l'utilisation du déca-BDE dans le polystyrène haute densité qui se trouve dans les produits électriques et électroniques, ainsi que dans les textiles servant au rembourrage.

Dans les eaux pluviales, les PBDEs proviendraient de l'entraînement de dépôts secs, de l'érosion éventuelle et du lessivage des matériaux de génie civil contenant des PBDE (Gilbert Pawlik 2011).

## 1.3.4.9. Les pesticides

#### Présentation

Les pesticides constituent un terme générique regroupant différentes familles de produits organiques ou minéraux contenant des substances actives. Au niveau réglementaire, on peut distinguer (i) les produits phytopharmaceutiques ou phytosanitaires utilisés « pour protéger les végétaux et produits végétaux contre les organismes nuisibles, y compris les mauvaises herbes, et pour améliorer la production agricole.» (Dir 2009/128/CE) (ii) des produits biocides « destinés à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique. » (Dir 98/8/CE).

D'après l'Observatoire des Résidus de Pesticides (ORP), trois phénomènes distincts sont à l'origine de la présence de phytosanitaires dans l'air : (i) la dérive, lors du traitement, (ii) l'érosion éolienne des sols traités, (iii) la volatilisation, directement à partir des plantes ou des sols traités.

Les eaux météoriques constituent les vecteurs d'un grand nombre de pesticides (Dubus et al. 2000).

Puis, la plupart des pesticides arrive sur le sol où ils sont soumis à un ensemble de mécanismes conditionnant leur devenir et leur dispersion vers les autres compartiments de l'environnement. Ces mécanismes dépendent de la substance étudiée, il n'y a pas de comportement « type » des pesticides.

Aussi, certaines substances peuvent être dégradées en produits alors plus persistants dans l'environnement.

De nombreuses bases de données sur les propriétés des pesticides sont actuellement disponibles afin de comprendre au mieux les compartiments concernés (e.g. Footprint, Agritox, EU pesticides database).

#### Sources d'émission

On distingue les substances actives et les préparations commerciales. Ces dernières sont des mélanges de substances actives et de formulants divers destinés à assurer la stabilité et la conservation des produits ou à améliorer leur efficacité agronomique : il existe environ 6000 préparations commerciales en France (Devillers *et al.* 2005).

De nombreuses substances, utilisées seules ou en préparation, ont fait l'objet d'interdiction d'utilisation, en France mais la présence de ces composés dans l'environnement est toujours constatée.

Le tableau suivant présente l'ensemble des pesticides étudiés et leurs caractéristiques.

Les apports de ces polluants par les milieux urbains ne sont pas uniquement d'origine urbaine (apports de zones agricoles par voie atmosphérique). Les pratiques courantes des services techniques urbains et surtout des habitants des zones pavillonnaires sont susceptibles de les augmenter fortement. En France par exemple, selon l'Union des Entreprises pour la Protection des Jardins et des Espaces Verts et l'Union des Industries de la Protection des Plantes, l'utilisation de pesticides par les particuliers est largement majoritaire en zone non agricole puisqu'elle représenterait 86% du tonnage, contre 11% pour les usages publics et 2% pour le traitement des voies ferrées (IAU 2010).

Tableau 1-12. Liste des pesticides étudiés et leur utilisation

	Famille	Fonction (ex. utilisation)	Remarque
Ala	acétamide	herbicide (graminés)	période d'utilisation: mars à avril
Atr	triazine	désherbant (cultures)	interdit en France depuis 2002 (utilisation seul)
Sim	triazine	désherbant (viticulture)	interdit en France depuis 2001 (utilisation seul)
Chlor	organophosphorés	insecticide	
Chlorf	organophosphoré	insecticide	Interdit en France depuis 2003
Di	urée substitué	herbicide (agriculture, urbain) biocide (peintures)	interdit en France depuis 2002 (utilisation seul) période d'utilisation: mars à juin (agricole) et avril à octobre (urbain)
Isop	urée substitué	herbicide (agriculture)	période d'utilisation: octobre à janvier
Tri	toluidine	herbicide (agriculture)	période d'utilisation: mars à avril
Ena	organochloré	insecticide (agriculture)	
Enb	organochloré	insecticide (agriculture)	
Ald	organochloré	insecticide (agriculture)	interdit en France depuis 1994
DDT	organochloré	insecticide (agriculture)	interdit en France depuis 1972
Die	organochloré	insecticide (agriculture)	interdit en France depuis 1994
End	organochloré	insecticide (agriculture)	
Iso	organochloré	insecticide (agriculture)	interdit en France depuis 1992
Ahex	organochloré	insecticide (agriculture)	
Bhex	organochloré	insecticide (agriculture)	
Ghex	organochloré	insecticide (agriculture)	aussi appelé lindane
Dhex	organochloré	insecticide (agriculture)	
DDD pp	organochloré	produit de dégradation du DDT	
DDE pp	organochloré	produit de dégradation du DDT	
Meh	cyclo-octane	molluscicide	
Gly	amino-phosphonate	herbicide (agriculture, industriel)	
AM	amino-phosphonate	Produit de dégradation du glyphosate	
GIA	amino-phosphonate	herbicide (agriculture, industriel)	
Fol	phthalimide	fongicide (viticulture)	
Mec	chlorophenoxylé	herbicide (agriculture, gazon) biocide (agent anti-racine toît terrasse)	
24D	phenoxylé	herbicide (agriculture, gazon) et produit de dégradation	
24M	aryloxyacide	herbicide	
Car	benzimidazole	biocide, produit de dégradation	interdit en France depuis 2008
Itz	isothiazole	algicide	
Irg	triazine	algicide	remplace le tributylétain
Ter	triazine	herbicide, produit de dégradation	aussi appelé cybutryne
Ato	chloroacetamide	herbicide (mais)	
Sme	chloroacetamide	herbicide	remplace le métolachlore période d'utilisation: avril-juin
Pen	dinitroaniline	herbicide (maraichage)	,
Еро	triazole	fongicide	
Teb	triazole	fongicide, biocide (agriculture)	
Fen	-	fongicide (agriculture)	
Clo	chloronitrile	fongicide (agriculture)	
Met	chloroacetamide	herbicide (agriculture)	
Dif	carboxamide	herbicide	
Del	pyrethroide	insecticide (agriculture), produit de dégradation	

## 1.3.4.10. Synthèse des propriétés physico-chimiques des polluants

Certaines caractéristiques inhérentes aux micropolluants organiques peuvent apporter des explications sur leurs capacités à se solubiliser, décanter, se volatiliser, être remobilisés dans les sols... Différentes études permettent de proposer une classification des substances en fonction de ces paramètres comme par exemple, la constante de volatilisation de Henry  $(K_H)$ , le coefficient d'adsorption dans les sols  $(K_{oc})$  ou encore du coefficient de partage octanol-eau  $(K_{ow})$  (voir Tableau 1-13).

La constante de Henry K<sub>H</sub> traduit la capacité d'un polluant à se partager entre les phases gazeuse et liquide. Plus la constante est élevée, plus le composé est volatile dans l'eau.

Le coefficient d'adsorption dans les sols K<sub>oc</sub> traduit l'affinité entre un micropolluant et le carbone organique particulaire du milieu. Pour les substances non ionisées, il indique approximativement le degré d'adsorption d'une substance sur le milieu considéré. Plus la valeur du coefficient est élevée, moins la substance sera mobile dans le compartiment étudié.

Le coefficient de partage octanol-eau  $K_{ow}$  est un bon indicateur du caractère hydrophobe d'une molécule organique.  $K_{ow}$  représente le rapport des concentrations du composé à saturation et à l'équilibre dans le noctanol et dans l'eau. Ainsi, plus les molécules ont un  $K_{ow}$  élevé, plus elles sont apolaires et peu solubles dans l'eau.

Les temps de demi-vie dans l'atmosphère, l'eau ou les sols peuvent également constituer des éléments intéressants pour évaluer la persistance d'un composé dans un compartiment.

Par exemple, le temps de demi-vie des HAPs est compris entre 2 et 9 ans dans les sols pollués et les alkylphénols ont un temps de demi-vie dans l'eau de l'ordre de 150 jours (Bressy 2010).

Tableau 1-13. Propriétés des micropolluants

Paramètres	Gamme	Symbole	interprétation	Références
	<3.10 <sup>-7</sup>		Moins volatile que l'eau	
Volatilité	$3.10^{-7} < K_H < 10^{-5}$	-	Faible volatilisation	
K <sub>H</sub> (atm.m³.moΓ¹)	$10^{-5} < K_H < 10^{-3}$	+	Volatilisation significative	
	>10 <sup>-3</sup>	++	Volatile dans l'eau	
	0-50	+++	Très mobile dans les sols	Baun <i>et al</i> . 2009
Coefficient	50-150	++	Mobile	
d'adsorption	150-500	+	Mobilité moyenne	
$K_{oc}$ (I.kg <sup>-1</sup> )	500-2000	-	Faible mobilité	
(1.Ng )	2000-5000		Très faible mobilité	
	>5000		Immobile	
Coefficient de partage octanol-eau K <sub>ow</sub>	Log K <sub>ow</sub> <2.5		Faible potentiel d'adsorption	
	2.5 < Log K <sub>ow</sub> < 4	-+	Potentiel d'adsorption modéré	Rogers 1996
	Log K <sub>ow</sub> > 4	+	Fort potentiel d'adsorption	

Les tableaux présentés en annexe 1 regroupent les caractéristiques physico-chimiques des polluants étudiés.

# 1.3.4.11. Concentrations dans les RUTP

De manière générale, les concentrations évènementielles en métaux, HAPs et alkylphénols dans les RUTP en réseau unitaire et séparatif pluvial sont bien documentées à l'échelle nationale et internationale.

Les tableaux présentés ci-après regroupent des valeurs de concentrations des polluants étudiés (non exhaustives) à l'exutoire de bassins versants munis de réseaux séparatifs pluviaux. Les Normes de Qualité Environnementale définies dans la directive fille ou dans la circulaire du 7 mai 2007 relatives au milieu récepteur sont également mentionnées lorsqu'elles existent.

# > Les élements traces métalliques

Tableau 1-14. Concentrations évènementielles en métaux en µg.l<sup>-1</sup>

# (min-max [médiane])

	Chassieu <sup>1</sup>	Pin Sec²	Sucy <sup>2</sup>	Gohards <sup>3</sup>	Noisy-le- Grand <sup>4</sup>	BV industriels USA <sup>5</sup>	BV résidentiels USA <sup>5</sup>	Réseaux séparatifs pluviaux Allemagne <sup>6</sup>	NQE <sup>7</sup>	
Cd	0.1-2.3	0.1-1.1	0.1-0.3	0.1-3.9	< -0.53	[2]	[0.5]	[2]	0.08-	
Cu	[0.3]	[0.1]	[0.2]	[0.7]	[<]	[2]	[0.5]	[2]	0.25*	
Cu	17-74	6.7-95.8	17.5-111.4	3.3-12	30-220	[22]	[12]	[48]	_	
Cu	[29]	[18.8]	[51.5]	[7.5]	[55]	[22]	[12]	[40]	-	
Ni	4-21	1.4-8.8	1.4-5.1	2.2 - 32	<-5.80	[16]	[5.4]	[23]	20	
INI	[9]	[4.1]	[4]	[5]	[<]	[10]	[3.4]	[23]	20	
Pb	2-37	3.9-41	5-43.3	3-47	<-129	[25]	[12]	[118]	7.2	
Fυ	[11]	[12.2]	[30]	[9]	[27]	[23]	[12]	[110]	7.2	
Zn	171-678	80-817.3	91.6-400.2	5.7-58	130-520	[210]	[73]	[275]		
Z11	[258]	[119.1]	[285.1]	[41]	[270]	[210]	[/5]	[273]	-	
Cr	2-21	1.0-5.8	1.2-7	2.1-8	<- 45	[14]	[4 6]	[16]		
Cr	[7]	[2.3]	[5]	[4.6]	[4.52]	[14]	[4.6]	[16]	-	

<sup>&</sup>lt; Inférieur à LOD

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>(Becouze-Lareure 2010)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> INOGEV, BV résidentiels (Gasperi et al. 2013)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>BV résidentiel, économique (Lampréa et Ruban 2011)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>BV résidentiel, industriel (Zgheib *et al.* 2012)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Synthèse, NSQD, US-EPA, (Pitt 2004)

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Synthèse, (Brombach *et al.* 2005)

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>(Dir 2008/105/CE, en phase dissoute, eaux de surface intérieures)

<sup>\*</sup>suivant la classe de dureté de l'eau

# > Les HAPs

Tableau 1-15.Concentrations évènementielles en HAPs en ng.l<sup>-1</sup>

#### (min-max [médiane])

	Chassieu <sup>1</sup>	Pin Sec <sup>2</sup>	Sucy <sup>2</sup>	Gohards <sup>3</sup>	Noisy-le- Grand <sup>4</sup>	Le Havre <sup>5</sup> **	Copenhague <sup>6</sup>	NQE <sup>7</sup>
Nap		34.2-222.5	40-521.2	<10 - <10	88-175		<10-720	2400
мар		[152.3]	[96.7]	[<10]	[131]	-	<10-720	2400
Acy		<-31	< - 96.7		27-126	_	<10-39	400
АСУ		[15.6]	[23.7]		[76]	_	~10-33	400
Ace		6.8-38.9	< - 121.5	<2 – 7	13-44	[63.3]	<10	700
ACC		[24.5]	[21.7]	[7]	[23]	[03.3]	~10	700
Flu		3.3-57	7.9-216.4	<10 – 55	19-106	[99.6]	<10-28	300
гiu		[29.7]	[27.5]	[<10]	[47]	[99.0]	<10-28	300
Phe		5.8-225.5	84.4-1162.7	<10 – 1609	90-712	[112]	17-290	110
FIIE		[100.5]	[132.1]	[<10]	[339]	[112]	17-290	110
۸	477-2521	< - 71.2 [4]	< - 131.9	<10 – 13	16-96	[28.7]	12-84	100
Α	[626]	< = /1.2 [4]	[29.7]	[<10]	[43]	[20.7]	12-04	100
Flh	234-366	5.1 – 239.5	130.6-1686.7	<2 – 216	98-832	[401]	25-550	100
FIII	[273]	[108.3]	[228.8]	[131]	[384]	[401]	25-550	100
D. 45		4.5-204.8	101-1501.5	<2 – 218	107-1223	[383]	34-560	24
Pyr		[117.6]	[218.1]	[141]	[486]	[383]	34-500	۷4
BaA		<-120.9	4.4-670.2	70 – 493	37-298	[105]	-10 210	5
ВаА		[67.6]	[128.5]	[90]	[127]	[185]	<10-210	5
Ch.,		3.2 – 43.5	69.2-1029.1	14 – 697	88-655	[200]		_
Chr		[70.2]	[158.5]	[107]	[291]	[388]	-	6
DI-E	104-203	<-184.1	92.8-1341.7	14 – 528	77-655	[262]		
BbF	[124]	[99]	[224]	[87]	[291]	[263]	-	20
DI-E	101-177	< - 78.4	60.7-465.2	8 – 300	33-221	[420]		30
BkF	[116]	[35.6]	[95.7]	[55]	[107]	[128]	-	
D - D		<- 97	< - 653.3	8 – 447	41-315	[242]	-40 240	
BaP		[45]	[103]	[86]	[140]	[212]	<10-310	50
ID.		<-44.4	< - 465.2	8 – 268	53-354	[200]	-10 200	
IP		[22.8]	[78.3]	[60]	[118]	[200]	<10-390	_
D		< - 80.7	<-492.4	10 – 272	71-569	[220]	-40 470	2
Bper		[41.7]	[85.7]	[68]	[238]	[220]	<10-470	
- I A		<-16.6	< - 125.4	<2 – 18	21-96	[22.6]	-40	
DahA		[<]	[16.6]	[8]	[52]	[23.6]	<10	-

<sup>&</sup>lt; inférieur à LOD

Les concentrations en Naphtalène (Nap), l'Acénaphtylène (Acy) et l'Acénaphtène (Ace) sont à interpréter avec précaution car une contamination peut être observée lors des analyses chimiques.

<sup>\*</sup> tous sauf Nap, Acy et Ace

<sup>\*\* 1&</sup>lt;sup>er</sup> percentile – 99<sup>eme</sup> percentile

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>(Becouze-Lareure 2010)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> INOGEV, BV résidentiels (Gasperi et al. 2013)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>BV résidentiel, économique (Lampréa et Ruban 2011)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>BV résidentiel, industriel (Zgheib *et al.* 2012)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>BV urbain, dense (Motelay-Massei *et al.* 2006)

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>synthèse sur 4 réseaux séparatifs pluviaux (Birch 2012)

<sup>7(</sup>Dir 2008/105/CE, Circ 2007/23, eaux de surface intérieures)

# > Les alkylphenols et le Bisphénol A

Tableau 1-16.Concentrations évènementielles en APs et APEOs en ng.l<sup>-1</sup>

## (min-max [médiane])

	Chassieu <sup>1</sup>	Pin Sec²	Sucy <sup>2</sup>	Noisy-le- Grand <sup>3</sup>	Clos St Vincent <sup>4</sup>	Stockholm <sup>5</sup>	NQE <sup>6</sup>	
4-NP	133-1313	80.5-652.7	244.1-928.2	1590-9170	160-920	100-1200	300	
4-INP	122-1212	[311.1]	[398.4]	[4520]	100-920	100-1200	300	
4-OP	< - 232	22-86.2	33.8-142.9	110-260	10-70		100	
4-UP	< - 232	[48.8]	[67.2]	[190]	10-70	-	100	
NDEC1	-	2.4-437.2	192.7-568.4					
NPEC1	-	[102.2]	[249.3]	-	-	-	-	
00150	-	4.6-21.6	<-98.1					
OP1EO		[10]	[11.5]	-	-	-	-	
005350		5.4-14.8	2.8-19.5					
OPE2EO	-	[6.3]	[4]	-	-	-	-	
ND4FO		38-482	117.1-1115.5			4400		
NP1EO	-	[256.5]	[275.5]	-	-	1100	-	
ND2FO		51-140.2	47.7-464			2000		
NP2EO	-	[11.9]	[127]	-	-	2000	-	

<sup>&</sup>lt; inférieur à LOD

A notre connaissance aucune donnée n'est disponible sur les concentrations en Bisphénol A dans les RUTP à l'exutoire de bassins versants drainés par un réseau séparatif pluvial, hormis les récents résultats acquis en parallèle de notre étude, dans le cadre du projet INOGEV. On trouve en revanche des études sur les milieux récepteurs (eaux de rivière ou de canaux) ou en entrée de station d'épuration (STEP) que nous donnons cidessous.

Tableau 1-17. Concentrations en BPA en ng.l<sup>-1</sup>

# (min-max [médiane])

	Pin Sec <sup>1</sup>	Sucy <sup>1</sup>	USA, canal <sup>2</sup>	Singapour, canal <sup>3</sup>	Eaux de rivière⁴	Entrée de STEP⁵
ВРА	136.2-302.1 [250]	220.4-1229.4 [592.6]	20-150	30-620	16-210	[2342]

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>INOGEV, BV résidentiels (Gasperi et al. 2013)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>(Becouze-Lareure 2011)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>INOGEV, BV résidentiels (Gasperi et al. 2013)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>BV résidentiel, industriel (Zgheib *et al.* 2012)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>(Bressy et al. 2011)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>(Bjorklund *et al.* 2009)

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>(Dir 2008/105/CE, eaux de surface intérieures)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Boyd et al. 2004

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Xu *et al.* 2011

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Synthèse (Crain et al. 2007)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>(Musolff *et al.* 2009)

# > Les pesticides

Tableau 1-18. Concentrations en pesticides en ng.l<sup>-1</sup>

# (min-max [médiane])

	Chassieu <sup>1</sup>	Pin Sec <sup>2</sup>	Sucy <sup>2</sup>	Sucy <sup>3</sup>	Gohards <sup>4</sup>	Londres <sup>5</sup>	NQE <sup>6</sup>
Aldrine	<-16	<-<	<-<	40			
Alume	[<]	[<]	[<]	40	-	-	
Dieldrine	<-<	<-<	<-<	<-200			10*
Dielarine	[<]	[<]	[<]	[<]	-	-	10
Isodrine	<-24	<-<	<-<				
isourine	[<]	[<]	[<]	-	-	_	
Chlarfaniinnhas	<-1	<-<	<-<	120			100
Chlorfenvinphos	[<]	[<]	[<]	120	-	-	100
D:	3-43	< - 3042	74-895	30-1750	70-130	100-340	200
Diuron	[16]	[239]	[447]	[370]	[100]	[320]	200
	2-135	< - 144	0.1-50.7	<-140			200
Isoproturon	[16]	[<]	[10]	[30]	-	-	300
N 4 4 4 4 1 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4		<-<	<-<	<-580			
Métaldéhyde	-	[<]	[<]	[60]	-	-	-
Cll t -		< - 1610	<-149	<-23224	<100-3840		
Glyphosate	-	[173]	[88]	[1110]	[2150]	-	-
4454		< - 1520	< - 544	140-9370	100-370		
AMPA	-	[0.5]	[23]	[640]	[230]	-	-
- I IC A		<-<	<-<				
Endusolfan A	-	[<]	[<]	-	-	-	5
C:	-					80-450	4000
Simazine	-	-	-	-	-	[150]	1000
NA		<-2.4	<-2.4		<50-<50		22000
Mecoprop	-	[1.2]	[<]	-	[<50]	-	22000
2.4.1400.4		<-1.6	< - 5.9				400
2,4-MCPA	-	[0.8]	[<]	-	-	-	100

#### ➤ Les PBDEs

Les PBDEs ont été peu étudiés dans les RUTP jusqu'à présent et lorsqu'ils sont recherchés, les composés ne sont pas détectés à cause de limites de détection élevées (Gilbert-Pawlik 2011).

Des données sont toutefois disponibles dans les eaux de surface et en réseau unitaire.

<sup>&</sup>lt; inférieur à LOD <sup>1</sup> (Becouze-Lareure 2010)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>INOGEV, BV résidentiels (Gasperi et al. 2013)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> BV résidentiel, (Zgheib 2009)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> (Lampréa et Ruban 2011)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> (Revitt *et al.* 2002)

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>(Dir 2008/105/CE, Circ 2007/23, eaux de surface intérieures) \* ∑(Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)

Tableau 1-19. Concentrations en PBDEs en ng.l<sup>-1</sup>

#### (max [médiane])

	Pin Sec <sup>1</sup>	Sucy <sup>1</sup>	Lac Michigan <sup>2</sup>	Lac Ontario <sup>3</sup>	Rejet STEP <sup>4</sup>	Reseau unitaire⁵	NQE <sup>6</sup>
Σ 6 BDE <sup>a</sup>	<-12 [1]	1-8 [2]	0,158	0,006	-	-	-
Σ 8 BDE <sup>b</sup>	<- 856 [172]	9-148 [22]	-	-	-	20	0.5*
PentaBDE	-	-	-	-	20 [3]	-	-
OctaBDE	-	-	-	-	900-[1]	-	-
DecaBDE	-	-	-	-	129730	-	-

<sup>&</sup>lt; inférieur à LOD

Pour l'ensemble des substances étudiées, une variabilité inter-évènementielle a été remarquée de même qu'une variabilité inter-sites. La comparaison des concentrations de la littérature avec les NQE peut être réalisée à titre indicatif puisque ces normes sont établies au niveau du milieu récepteur, ce qui ne permet pas de faire une comparaison directe.

# 1.3.4.12. <u>Caractérisation des micropolluants particulaires</u>

La littérature décrit les polluants traditionnels (métaux, hydrocarbures) sous forme particulaire et généralement adsorbés sur des particules de diamètre inférieur à 250 µm (Chocat *et al.* 2007, Chebbo *et al.* 2003a). Aussi, différentes études se sont intéressées à la relation entre les différents polluants bien connus et les caractéristiques des particules.

Des travaux ont porté sur la caractérisation granulométrique des ETM ou encore des HAPs, indiquant que la teneur en polluants organiques et minéraux des particules varie en fonction de leur granulométrie (Torres 2008).

Concernant les métaux, 70% des métaux sont fixés sur les particules de moins de 100  $\mu$ m (Ellis et Revitt 1982). Des résultats ont montré que la masse de métaux est plus élevée dans la portion 125-250  $\mu$ m pour des particules prélevées sur une chaussée (German et Svensson 2002).

Selon (Hoffman et~al.~1984), et par comparaison avec d'autres recherches, les particules comprises entre 125 et 250  $\mu$ m et les particules inférieures à 45  $\mu$ m représentent les plus fortes charges en HAP (cité dans Becouze-Lareure 2010).

Plus généralement, la répartition dissous/particulaire a été étudié dans quelques études. Le Tableau 1-20 présente les gammes de fraction particulaire.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Σ 6 BDE :47,99,100,153,154,183

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Σ 8 BDE : 28,47,99,100,153,154,183,209

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>INOGEV, BV résidentiels (Gasperi et al. 2013)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> 1997-1999 (Stapleton et Baker 2001)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> (Lucky *et al.* 2001)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> (Greaud-Hoveman et al. 2008)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>(Sanchez-Avila et al. 2009)

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>(Dir 2008/105/CE, eaux de surface intérieures) \* Σ 6 BDE : 28, 47, 99, 100, 153, 154

Tableau 1-20. Fraction particulaire de polluants des RUTP

Polluant	Synthèse données européennes et nord américaines <sup>1</sup>	Chassieu <sup>2</sup>	Sucy-en-Brie <sup>3</sup>
DCO	0.80 - 0.90	-	-
Pb	0.80 - 0.98	0.65-0.95	1
Zn	0.15 - 0.40	0.28-0.64	0.54-1
Cu	0.35 - 0.60	0.37-0.83	0.66-1
Cd	0.20 - 0.60	-	0.61-1
Ni	-	0.26-0.66	0.63-1
Cr	-	0.70-0.93	0.85-1
HCT	0.80 - 0.90	-	-
HAPs	0.75 - 0.97	0.99-1	0.07-0.93 (0.67)
4-OP	-	0	0.10
4-NP	-	0	0.51
Atrazine	-	0	0
Diuron	-	-	0.02
Isoproturon	-	-	0
Simazine	-	-	0
Chlorfenvinphos	-	0	1
PCB	0.90 - 0.95	-	1

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>(Gasperi et al. 2005; Gonzalez et al. 2000; NCTCG 1999)

Concernant la vitesse de sédimentation, elle semble augmenter proportionnellement à la concentration en MES (Randall 1982). Ce phénomène est lié à l'augmentation des mécanismes de floculation ou/et au fait que les pluies entraînant des charges en MES les plus importantes transportent également les particules les plus lourdes (Gromaire 1998).

Les vitesses de chute semblent également liées à la teneur en matière organique des particules (Chebbo 1992).

Le lien entre concentration en polluant et vitesse de chute a pu être établi à partir d'un protocole expérimental développé par le LEESU (Gromaire et Chebbo 2003).

Les particules solides avec une faible vitesse de chute contiennent des concentrations en polluants légèrement plus élevées que les particules solides avec une forte vitesse de sédimentation (Graaf *et al.* 2008). Ceci peut s'expliquer par l'adsorption des polluants sur les particules les plus fines ((Krein et Schrorer 2000 ; Colandini *et al.* 1995 ; Aryal *et al.* 2005 ; Murakami *et al.* 2004 cités par Gasperi 2006).

Les vitesses de chute de trois métaux lourds (Pb, Cu, Zn) ont été étudiées (Michelbach et Wörlhe 1993, Baker 1997 et Benoist et Lijklema 1990). Les résultats ne permettent pas de conclure sur la relation entre la vitesse de chute et la concentration en métaux. Cependant, (Hedges *et al.* 1998) a montré que 90% d'Al, Cu, Fe, Mg, Zn et Hg présentent des vitesses de chute supérieure à 0.65 m.h<sup>-1</sup>.

Enfin, une corrélation peut être établie entre la vitesse de chute et les caractéristiques pluviométriques d'un l'évènement pluvieux. En effet, il a été montré que la vitesse de chute des particules est liée à l'intensité maximale des précipitations mais les statistiques concernent peu d'évènements (Becouze-Lareure 2010; Berrouard 2010).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> BV industriel (Becouze-Lareure 2010)

<sup>3</sup> BV résidentiel (Zgheib 2009)

# 1.4. Conclusions du chapitre

Ce premier chapitre a permis de mettre en exergue les résultats et conclusions déjà acquis sur les sollicitations des ouvrages de retenue des eaux pluviales en milieu urbain, situés notamment à l'exutoire de bassins versants munis de réseau séparatif pluvial.

Si les paramètres traditionnels tels que les MES sont bien documentés en terme de concentrations et caractérisation physique de même que les métaux lourds et les HAPs, l'étude des autres micropolluants en est à ses prémisses et certains résultats manquent encore. Toutefois, on remarque l'effort de caractérisation des sources de ces substances jusqu'alors méconnues, première étape vers l'évaluation du comportement des micropolluants à l'exutoire des bassins versants et dans les ouvrages de traitement en aval.

On remarque que les concentrations lorsqu'elles sont mesurées sont très variables mais que la plupart des polluants que nous étudierons sont bien détectés et même parfois en concentrations importantes. Il est donc légitime de s'interroger sur les capacités de piégeage de ces polluants par un ouvrage de retenue.

Chapitre 2 : Comportement des ouvrages et efficacité vis-à-vis des MP

# Chapitre 2 : Comportement des ouvrages et efficacité vis-àvis des micropolluants

2.1.	Introduc	tion	62
2.2.	Hydrody	namique	62
2.3.	Comport	tement des particules	62
2.4.	Comport	tement des polluants	63
2.5.	Efficacité	é d'un bassin de retenue-décantation	64
2.5.	1. Not	ion d'efficacité	64
2.5.2	2. Eva	luation de l'efficacité d'un ouvrage	66
	2.5.2.1.	Efficacité évènementielle	66
	2.5.2.2.	Efficacité pluri-évènementielle (annuelle ou pluri-annuelle)	66
	2.5.2.3.	Comparaison des masses de polluants en entrée et en sortie	67
2.5.3	3. Effic	cacités de rétention de polluants traditionnels	67
	2.5.3.1.	Matières en suspension	67
	2.5.3.2.	Autres paramètres	68
2.5.4	4. Effic	cacité de rétention de micropolluants	68
	2.5.4.1.	Les éléments traces métalliques	68
	2.5.4.2.	Les micropolluants organiques	69
	2.5.4.3.	Principaux processus en jeu pour l'élimination des micropolluants d'un bassin de retenue-	
	décantat	ion	71
2.6.	Conclusi	ons du chapitre	73

# Chapitre 2 : Comportement des ouvrages et efficacité vis-à-vis des micropolluants

#### 2.1. Introduction

La décantation constitue le principal phénomène physique pouvant agir sur les matières en suspension dans un bassin de retenue-décantation. Comme une bonne partie des polluants se trouve sous forme particulaire, l'aptitude à décanter a donc été explorée depuis de nombreuses années. Cependant la décantation est un phénomène complexe qui nécessite une connaissance précise à la fois des conditions hydrodynamiques dans le bassin et des caractéristiques des effluents à traiter.

Si la décantation est un processus potentiellement important dans le piégeage par un ouvrage de retenue des polluants qui se présentent sous forme particulaire, d'autres phénomènes peuvent influer sur l'abattement des quantités de polluants.

Nous aborderons donc succinctement et successivement les phénomènes liés au mouvement de l'eau, au comportement des particules dans l'eau et au comportement des polluants. Puis nous traiterons de la question de l'évaluation de l'efficacité et ferons un point sur les études existantes relatives au piégeage des micropolluants. Nous réserverons un chapitre spécifique à la modélisation à la toute fin de la partie bibliographique.

# 2.2. Hydrodynamique

L'hydrodynamique des bassins de retenue-décantation constitue le premier objet d'étude sur ce type d'ouvrage. En effet, la connaissance de l'hydrodynamisme des écoulements dans les bassins de retenue est nécessaire pour décrire le transport solide et donc les phénomènes liés à la décantation (Marsalek *et al.* 1992).

Dans un ouvrage de décantation, le régime d'écoulement est transitoire et la plupart du temps turbulent. L'objectif premier est d'obtenir une surface de décantation utile la plus grande possible. Or, la zone de décantation sera d'autant plus grande que la surface prise par les zones de recirculation et de mélange sera petite. Ces zones sont identifiées en entrée de l'ouvrage (zone de mélange) et dans le bassin (pour les zones de recirculation et les zones de courant préférentiel). Le but est donc de limiter les zones de recirculation et de mélange afin de favoriser une grande zone de décantation (Lucas-Aiguier et Chebbo 1995).

# 2.3. Comportement des particules

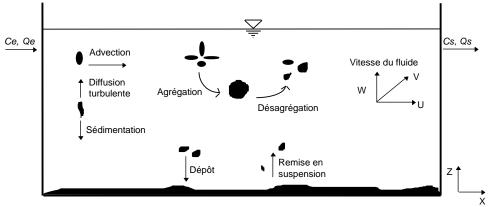
Dans un bassin, on peut distinguer généralement, trois grands phénomènes mis en jeu (Lucas-Aiguier et Chebbo 1995) et schématisé à la Figure 2-1 :

 le transport de MES par advection, dispersion et sédimentation. L'advection correspond à l'entraînement des particules par le mouvement du fluide et la dispersion concerne le mélange des particules dans la colonne d'eau et donc la dilution entre les zones de forte et faible concentrations en MES

- l'agglomération ou la désagrégation des particules. Il s'agit d'un phénomène complexe mettant en jeu le mouvement brownien et le cisaillement du fluide. Des forces dites interfaciales sont également mises en jeu (Valioulis & List 1984).
- La remise en suspension des particules. Ce phénomène dépend des caractéristiques hydrauliques du fluide et des particules. Dans le fond de l'ouvrage, la suspension des particules se produit grâce aux bouffées turbulentes ou éjections (Isdiyania 1993).

Pour la décantation, on peut distinguer trois types (Rivet 1981) : (i) la décantation des particules grenues : chaque particule sédimente indépendamment des autres dans le cas d'effluent faiblement concentré, (ii) la décantation gênée : la vitesse de chute des particules tient compte des agglomérations par floculation naturelle ou provoquée et de l'augmentation de la concentration de l'effluent ou (iii) la décantation piston : l'ensemble des particules se déplace comme un piston avec création d'une interface, l'eau s'écoulant comme au travers d'un milieu poreux. (Chocat et al. 1997).

Le temps de décantation constitue un critère de contrôle de la qualité des eaux ; la régulation du débit en sortie d'un bassin de retenue permettant un stockage plus long des eaux. (Adams et Papa 2000).



C<sub>e</sub>, C<sub>s</sub> les concentrations à l'entrée et la sortie du bassin

Q<sub>e.</sub> Q<sub>s</sub> les débits à l'entrée et à la sortie du bassin

u, v, w : les composantes de la vitesse du fluide en fonction des coordonnées x, y, z.

Figure 2-1. Schéma simplifié d'un décanteur (Lucas-Aiguier et Chebbo 1995)

# 2.4. Comportement des polluants

A l'intérieur d'un bassin, plusieurs phénomènes qualitatifs sont constatés d'ordre mécanique, chimique ou physico-chimique ou encore biologique (Bardin 1999).

De manière générale, le mouvement et la transformation des polluants dans un bassin versant urbain, sont affectés par cinq processus naturels : chimique, physicochimique, biologique, écologique et physique (Zoppou 2001).

Les systèmes de traitement des eaux pluviales mettent en jeu divers mécanismes d'élimination de la pollution. Celle-ci est caractérisée par des paramètres définis, et dont les valeurs peuvent être comparées en fonction des techniques mises en place (Scholes *et al.* 2005b).

Ces processus se retrouvent dans un bassin de retenue-décantation. La rétention améliore l'élimination des polluants d'abord par la sédimentation mais l'activité bactérienne et l'apport de nutriments par la végétation

accumulée dans un bassin peuvent par exemple intervenir en tant que mécanismes d'élimination (Adams et Papa 2000).

Certains modèles de fonctionnement de bassin de retenue vis-à-vis des micropolluants tentent de prendre en compte ces phénomènes (e.g. Vezzaro et al. 2010 ; Vallet 2011) ; nous y reviendrons.

Nous donnons ci-dessous les principaux processus et les grandeurs permettant usuellement de les caractériser.

Tableau 2-1. Processus d'élimination et paramètres associés (Scholes et al. 2005a)

Processus	Mesures et unité				
Direct					
Décantation	Vitesse de chute (m.s <sup>-1</sup> )				
Adsorption à un substrat	K <sub>d</sub> (L.g <sup>-1</sup> )				
Dégradation microbiologique	Taux de biodégradation (temps de ½ vie)				
Filtration	Fonction de K <sub>d</sub> (L.g <sup>-1</sup> ) et précipitation (mg.l <sup>-1</sup> )				
Volatilisation	K <sub>h</sub> (atm-m <sup>3</sup> .mole <sup>-1</sup> )				
Photolyse	Taux de photodégradation (temps de ½ vie)				
Absorption par les plantes	Bioaccumulation (Kow)				
	Indirect				
Adsorption sur les solides en suspension	K <sub>d</sub> (L.g <sup>-1</sup> ) : fraction chimique avec laquelle le polluant est principalement associé				
Précipitation	Solubilité dans l'eau (mg.l <sup>-1</sup> )				

# 2.5. Efficacité d'un bassin de retenue-décantation

#### 2.5.1. Notion d'efficacité

L'efficacité épuratoire d'un bassin de décantation peut être déterminée expérimentalement et/ou par modélisation. L'évaluation de l'efficacité d'un ouvrage de retenue-décantation peut également s'exprimer selon différents échelles de temps : échelle évènementielle, à long terme ou sur un nombre défini d'évènements (Bardin 1999).

Différentes notions d'efficacité coexistent et s'appliquent à un bassin de retenue-décantation des eaux pluviales.

L'efficacité hydraulique, traduit deux caractéristiques de la performance hydrodynamique d'un ouvrage : (i) la capacité à distribuer les flux d'entrée dans tout l'ouvrage et (ii) la somme de court-circuits et zones mortes, c'est-à-dire la configuration du système par rapport à un écoulement piston, considéré comme optimal.

L'efficacité hydraulique peut s'exprimer par le rapport du temps de sortie de la concentration de pointe sur le temps de séjour dans le bassin (Persson *et al.* 1999). Ainsi des formes à privilégier ont été proposées pour la conception des ouvrages visant à allonger le parcours de l'eau et le temps de séjour et à travailler les organes d'entrée et de sortie permettant ainsi de limiter les turbulences dans le bassin et la remobilisation des particules (Persson 2000).

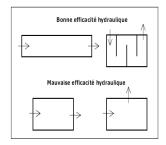


Figure 2-2. Efficacité hydraulique et géométrie de l'ouvrage (Persson 2000)

L'efficacité d'interception de polluants est définie, à l'échelle d'un bassin versant :

$$E_{
m int}$$
 =  $\dfrac{m_{
m int}$  =  $\dfrac{m_{totale}}{m_{totale}}$ 

Avec  $E_{\mathrm{interception}}$  l'efficacité d'interception

 $m_{\mathrm{int}ercept\acute{e}e}$  la masse de contaminants interceptée par le bassin de retenue et donc potentiellement traitable  $m_{totale}$  la masse totale produite par l'évènement à l'exutoire du bassin versant

L'efficacité d'interception permet de proposer des règles de dimensionnement pour les ouvrages de retenue-décantation lorsqu'ils font partie d'un système plus global (bassin en dérivation d'un réseau par exemple ou placé avant un déversoir d'orage). Cette efficacité est généralement exprimée en fonction du volume de stockage spécifique (m³.ha<sub>imp</sub>-¹ ou m³.ha<sub>actif</sub>-¹). Elle dépend des objectifs et permet par exemple d'estimer les ordres de grandeurs des volumes spécifiques nécessaires pour obtenir un rendement d'interception donné sur les MES pour des évènements de période de retour particulière ou encore à une échelle annuelle. Par exemple : (Calabrò et Viviani 2006) préconisent un volume de stockage spécifique entre 30 et 50 m³.ha<sub>imp</sub>-¹ pour intercepter plus de 85% des MES à une échelle annuelle. (Bertrand-Krajewski et Chebbo 2003) recommandent un volume de stockage de 60 à 127 m³.ha<sub>actif</sub>-¹ pour intercepter plus 80% des MES à une échelle annuelle et en réseau séparatif.

A notre connaissance, les études traitent principalement de l'efficacité d'interception des MES.

Nous n'aborderons pas ce type d'efficacité dans le travail mais nous nous focaliserons sur les ouvrages euxmêmes et non sur le système de drainage les incluant.

L'efficacité d'un ouvrage (ou efficacité de traitement) est définie par son rendement d'élimination de polluants (Bertrand-Krajewski et Chebbo 2003 ; Saget 1994) :

$$E_{traitement} = rac{m_{retenue}}{m_{entrante}}$$
 Eq 2-2

Avec  $E_{\it traitement}$  l'efficacité du traitement qui est un rendement

 $m_{retenue}$  la masse de contaminants retenue dans l'ouvrage

 $m_{\it entrante}$  la masse de contaminants arrivant dans l'ouvrage

C'est plus particulièrement celle qui nous intéressera dans cette étude.

Cette efficacité peut-être définie sur une base évènementielle, annuelle voire sur de longues périodes (pluri-évènementielle).

Elle dépend des caractéristiques du bassin versant drainé (surfaces, usages, taux d'imperméabilisation, type de réseau) (Calabrò et Viviani 2006) et des caractéristiques de l'évènement pluvieux (durée, intensité, durée de temps sec précédent l'évènement) (Nascimento et al. 1999; Smith 2001; Calabrò et Viviani 2006). Elle résulte aussi de sa conception (volume, profondeur, forme, type d'alimentation et de vidange) et du mode d'exploitation (e.g. type et fréquence des curages...).

## 2.5.2. Evaluation de l'efficacité d'un ouvrage

#### 2.5.2.1. Efficacité évènementielle

De nombreuses méthodes de calcul de l'efficacité de traitement d'un ouvrage de retenue-décantation ont été définies (US-EPA 2002). Parmi celles-ci, le calcul de l'efficacité d'élimination des masses de polluants est la plus utilisée. A l'échelle évènementielle, le calcul de l'efficacité massique est :

$$E_i = \left(1 - \frac{m_{s_i}}{m_{e_i}}\right).100$$

Avec  $m_{e_i}$  et  $m_{s_i}$  les masses de polluant au cours de l'évènement i, respectivement en entrée et en sortie du bassin de retenue-décantation.

Dans le cas de concentrations moyennes évènementielles de polluants (CME), le calcul de l'efficacité massique évènementielle donne :

$$E_{i} = \left(1 - \frac{C_{moy_{s_{i}}}.V_{s_{i}}}{C_{moy_{e_{i}}}.V_{e_{i}}}\right).100$$
 Eq 2-4

Avec  $C_{moy_{s_i}}$  et  $C_{moy_{s_i}}$  les CME de polluant et  $V_{e_i}$  et  $V_{s_i}$  les volumes écoulés au cours de l'évènement i, respectivement en entrée et en sortie du bassin de retenue-décantation.

Lorsque le volume d'entrée est équivalent au volume de sortie, on peut simplifier l'équation précédente :

$$E_i = \left(1 - \frac{C_{moy_{s_i}}}{C_{moy_{e_i}}}\right).100$$
 Eq 2-5

#### 2.5.2.2. Efficacité pluri-évènementielle (annuelle ou pluri-annuelle)

Afin de déterminer les performances épuratoires d'un ouvrage à moyen voire long terme, l'efficacité pluriévènementielle d'un ouvrage peut être utilisée:

$$E = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} m_{s_i}}{\sum_{i=1}^{N} m_{e_i}}\right).100$$
 Eq 2-6

Avec  $m_{e_i}$  et  $m_{s_i}$  les masses de polluant au cours de l'évènement i, respectivement en entrée et en sortie du bassin de retenue-décantation et N le nombre d'évènements étudiés.

Dans le cadre de l'étude des masses de MES ou DCO (facilement quantifiables à partir de mesures de turbidité par exemple), N peut correspondre au nombre total d'évènements ruisselés au cours d'une ou plusieurs année(s) et l'efficacité mesurée est alors l'efficacité annuelle ou pluri-annuelle de traitement (Bertrand-Krajewski et al. 2002).

# 2.5.2.3. Comparaison des masses de polluants en entrée et en sortie

La détermination de valeurs d'efficacité d'un bassin de retenue-décantation ou d'un système de traitement des eaux pluviales en général peut être questionnée. En effet, les différentes échelles temporelles, le nombre d'échantillons servant de base à son estimation, les concentrations initiales élevées ou non, celles de sortie élevées ou non sont autant de facteurs qui permettent d'infléchir l'interprétation de la capacité épuratoire d'un ouvrage (US-EPA 2007). Aussi, la comparaison des masses de polluants en entrée et en sortie et plus particulièrement l'observation des masses de sortie pourront-elles être utilisées afin d'estimer la capacité d'un ouvrage à réduire la pollution.

# 2.5.3. Efficacités de rétention de polluants traditionnels

Les données bibliographiques suivantes concernent différents types d'ouvrages (enterré, bassin sec ou en eau, ...).

# 2.5.3.1. Matières en suspension

La comparaison des caractéristiques physiques des matières en suspension entre l'entrée et la sortie d'un ouvrage de retenue-décantation renseigne dans un premier temps sur l'efficacité épuratoire du bassin.

Tableau 2-2. Efficacité évènementielle de bassins vis-à-vis de la concentration en MES (min-max (moyenne) [médiane])

Nom	Туре	Nature du bassin versant	E <sub>MES</sub> (%)	Référence
Beauregard	Enterré	Pavillonnaire	45-92	Aires et al. 2003
Bourghail	Enherbé	Péri-urbain	(42)	Jacopin 1999
Chauveau	Enherbé	Résidentiel	1-67*	Vallet 2011
Béquigneaux	Sec étanche	Urbain	(86)	Chebbo 1992
25 bassins (synthèse)	Sec étanche	Divers	$[MES]_{médianeE} = 72.65 \text{ mg.l}^{-1}$ $[MES]_{médianeS} = 31.04 \text{ mg.l}^{-1}$	US-EPA 2008
Charbonnier	Sec étanche	Urbain Industriel	(58)	Bardin 1999
Django Reinhardt	Sec étanche	Urbain Industriel	(91)	Torres 2008
Järnbrott	Bassin en eau	Urbain	(70)	Pettersson 1999
Spokane	Bassin en eau	Routier	68-99 (84)	Hossain et al. 2005

<sup>\*</sup>en masse

On remarque une importante variabilité entre les sites étudiés qui peut être liée à la variabilité des évènements pluvieux et les différents types d'ouvrages et bassins versants considérés. Sur un même site, une variabilité entre les évènements pluvieux est également constatée. Toutefois, les efficacités d'abattement des MES sont en général supérieures à 50%.

L'efficacité a été étudiée selon la taille des particules en entrée du bassin de retenue. Des efficacités faibles ont été mises en évidence pour des particules de taille inférieure à 1 µm et des efficacités très élevées pour des particules de taille supérieure à 105 µm (Ferrara et Hildick-Smith 1982). Cependant, la comparaison des tailles des particules en entrée et en sortie sur des études récentes n'ont pas permis d'asseoir ces propos (Berrouard 2010), confirmant que l'hydrodynamique et les phénomènes ayant lieu au sein d'un bassin étaient cruciaux.

## 2.5.3.2. Autres paramètres

Les paramètres globaux les plus étudiés comprennent la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO<sub>5</sub>), l'azote (N) ou encore le phosphore (P).

Le tableau suivant présente quelques données bibliographiques sur l'efficacité épuratoire des bassins vis-à-vis de ces paramètres.

Tableau 2-3. Efficacité de bassins vis-à-vis des paramètres globaux (min-max (moyenne))

Nom	Туре	Nature du bassin versant	DCO (%)	DBO <sub>5</sub> (%)	N (%)	P (%)	Référence
Beauregard	Enterré	Pavillonnaire	57	53			Aires et al. 2003
Bourghail	Enherbé	Semi-urbain	(28)	(39)			Jacopin 1999
Béquigneaux	Sec étanche	Urbain	81	80	62 (NTK)		Chebbo 1992
25 bassins (synthèse)	Sec étanche				-117	0	US-EPA 2008
Charbonnier	Sec étanche	Industriel	30		17-100 (23)		Bardin 1999 INSA et SPACE 1996

Les efficacités relatives à ces paramètres varient entre les sites. La sédimentation ne permet pas toujours un bon abattement surtout pour N et P peu particulaires. Des traitements biologiques sont ainsi jugés plus adaptés pour l'azote ou le phosphore (Adams et Papa 2000) et les systèmes de filtration pour la DCO ou DBO<sub>5</sub> (Scholes *et al.* 2005b).

## 2.5.4. Efficacité de rétention de micropolluants

#### 2.5.4.1. Les éléments traces métalliques

L'étude des efficacités des bassins de retenue-décantation vis-à-vis des métaux est largement développée dans la littérature (US-EPA 2008 ; Scholes *et al.* 2005b ; Marsalek *et al.* 1992).

Dans les eaux pluviales, les métaux sont trouvés majoritairement sous forme particulaire. L'efficacité de traitement par décantation varie en fonction du métal considéré et la géométrie de l'ouvrage (Urbonas 1994). Par exemple, (Bardin 1999) a montré qu'un bassin de retenue était plus efficace vis-à-vis du plomb puis du cuivre puis du zinc, de même que (Scholes *et al.* 2005b) qui présente une classification Pb >Cu> Zn > Cd (Cf. Tableau 2-4) alors que les résultats obtenus par (Hares et Ward 1999) n'indiquent pas la même tendance. Globalement le plomb est le métal qui présente des efficacités parmi les plus élevées, c'est aussi le plus particulaire. Le cadmium est le métal qui présente les efficacités les plus variables mais c'est aussi celui qui est

marqué par une grande variabilité au niveau de sa répartition entre dissous et particulaire. Cet élement non conservatif peut être soumis à des réactions d'adsorption-désorption, dépendantes des conditions du milieu.

Tableau 2-4. Efficacité évènementielle de bassins vis-à-vis d'éléments traces métalliques (min-max (moyenne))

Nom	Туре	Nature du bassin versant	Cd (%)	Pb (%)	Zn (%)	Cu (%)	Référence	
Bourghail	Enherbé	Péri-urbain		(30)	(25)		Jacopin 1999	
Béquigneaux	Sec étanche	Urbain	85	78	85		Chebbo 1992	
25 bassins	Sec		0.71-	25.01-	111.56-	20.14-	US-EPA 2008	
(synthèse)	étanche		0.47*	15.77*	60.20*	12.10*	U3-EPA 2006	
Charbonnier	Sec étanche	Industriel		(36)	(28)	(22)	INSA et SPACE 1996	
Oxted	Sec étanche	Routier	95	89	84	88	Hares et Ward 1999	
Odense	Bassin en eau	Industriel (léger)	(47)	(72)	(39)	(78)	Silkeborg municipality 2009	
Järnbrott	Bassin en eau		(11)	10-82 (48)	32-74 (30)	(30)	Pettersson 1999	
M40 Souldern Brrok	Bassin en eau	Routier	(5)	(70)	(56)	(55)	Moy et Crabtree 2003	

<sup>\*</sup>concentrations médianes entrée-sortie (µg.l<sup>-1</sup>)

(Torres et Bertrand-Krajewski 2008) ont mis en évidence une augmentation des concentrations en métaux lourds avec la vitesse de chute des particules, donc une meilleure efficacité de la décantation sur les métaux lourds.

#### 2.5.4.2. Les micropolluants organiques

La majorité des résultats disponibles concerne l'étude de l'efficacité d'un bassin de retenue-décantation des eaux pluviales vis-à-vis des matières en suspension et des métaux lourds (Stanley 1996). Cependant, de nombreux auteurs s'intéressent à présent au comportement d'autres polluants plus spécifiques comme les micropolluants organiques. Cette évolution est liée, d'une part à l'évolution des réglementations sur le suivi de substances dans le milieu récepteur (Directive Cadre sur l'eau et les substances prioritaires) et d'autre part à l'amélioration des techniques analytiques qui permettent enfin de les détecter et les quantifier.

Une synthèse des données disponibles est présentée dans le tableau suivant (Tableau 2-5). Concernant les ouvrages de retenue des RUTP, seuls des bassins en eau ont été étudiés et peu de substances ont été suivies. A l'heure actuelle, les efficacités d'élimination des micropolluants sont plus étudiées dans les différents compartiments des stations d'épuration à l'aval de réseaux unitaires.

Tableau 2-5. Evaluation de l'efficacité d'un bassin de retenue-décantation (%)

	Polluant	BR routier, M40 Souldern Brook <sup>1</sup>	Bassins en eau²	Odense <sup>3</sup>	STEP Seine- Centre, décantation phy.chi. <sup>4</sup>	21 STEPs, décantation primaire <sup>5</sup>
	Nap	-24			<20	
	Phe	22			20 - 50	
HAPs	Flh	67			>80	30 - 70
	Pyr	64			>80	
	BaA	36			>80	
	BbF	72			>80	30 - 70
	BkF	75			>80	30 - 70
	BaP	94			>80	
	IP	91			>80	30 - 70
	Bper	84			>80	
	∑16			72		
	Simazine	94				<30
	Glyphosate	60				
des	AMPA				<20	
Pesticides	Atrazine	40	(0.01/5.51)		<20	<30
	Chlorpyrifos		(0.05/0.02)		50 - 80	
	Diuron				<20	<30
	Isoproturon				<20	<30
PBDEs	B47				>76	
	B99				>76	
	B100				>76	
	B209				>76	
Aps, APEOs	4-NP				50 - 80	
	4-OP				50 - 80	
	NP1EO				>50	<30
)s, A	NP2EO				>50	<30
Ар	OP1EO				>50	
	OP2EO				>50	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bassin en eau, (Moy et Crabtree 2003)

Dans certaines études, les écarts entre les résultats sont parfois importants, avec des valeurs négatives de rendement, liées à la remise en suspension des MES précédemment accumulées (Rossi 2004).

En l'absence de données, une étude menée dans le cadre du projet Daywater a tenté d'évaluer le comportement des macro et micropolluants dans différents types d'ouvrages (techniques alternatives) sur des considérations alliant caractéristiques générales des ouvrages et propriétés physico chimiques de 25 polluants sélectionnés. Cela a permis d'établir un classement qualitatif des efficacités des types de techniques disponibles (Cf. Figure 2-3). On y voit par exemple que les bassins d'infiltration (infiltration basin) et les zones

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> US-EPA, <u>www.bmpdatabase.org</u> (\*concentration moyenne entrée/concentration moyenne sortie en μg.l<sup>-1</sup>)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Bassin en eau, (Silkeborg municipality 2009)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> (Gasperi et al. 2010) et (Gilbert-Pawlik 2011)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> (Choubert *et al.* 2011)

humides (constructed wetland) seraient les plus performants vis-à-vis des critères définis et que les bassins de retenue en eau (retention pond) seraient à privilégier devant les bassins secs (detention basin) (Scholes et al. 2005a).

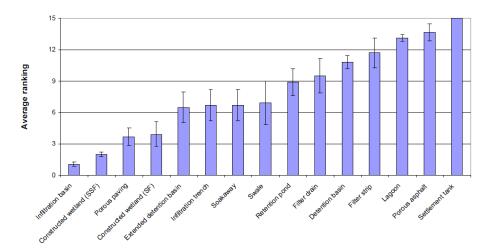


Figure 2-3. Rang moyen de préférence lié à l'utilisation des techniques alternatives pour l'élimination de 25 polluants prioritaires sélectionnés (Scholes *et al.* 2005a)

Cependant une telle approche ne peut être qu'une approche « faute de mieux » car elle pêche par le manque de validation des résultats. La complexité des phénomènes, la diversité des systèmes et des sollicitations et la grande variabilité évènementielle font douter du bien-fondé de la démarche. Elle a cependant le mérite de fournir un cadre d'examen des processus pouvant jouer un rôle dans l'élimination d'un type de polluant comme nous le faisons ci-après en reprenant les résultats de (Scholes *et al.* 2005a).

# 2.5.4.3. <u>Principaux processus en jeu pour l'élimination des micropolluants d'un bassin de retenue-décantation</u>

Le tableau suivant regroupe les différents processus physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques pouvant intervenir dans un bassin de retenue-décantation sec et leur influence possible sur les micropolluants.

Tableau 2-6. Importance qualitative des processus en jeu pour l'élimination des micropolluants d'un bassin de retenue-décantation sec (adapté de Scholes *et al.* 2005a)

Polluants sélectionnés	Adsorption directe sur sédiments ou MES	Précipitation	Décantation et filtration (adsorption sur MES et précipitation)	Volatilisation	Absorption sur les plantes (bio- accumulation)	Photolyse	Dégradation microbienne
Nap	М	Н	M/H	M/H	в/М	М	M/H
Α	M/H	Н	Н	М	M	Н	B/M
Flh	M/H	Н	Н	M	M/H	M	B/M
BaP	Н	Н	Н	B/M	Н	Н	В
Bper	Н	Н	Н	B/M	Н	Н	В
IP	Н	Н	Н	B/M	Н	Н	В
BkF	Н	Н	Н	B/M	Н	Н	В
BbF	Н	Н	Н	M	Н	Н	В
Di	B/M	Н	М	M	В	В	В
Isop	B/M	Н	М	В	В	В	Н
Ala	B/M	M/H	M	В	B/M	В	M
Sim	B/M	Н	М	В	В	В	M/H
Atr	B/M	Н	М	В	В		М
Chlorf	B/M	M/H	М	Н	M	В	M/H
Chlor	M	Н	M/H	М	M	В	
Ena		Н	M/H*	M	M	В	M/H
Tri	М	Н	M/H	Н	M/H	Н	М
End	M/H	Н	Н	М	M/H	В	
Die	M	Н	M/H	М	M/H	В	
lso	M*	Н	M/H*	Н	Н	В	
Ald	M*	Н	M/H*	M/H	Н	В	
Ghex	M	Н	M/H	М	M	В	M/H
Pp DDT	Н	Н	Н	М	Н	В	В
Op DDT	Н	Н	Н	М	Н	В	В
DDD pp	Н	Н	Н	М	M/H	В	B/M
DDE pp	variable	Н	H*	M	Н	M/H	
4-OP	M	Н	M/H	М	M	В	
4-NP	M/H	Н	Н	M	M/H	Н	
PBDE	Н	Н	Н	М	Н	В	В
Cd	В	M	В	· Na	В	NI	В
Pb	Н	M/H	Н	Non applicable	В	Non applicable	В
Ni	M	М	М	: h h	В	. [1]	В

(H=Haut ; M=moyen, B=Bas), \*prévision basée sur le comportement d'autres groupes

# 2.6. Conclusions du chapitre

L'efficacité du piégeage des polluants dans un bassin peut être définie selon différentes méthodes, à différentes échelles de temps. L'efficacité de rétention des MES et des métaux est la plus documentée. Pour les autres polluants la littérature est pauvre. De nouvelles études renseignent sur les processus d'abattement des micropolluants à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques et des formes d'ouvrages mais de manière très qualitative sans réelle validation sur des observations.

En termes de mécanisme, jusqu'à présent, seul le comportement des particules au sein d'un ouvrage de retenue des eaux pluviales était étudié.

Il y a donc un besoin important de connaissance des comportements de bassins secs étanches vis-à-vis de micropolluants organiques : quelle efficacité de traitement peut-on en attendre ? Quel est le niveau de pollution résiduelle des rejets ? Quelle est contamination des matières piégées ? Ce dernier point fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2 : Comportement des ouvrages et efficacité vis-à-vis des MP	

# Chapitre 3 : Caractérisation des sédiments d'un bassin de retenue

3.1.	Introduction	76
3.2.	Répartition spatiale des sédiments	76
3.3.	Caractérisation des sédiments (paramètres physico-chimiques traditionnels)	77
3.3.	1. Matière sèche	77
3.3.2	2. Matière organique et minérale	77
3.3.3	3. Granulométrie	78
3.3.4	4. Masse volumique	78
3.4.	Teneurs en micropolluants	
3.4.	1. Eléments traces métalliques	82
3.4.2	7	
3.4.3	3. Alkylphénols et PBDEs	84
3.4.	4. Pesticides	85
3.5	Conclusions du chapitre	86

# Chapitre 3 : Caractérisation des sédiments d'un bassin de retenue

#### 3.1. Introduction

Les ouvrages de retenue sont utilisés, nous l'avons vu, pour leur capacité à retenir les polluants de manière à limiter leurs rejets dans les milieux récepteurs. Nous avons également vu que ces ouvrages offraient une bonne aptitude à accumuler des sédiments issus des charges de MES portées par les eaux de ruissellement pluvial et par les apports atmosphériques; MES pouvant elles-mêmes fixer une part importante des polluants. Sur de grands bassins de retenue drainant plusieurs centaines d'hectares imperméabilisés à plus 70 %, (INSA et SPACE 1996) indique des accumulations de sédiments de l'ordre de 18 t.an<sup>-1</sup> entre 1988 et 1995 ou encore Gonzalez-Merchan (2012) rapporte un chiffre de l'ordre de 35 t.an<sup>-1</sup> entre 2006 et 2010 montrant l'importance potentielle des stocks.

Certains auteurs (e.g. (Gautier 1998) ou (Dechesne 2002)) s'en sont servis pour évaluer l'efficacité de traitement des ouvrages d'infiltration (approche dite « intégratrice » sur le long terme) pour lesquels les effluents de sortie étaient difficilement échantillonnables. Ainsi, reconstituant l'historique des apports et mesurant les charges de polluants accumulés dans les sédiments d'un bassin, il était possible d'évaluer par différence les charges sortantes. Cependant, cet exercice nécessitait de disposer d'outils de reconstitution de l'historique d'apports des polluants, ce qui est très difficile à l'heure actuelle (disons même impossible) et notamment pour les micropolluants organiques. Cela nécessitait également de ne traiter que de polluants conservatifs qui n'évoluent pas ou peu dans le temps comme les éléments traces métalliques par exemple. Une telle approche ne pourrait donc nous être d'aucun secours pour définir l'efficacité de traitement des ouvrages pour une large gamme de polluants comme ceux étudiés.

Cependant, la contamination de ces sédiments accumulés est certaine puisqu'elle a été évaluée pour certains polluants (éléments traces métalliques et hydrocarbures en particulier). Ils constituent donc un gisement de polluants à gérer, enjeu majeur pour les collectivités ou encore les sociétés d'autoroutres. Pour cela il est important d'étudier la qualité des sédiments, notamment leur contenu en micropolluants et leur potentielle toxicité. Cela permet également de compléter les analyses d'efficacité de traitement des ouvrages (polluants en trop faible quantité pouvant devenir détectable par accumulation par exemple).

# 3.2. Répartition spatiale des sédiments

Les matières en suspension transportées par les réseaux d'assainissement séparatifs sont déposées au fond des ouvrages. Elles peuvent potentiellement être remobilisées (érodées) puis re-déposées en fonction des conditions hydrodynamiques du bassin crées lors d'un évènement pluvieux, des caractéristiques géométriques de l'ouvrage et de la nature des particules.

La vitesse de formation d'une couche de sédiments dépend donc : (i) des apports en sédiments liés au bassin versant et de la nature des particules apportées ainsi que (ii) de la configuration de l'ouvrage de stockage et de son hydrodynamique.

C'est pourquoi on peut observer une variabilité sur un même site. Par exemple, une étude en Suède indique des épaisseurs de l'ordre de 5 à 8 cm à proximité de l'entrée et 1.5 cm vers la sortie d'un ouvrage (Färm 2002).

(Hoa, 2006) a présenté des valeurs comprises entre 1 et 16 cm dans un bassin en eau et (Yan, 2013) a évalué des épaisseurs comprises entre 1 cm et 40 cm sur un bassin de retenue sec. La hauteur maximale étant identifiée dans une zone régulièrement sollicité. L'ensemble de ces résultats s'expliquerait donc par le parcours préférentiel des flux d'eau au sein des ouvrages.

Une variabilité inter-sites est également observée. Les bassins en eau présentent des accumulations annuelles de quelques dizaines de mm (10 à 53 mm par an pour (Färm 2002); de 10 à 40 mm par an environ d'après (Marsalek 1995)) et les bassins secs moins d'une dizaine de mm (8 mm par an pour (Guo 1997); de 7 à 9 mm par an selon (Gonzalez-Merchan 2012)).

En outre, l'accumulation de sédiments va interférer non seulement sur le volume de stockage, la morphologie du fond et donc sur l'hydrodynamique du bassin mais aussi sur le contrôle de la qualité de l'eau avec de possibles remises en suspension (Marsalek et Marsalek 1997 ; Guo 1997).

# 3.3. Caractérisation des sédiments (paramètres physicochimiques globaux)

Les paramètres physico-chimiques les plus référencés dans la littérature concernent la teneur en matières sèches, en matière organique, la granulométrie ou encore la masse volumique des sédiments.

#### 3.3.1. Matière sèche

Les teneurs en matière sèche (ou siccité) sont très variables d'un site à l'autre et à l'intérieur d'un même ouvrage. Cette donnée dépend également de la période de prélèvement dans le cas d'un bassin sec et étanche. Dans le cas de bassins présentant un volume d'eau permanent, les teneurs moyennes sont de l'ordre de 25% de matière brute (Hoa 2006) (German 2003) alors que pour un bassin sec les teneurs en matière sèche peuvent atteindre 83% (Durand 2003).

## 3.3.2. Matière organique et minérale

La composition minéralogique des sédiments de bassins de décantation a été beaucoup étudiée (Petavy 2007). Cependant, il a été montré qu'elle varie en fonction de la nature des bassins versants (Lee 1996). Les minéraux les plus fréquemment rencontrés dans les sédiments de bassin sont le quartz, la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, les feldspaths et la calcite. L'abondance relative des minéraux varie d'un bassin à l'autre. Le quartz, les feldspaths et carbonates (calcite) constituent les minéraux majoritaires (Durand 2003 ; Roger et al. 1998).

La fraction organique se présente sous des formes très variées : débris végétaux, micro-organismes, colloïdes. Les teneurs en matière organique dans les bassins varient en moyenne entre 5 et 25% de matières sèches (Delattre et Bertrand-Krajewski 1996 ; Durand 2003 ; Torres 2008) et diminue avec la profondeur (Yousef *et al.* 1990 ; Bedell *et al.* 2004 ; Jacopin *et al.* 1999).

#### 3.3.3. Granulométrie

Les particules les plus fines présentent une forte surface spécifique et sont très actives vis-à-vis de la rétention.

Selon (Roger et al. 1998), 86% des particules ont un diamètre inférieur à 100 μm et 78% inférieure à 50 μm.

Les sédiments sont : (i) soit relativement fins avec un diamètre médian d50 variant de 20 à 40 μm (Durand 2003 (Cheviré) ; Jacopin 1999 et Roger *et al.* 1998) avec 74 à 89% de masses de particules inférieure à 100 μm, (ii) soit plus grossiers avec seulement 10 à 36% de particules inférieures à 100 μm (Durand 2003 (Montsouris)). Cependant, les particules arrivant dans un bassin et y résidant ont une tendance très marquée à former des agrégats, ce qui explique les différences parfois observées et notées précédemment (Badin *et al.* 2009, El-Mufleh *et al.* 2013). Ces agrégats sont fortement liés à la matière organique d'après une étude menée sur un bassin d'infiltration (Badin *et al.* 2009). On peut noter que les différences peuvent être attribuées également aux analyses granulométriques qui ne sont pas toujours menées de la même manière. Le fait de conduire les analyses avec ou sans ultrassonage par exemple peuvent induire des divergences d'interprétation très importantes (Badin 2009).

En général, les résultats bibliographiques montrent une grande hétérogénéité dans la répartition granulométrique des particules présentes dans les couches de sédiments de l'assainissement pluvial au sein d'un bassin de retenue-décantation (Lee *et al.* 1997; Durand 2003). Les particules les plus grossières sédimentent en premier.

Une étude menée sur le bassin du Bourghail à Bordeaux a montré que le diamètre des particules augmentait avec la profondeur (D50 = 287 μm entre 10 et 50 cm et D50=78 μm entre 0 et 10 cm) (Jacopin *et al.* 1999).

#### 3.3.4. Masse volumique

La masse volumique des sédiments d'un bassin de retenue-décantation peut être décrite soit par : (i) la masse volumique globale ou apparente, soit par (ii) la masse volumique des particules.

La mesure de la masse volumique globale (mesurée en général par la méthode du cylindre - norme NF X31-501) permet d'évaluer la masse volumique du sol en place. La masse volumique des particules se fait, quant à elle, en laboratoire à partir d'un pycnomètre à eau (norme NF P 94-054) et évalue la masse volumique des particules indépendamment. La masse volumique et la hauteur des sédiments constituent des informations utiles à la détermination de la masse totale de dépôts présents dans les ouvrages (Guo 1997; Hoa 2006).

Le tableau suivant regroupe quelques données granulométriques et de masse volumique sur des sédiments collectés en bassins.

Tableau 3-1. Granulométrie et masse volumique (globale et particulaire) de sédiments (min-max)

Nom	Туре	Nature du bassin versant	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	référence
Bourgailh	Enherbé	Semi-urbain	4-5	37-40	230-320	2200-2270*(p)	Jacopin et al. 1999
Cheviré*	Enherbé	Routier	5	29	601		Durand 2003
Saint Joseph	En eau	Résidentiel	5	28	137		Durand 2003
Bassin K	En eau	Résidentiel et industriel				2342 (p)	Hoa 2006
Chassieu	Sec étanche	Industriel	21-64*(D20)	53-153*	163-661*	-	Torres 2008
Bassin Franklin Township	Sec étanche	Résidentiel				1210-1340 (g)	Guo 1997

<sup>\*</sup>piège à sédiments

# 3.4. Teneurs en micropolluants

L'arrivée d'eaux pluviales chargées en contaminants solubles et particulaires (métaux lourds, hydrocarbures, pesticides...) entraîne une contamination des sédiments.

Nous ferons un point sur les principales observations qui ont été conduites dans ce domaine. Nous donnerons notamment les gammes de teneurs que l'on peut trouver dans la littérature. Cependant les comparaisons entre résultats sont difficiles car les conditions d'échantillonnage (nombre de points, localisation, procédures de prélèvement) peuvent être différentes et la variabilité spatiale importante.

Pour donner une idée de l'importance des niveaux de contamination, nous comparerons les ordres de grandeurs obtenues avec quelques limites fournies dans la littérature.

En France, il n'existe pas de réglementation spécifique aux sédiments de curage de bassin de retenuedécantation (Petavy 2007). Toutefois, la circulaire du 18 juin 2001 relative à la gestion des déchets du réseau routier national inclut le traitement des « boues de curage de bassins de décantation » en vue de leur valorisation. Il est mentionné « en général, leur teneur en toxiques est faible (inférieure aux valeurs limites fixées par les arrêtés du 8 janvier 1998 et du 3 juin 1998) ». Ces arrêtés (repris par l'arrêté du 30 juin 1998) font référence aux conditions d'épandage des boues issues de stations de traitement des eaux usées.

Afin de se rapprocher des caractéristiques des sédiments de bassins de retenue-décantation des eaux pluviales, des valeurs guides en matière de gestion des sols et des eaux ont été émises par le BRGM mais leur interprétation s'est avérée difficile (Hazebrouck *et al.* 2006) et difficilement applicables aux sédiments de bassins. Aussi, une nouvelle méthodologie d'étude des sites et sols pollués a été définie et a fait l'objet d'une note ministérielle du 8 février 2007 et de différentes annexes techniques mais ne mentionnant pas directement des valeurs guides.

Il existe également des éléments concernant la qualité des sédiments de dragage d'origine continentale (dragage de rivière ou de canaux par exemple) définis dans l'Article R.214-1 du Code de l'Environnement (rubrique 3.2.1.0). Des valeurs seuils sont données pour définir les conditions pour lesquelles une procédure d'autorisation ou de déclaration d'une opération de dragage est nécessaire (Cf. Tableau 3-2). Le même principe

<sup>(</sup>g) global

<sup>(</sup>p) particules

de seuils est disponible pour les sédiments marins (R.214-1 rubrique 4.1.3.0, du Code de l'Environnement) (Benard 2009).

Nous donnerons également les recommandations pour la qualité des sédiments marins et d'eau douce disponibles au Canada car la gamme des polluants est plus étendue.

Au niveau européen, des seuils de la norme hollandaise (NMHSPE 2000) séparant des valeurs cibles et d'intervention des sols pollués sont souvent utilisés pour interpréter les niveaux de concentrations car simples d'utilisation. Nous y ferons référence.

Le tableau suivant récapitule quelques valeurs disponibles sur les ETM, HAPs et quelques pesticides.

Tableau 3-2. Textes réglementaires nationaux et internationaux (teneurs en mg.kg MS<sup>-1</sup>)

	(R.214-	Arrêté (	du 30 juin 19 du 9 Aout 20 le de l'Enviro	06	holland	norme laise des ols*	Recomm	Recommandations canadiennes sur les sédiments			
	Boues	Sed eau	Sed mar Seuil N1	Sed mar Seuil N2	Valeur cible	Valeur interven tion	Sed mar (q)	Sed mar (i)	Sed eau (q)	Sed eau (i)	
Cd	10	2	1.2	2.4	0.8	12	0.7	4.2	0.6	3.5	
Cr	100	150	90	180	100	380	52.3	160	37.3	90	
Cu	1000	100	45	90	36	190	18.7	108	35.7	197	
Pb	800	100	100	200	85	530	30.2	112	35	91.3	
Zn	3000	300	276	552	140	720	124	271	123	315	
Ni	200	50	37	74	35	210				••••	
V					42	250			•••••		
Nap							0.0346	0.391	0.0346	0.391	
Ace	-						0.00671	0.0889	0.00671	0.0889	
Acy							0.00587	0.128	0.00587	0.128	
Flu							0.0212	0.144	0.0212	0.144	
Phe							0.0867	0.544	0.0419	0.515	
Α							0.0469	0.245	0.0469	0.245	
Flh	5						0.113	1.494	0.111	2.355	
Pyr	-						0.153	1.398	0.053	0.875	
BaA						·····	0.0748	0.693	0.0317	0.385	
Chr						·····	0.108	0.846	0.0571	0.862	
BbF	2.5										
BaP	2						0.0888	0.763	0.0319	0.782	
DahA							0.00622	0.135	0.00622	0.135	
∑10 HAPs**					1	40					
∑16 HAPs		22.8									
DDT/D DE/DD D					0.01	4	0.00448	0.387	0.00615	0.02003	
Ald					0.00006						
Die					0.0005		0.00071	0.00430	0.00285	0.00667	
End					0.00004		0.00267	0.0624	0.00267	0.0624	
Ahex	<u> </u>				0.003		0.00207	J.JUL 1		3.302 1	
Bhex	<u> </u>				0.009						
Ghex					0.0005		0.00032	0.00099	0.00094	0.00138	
Atr					0.002	6	0.0002			0.00130	
Ena					0.002	4					
24M					0.00005	4					
NP, NPEO					0.00003	т	1		1.4		
	sédiments	maring	So	d eau · sédim	diments d'eau douce		q : qualité		i : impa	rt	

Sed mar : sédiments marins \*pour un sol dont la teneur en matière organique est de 10% et en argile 25%.

Sed eau : sédiments d'eau douce

q : qualité i : impact

<sup>\*\*</sup> A, BaA, BkF, BaP, Chr, Phe, Flh, IP, Nap, Bper

# 3.4.1. Eléments traces métalliques

Les teneurs en élements traces métalliques dans des sediments de bassin ou rivière sont présentées au Tableau 3-3.

Le cadmium présente des teneurs inférieures aux valeurs guides ou définies dans les textes réglementaires. En comparant les sites, les teneurs sont plus élevées dans les sédiments d'ouvrages situés à l'exutoire de bassins versants de type industriel.

Les teneurs en chrome sont peu variables d'un site à l'autre et également inférieures aux données du Tableau 3-2 excepté vis-à-vis des critères de qualité des eaux douces et marines des recommandations canadiennes.

Les teneurs en cuivre, plomb et zinc sont relativement variables entre les sites et les valeurs guides ou réglementaires sont régulièrement atteintes.

Les teneurs en nickel sont comparables entre les sites et les valeurs de la réglementation ne sont pas dépassées.

Les métaux traces sont accumulés à la surface des sols des bassins de rétention et leur évolution avec la profondeur sont très faibles. Les teneurs les plus élevées sont retrouvées en surface (Nightingale 1974; Wigington *et al.* 1983; Jacopin *et al.* 1999). Mais il est difficile de faire des comparaisons entre les études étant donné la nature des bassins versants, les usages et les caractéristiques pluviométriques.

Au niveau de la répartition spatiale, les points les plus bas sont en général les plus pollués car les plus sollicités (Jacopin *et al.* 1999).

Des résultats ont mis en évidence la répartition des éléments traces en fonction de la distribution granulométrique. (Colandini 1997), (Lee *et al.* 1997) et (Zanders 2005) notent une accumulation des polluants au sein des éléments fins alors que (Durand 2003) et (Durin 2006) montrent une répartition homogène des polluants en fonction des différentes classes granulométriques. Ces différences peuvent là encore s'expliquer par la formation d'agrégats composés de fines particules comme le démontre le groupe de travail URBIS (El mufleh *et al.* 2013 – soumise).

Il a également été montré une affinité entre les ETM et la matière organique (Ellis *et al.* 1986 ; Guo 1997 ; Jacopin *et al.* 1999 ; Hoa 2006).

Cd, Zn, Pb sont principalement concentrés dans les acides fulviques et par conséquent *a priori* mobiles. Ni et Cr sont concentrés dans l'humine, fraction insoluble à tout solvant organique d'où leur faible mobilité. Cu est en grande partie dans les acides humiques et fulviques (Juste et al. 1995 ; Durand 2003).

Tableau 3-3. Teneurs en ETM dans les sédiments

Nom	Туре	Nature du bassin versant	МО	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni	référence
	(%) mg.kg <sup>-1</sup> MS									
Bourgailh	Enherbé	péri- urbain	16	0.19- 1.84*		15-118*	47-250*	45-630*		Jacopin et al. 1999
Cheviré*	Enherbé	Routier	15	1.8	88	271	419	1847	38	Ruban <i>et</i> <i>al.</i> 2005
Kingston	En eau	Urbain				20-80*	39-149*	112- 406*		Marsalek <i>et</i> <i>al.</i> 1997
Saint Joseph	En eau	Résidentiel	14	2.6	84	111	190	890	52	Ruban <i>et</i> <i>al.</i> 2005
Bassin K	En eau	Résidentiel et industriel	11- 20.2	2.7-5	33-72	120-280	90-210	510- 1300	19-32	Hoa 2006
Charbonnier	Sec étanche	industriel		5-5.6	57-88	188-230	286- 338.5	1148- 1836	25-42.8	INSA et SPACE 1996
Bassin Franklin Township	Sec étanche	Résidentiel	8.3*			17.2- 36.3*	62-113*	113- 193*		Guo 1997
Sédir	<0.02- 43.1	<3-3320	1-877	<1-5760	71- 13900	21-1406	FOREGS 2005			

<sup>\*</sup>en surface

# 3.4.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le Tableau 3-4 donne des teneurs en HAPs dans des sédiments de bassins de retenue. D'après les données bibliographiques, les teneurs sont variables entre les sites étudiés et certaines valeurs dépassent les recommandations canadiennes sur la qualité des sédiments marins et d'eau douce. Les teneurs en HAPs dans les sédiments de bassins de retenue-décantation des eaux pluviales indiquent des teneurs fortes par rapport aux boues traitées de stations d'épuration et parfois supérieures aux valeurs d'intervention de la norme hollandaise pour certains bassins (Wissous par exemple).

Tableau 3-4. Teneurs en HAPs dans différents types de sédiments (en mg.kg MS<sup>-1</sup>)

	Cheviré, enherbé BV routier¹	Wissous* BV urbain <sup>1</sup>	Citroën BV industriel <sup>2</sup>	Odense BV industriel	BR dans BV commerciaux	BR dans BV forte densité résidentielle	BR dans BV faible densité résidentielle	BR dans BV activités golf <sup>4</sup>	Boues traitées dans 21 STEPs <sup>5</sup>
Phe	0.313	5.006	1.112						
Α		5.720	<				•		
Flh	0.670	1.374	<						0.20
Pyr	1.223	11.51	<		-				
BaA	<	8.06	<				•		
Chr	<	16.24	<						
BbF	<	19.74	<		-				0.10
BkF	<	11.48	0.055						0.11
BaP	<	12.93	<		-				0.13
ΙP	<	8.9	0.413		-				
Bper	<	9.79	0.701						
∑16 HAPs				0.901- 1.599	10.42	0.347	1.923	0.421	

<sup>&</sup>lt; inférieur à LOD

# 3.4.3. Alkylphénols et PBDEs

Jusqu'à présent et à notre connaissance ces composés ont été rarement étudiés dans les sédiments de bassins de retenue-décantation. On peut citer toutefois l'expérimentation d'Adèle Bressy (2010) sur un parc inondable reprenant des eaux de toitures et d'allées piétonnes de petite surface (1.3 ha). Elle a échantillonné le dispositif en plusieurs points et plusieurs profondeurs. Les teneurs dans la zone la plus sollicitée sont données au tableau ci-dessous. Des données sont également disponibles dans les sédiments de rivière et en sortie de stations d'épuration. Les teneurs du bassin de retenue sont plutôt plus faibles si on les compare aux valeurs médianes observées dans les sédiments des rivières et à celles des boues de STEP. Ceci parait logique compte tenu de la pression polluante faible qui s'exerce sur ce jardin inondable (petite surface, eaux de toitures et chemins piétons). Il est possible que ce soit très différent pour un système centralisé de plus grande taille.

<sup>1 (</sup>Durand 2003) (\*Wissous: bassin enterré + bassin ouvert + décanteur lamellaire)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> (Petavy 2007)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> (Silkeborg municipality 2009)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Synthèse, valeur moyenne (Weinstein *et al.* 2010)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Synthèse, valeur moyenne (Choubert *et al.* 2011)

Tableau 3-5. Teneurs en alkylphénols, composés dérivés et Bisphénol A dans les sédiments (min-max [médiane]) (en mg.kg MS<sup>-1</sup>)

	4-NP	4-OP	NP1EO	NP2EO	NPEC1	ВРА
Sédiments de bassin de retenue de petite taille <sup>1</sup>	0.45-0.24*	0.050- <loq*< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td></loq*<>				
35 études de sédiments de rivière <sup>2</sup>	0.02-72 [0.62]	0.001-2.23 [0.1]		0.01-11.7 [0.66]		0.001-0.19 [0.04]
Boues traitées dans 21 STEPs <sup>3</sup>	9.9	3.6	8.9	6.5	18	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Bressy 2010(\*surface – profondeur)

Il a été montré que les sédiments dans le milieu aquatique constituent des puits d'alkylphénols et de Bisphénol A (Peng et al. 2007 repris par (Cladière 2012)).

Une contamination des sédiments de la Seine a également été mise en évidence. Le suivi de l'évolution temporelle a montré une diminution des teneurs en lien avec les restrictions d'usage de ces substances dans l'industrie (Ayrault *et al.* 2009). Récemment, des sédiments ont été collectés dans des pièges et présentent des teneurs en 4-NP et 4-OP inférieures aux limites de détection (Gasperi *et al.* 2009).

Les PBDEs ont également été étudiés dans les sédiments de rivière (Edder et~al.~2008; Ayrault et~al.~2009). Comme pour l'étude historique des alkylphénols, les teneurs en PBDEs dans les sédiments sont liées aux périodes d'utilisation industrielle (pic en 1989 avec  $\Sigma$ 8PBDE = 53  $\mu$ g.kg MS<sup>-1</sup>). Aujourd'hui, les teneurs sont stables mais élevées (entre 22 et 41  $\mu$ g.kg MS<sup>-1</sup>) (Ayrault et~al.~2009).

Comme pour les rejets urbains par temps de pluie, on constate que les teneurs les plus importantes concernent le B209.

Tableau 3-6. Exemples de teneurs en PBDE dans les sédiments de lacs (en μg.kg MS<sup>-1</sup>)

_	B28	B47	B99	B100	B153	B154	B183	B209
Sédiments du lac Léman <sup>1</sup>	<0.016- 0.152	0.117- 11.251	0.131- 20.513	<0.007- 1.269	<0.04- 0.846	<0.02- 0.423	<0.5	1.52- 90.7
Sédiments du lac Maggiore <sup>2</sup>	0.00057- 0.034	0.018- 0.89	0.016- 1.30	0.0035- 0.25	0.0032- 0.16	0.0022- 0.18	0.0068- 0.18	<0.010- 24.52

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> (Edder et al. 2008)

# 3.4.4. Pesticides

Quelques pesticides ont fait l'objet de suivi dans des bassins de retenue-décantation des eaux pluviales, dans des sédiments de rivière ou encore dans les boues traitées de stations d'épuration (Cf. Tableau 3-7). Peu d'entre eux ont été quantifiés.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Synthèse de (Cladière 2012)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> (Choubert *et al.* 2011)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> (Mariani et al. 2008)

Cependant, le diuron est régulièrement retrouvé dans les différents types de sédiments. Par exemple, il a été le seul pesticide quantifié (sur 171 analysés) dans les sédiments d'un bassin d'infiltration (200 µg.kg MS<sup>-1</sup> - Datry *et al.* 2003), dans les sédiments de la Seine (30 µg.kg MS<sup>-1</sup> - Gasperi *et al.* 2009) ou dans les boues traitées de stations d'épuration (10 µg.kg MS<sup>-1</sup> - Choubert *et al.* 2011).

La présence de diuron peut s'expliquer par l'utilisation importante de cet herbicide en zone urbaine et son degré de contamination élevé (Blanchoud *et al.* 2004).

Tableau 3-7. Teneurs en pesticides dans les sédiments (en μg.kg MS<sup>-1</sup>)

	α-Endosulfan	Dieldrine	Aldrine	Endrine	α-НСН	ү-НСН	DDE	DDD	DDT
Cheviré <sup>1</sup>	0.4	<ld< td=""><td>&lt;0.2</td><td>&lt;0.2</td><td>&lt;0.2</td><td>2.2</td><td>1.2</td><td>1.5</td><td>0.7</td></ld<>	<0.2	<0.2	<0.2	2.2	1.2	1.5	0.7
Saint Joseph <sup>1</sup>	1.1	<ld< td=""><td>&lt;0.2</td><td>2.9</td><td>&lt;0.2</td><td>2</td><td>9.8</td><td>10</td><td>2</td></ld<>	<0.2	2.9	<0.2	2	9.8	10	2
Wissous <sup>1</sup>	<ld< td=""><td>4.8</td><td>0.3</td><td>6.2</td><td>0.2</td><td>0.2</td><td>1.1</td><td>&lt;0.2</td><td>0.8</td></ld<>	4.8	0.3	6.2	0.2	0.2	1.1	<0.2	0.8

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>(Durand 2003)

# 3.5. Conclusions du chapitre

Au sein d'un ouvrage de retenue, la répartition spatiale des sédiments est liée à l'hydrodynamique et peut être très contrastée pour de grands bassins. Une certaine hétérogénéité est également observée pour les teneurs en matières sèches ou encore la taille des particules. Concernant les teneurs en micropolluants dans les sédiments d'ouvrages de retenue des eaux pluviales, les ETM sont bien documentés de même que les HAPs. Peu ou pas de résultats ont été avancés sur les alkylphénols et dérivés et les PBDEs. Les pesticides ont également été étudiés mais une variabilité inter-site liée à l'utilisation de ces produits a été notée. Globalement les sédiments sont assez organiques, contaminés en cuivre, plomb, zinc et en HAPs.

Des données manquent sur les micropolluants autres que les ETM et HAPs notamment pour les pesticides, Alkylphenols, Bisphénol A et PBDEs sur des bassins de retenue de grande taille.

# Chapitre 4 : Modélisation du fonctionnement d'un bassin de retenue

4.1.	Introduction	88
4.2.	Généralités .	88
<b>4.3.</b> I	Familles de modèles existants	89
4.3.1.	. Les modèles basés sur les capacités épuratoires globales du bassin	89
4.3.2.	. Les modèles cinétiques du premier ordre	89
4.3.3.	. Les modèles basés sur la décantation	90
4.3.4.	. Les modèles basés sur le cycle des polluants	91
4.4.	Conclusions du chapitre	92

# Chapitre 4 : Modélisation du fonctionnement d'un bassin de retenue

## 4.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre n'est pas de décrire de manière exhaustive l'ensemble des modèles de tous les processus disponibles dans la littérature sur ce type d'ouvrage mais de présenter succinctement les grandes familles qui pourront servir à modéliser l'efficacité ou éventuellement prédire les charges de sortie de ce type de dispositif.

## 4.2. Généralités

A l'échelle d'un bassin versant, la modélisation du comportement d'un bassin de retenue des eaux pluviales visà-vis de polluants peut s'inscrire dans un modèle intégré plus large incluant généralement deux modules : (i) accumulation-lessivage des polluants (production) et (ii) transport et transfert (devenir des polluants).

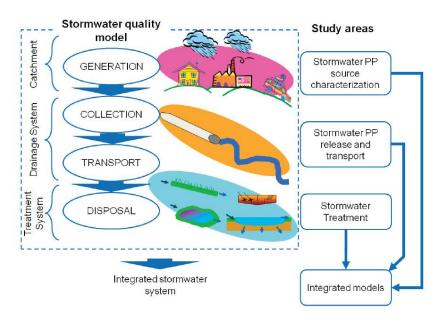


Figure 4-1. Schéma du modèle intégré de la qualité de l'eau à l'échelle d'un bassin versant (Vezzaro 2011).

Il existe des modèles fournissant une description qui peut être plus ou moins sophistiquée pour l'accumulationlessivage des polluants et pour le comportement hydraulique (Sartor *et al.* 1974 ; Ahyerre *et al.* 2005 ; Mourad 2005) ou bien encore des modèles développés plus spécifiquement pour les micropolluants (Dembélé 2011). Nous nous intéresserons pour notre part plutôt au deuxième type de modèle celui du transfert des flux polluants entre l'entrée (supposée connue) et la sortie d'un dispositif de rétention.

# 4.3. Familles de modèles existants

Plusieurs partis pris ont permis le développement de tels modèles. Vezzaro *et al.* (2010) identifie quatre familles de modèles existants caractérisant un ouvrage de traitement des eaux pluviales :

- (i) Les modèles basés sur les capacités épuratoires globales du bassin
- (ii) Les modèles cinétiques du premier ordre
- (iii) Les modèles basés sur la décantation
- (iv) Les modèles basés sur le cycle des polluants

## 4.3.1. Les modèles basés sur les capacités épuratoires globales du bassin

Ces modèles négligent la compréhension des processus conduisant à l'abattement des substances et les cinétiques qui s'y rattachent. Ils ne prennent donc pas en compte explicitement les mouvements d'eau au sein du bassin et les transformations bio-physico-chimiques des polluants.

Le traitement est modélisé en utilisant un facteur de réduction calculé à partir de bases de données ou de relations empiriques souvent fondées sur des études statistiques. Ce modèle est utilisé par exemple dans le logiciel SWMM développé par l'US-EPA, (Rossman 2004).

Compte tenu de la rareté des données concernant certains micropolluants, tous les polluants ne « bénéficient » pas de ces facteurs de réduction.

# 4.3.2. Les modèles cinétiques du premier ordre

Les modèles cinétiques du premier ordre mettent en jeu peu de paramètres décrivant l'ensemble du système.

Par exemple, le modèle k-C\* s'appuie sur une unique équation basée sur l'hypothèse que la distance dans le système de traitement est une fonction linéaire de la concentration en polluant (Kadlec 2000).

$$q.\frac{dC}{dx} = -k.(C - C^*)$$
 Eq. 4-1

Avec

C la concentration en polluant (mg.l $^{-1}$ )

 $C^*$  la concentration initiale (mg.l<sup>-1</sup>)

k la constante du taux de décroissance (m.an<sup>-1</sup>)

q la charge hydraulique (m.an<sup>-1</sup>)

Un module hydrodynamique peut permettre de prendre en compte le caractère turbulent des écoulements, le temps de séjour et s'appuie sur le concept de réservoirs équivalents (CSTR) introduit pas (Kadlec and Knight 1996) et repris par (Persson 2000).

A première vue, ce modèle est très simple et fournit des pollutogrammes mais il s'applique à des ouvrages plutôt rectilignes. Ce modèle a été testé sur des ouvrages de rétention en eau, des lagunes ou des noues végétalisées (e.g. Wong et al. 2006). Il est également utilisé dans le logiciel australien MUSIC (Ewater 2011).

#### 4.3.3. Les modèles basés sur la décantation

Les modèles basés sur la décantation prennent en compte uniquement l'adsorption des polluants sur les particules comme le modèle SLAMM (Pitt et Voorhees 2002) ou le modèle proposé par (Dechesne 2002) ou encore le modèle dit de « l'US-EPA » mis au point par (Fair et Geyer 1954) et repris par (US-EPA 1986) et (Adams et Papa 2000). On trouve également des modèles de transport solide qui tentent de décrire finement le mouvement de l'eau et des solides. Les modèles peuvent donc être simplifiés, empiriques ou mécanistes suivant le degré de raffinement de la modélisation de la décantation.

A titre d'exemples nous présentons quelques exemples de modèles de ce type qui ont été utilisés pour des bassins de retenue et discutons de leur intérêt et applicabilité.

<u>Le modèle utilisé par (Dechesne 2002)</u> est sans doute le plus simple. Dans ce dernier, l'abattement par décantation des métaux lourds et HAPs dans un ouvrage de retenue-décantation y est caractérisé par couplage du calcul de l'efficacité de décantation des MES et la prise en compte de fractions particulaires des différentes substances. Ainsi, l'efficacité de rétention d'un polluant X est-elle estimée par :

$$E_{dx} = \% X_{part}.E_d$$
 Eq. 4-2

Avec

 $E_{dx}$  l'efficacité de rétention du polluant X en entrée du système

 $\%\,X_{\it part}$ le pourcentage de polluant X sous forme particulaire

 $E_{\scriptscriptstyle d}$  l'efficacité de rétention des MES

Pour évaluer l'efficacité de rétention des MES, elle a testé deux modèles simplifiés de décantation celui de Hazen (en régime permanent uniforme) et le modèle dit de l'US-EPA appliqué aux MES et applicable en conditions dynamique. Elle montre que l'application à un bassin réel conduit sans surprise à exclure le modèle de Hazen trop simpliste et sur-estimant les efficacités.

Le modèle dit de l'US-EPA (Fair et Geyer 1954 ; US-EPA 1986 ; Adams 2000)

L'efficacité de décantation totale  $E_d$  en condition dynamique y est définie comme la somme des efficacités  $E_i$  par classe de particules :

$$E_d = \sum_i F_i . E_i = \sum_i F_i \left[ 1 - (1 + \frac{V_i}{n.Q/A})^{-n} \right]$$
 Eq. 4-3

Avec

 $F_i$  la fraction en masse de particules de classe i abattues dans des conditions dynamiques

 $V_i$  la vitesse de sédimentation d'une classe i de particule (m.s $^{ ext{-}1}$ )

Q le débit moyen traversant l'ouvrage (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

A la surface de décantation de l'ouvrage ( $m^2$ )

 $n\,$  le facteur de turbulence

Elle nécessite toutefois le calage du facteur de turbulence n et une estimation des fractions  $F_{i..}$  Pour faciliter l'application du modèle, l'US-EPA propose même des valeurs guides pour les vitesses de chute selon la fraction granulométrique. Ces valeurs ont été établies sur des tests en colonnes de sédimentation et à partir d'une cinquantaine d'échantillons d'eaux de ruissellement provenant d'évènements et de sites différents.

Cette formulation a été testée et montre que les efficacités en matière d'abattement de MES calculées sont cohérentes avec les mesures (e.g. Pettersson et Svensson 1998).

#### Les modèles mécanistes

Pour mieux appréhender l'hydrodynamique et le transport solide au sein des bassins et ainsi de mieux simuler la sédimentation mais aussi la remise en suspension, des modèles mécanistes peuvent être appliqués. Ces modèles issus de la mécanique des fluides (système d'équations de Navier Stokes) sont intégrés dans des outils de type CFD (Computational Fluid Dynamics) et nécessitent une description du fluide, des particules, de la géométrie des ouvrages, des conditions aux limites et initiales. Ils sont composés généralement de deux sousmodèles : (i) un modèle hydrodynamique déterminant les champs de vitesse et de pression de la phase liquide ou encore la viscosité turbulente et (ii) un modèle de transport solide utilisant comme paramètres d'entrée les valeurs du modèle hydrodynamique et les caractéristiques de l'effluent (Chocat et al 1997). Dans ce contexte, des codes de calcul 2D et 3D ont été expérimentés. Ils donnent les vitesses d'écoulement en tout point de l'ouvrage, le mouvement des particules et permettent de simuler la distribution spatiale des sédiments (e.g. Torres 2008, Yan 2013). Torres (2008) montre que les modèles 2D sont capables de reproduire de manière satisfaisante (c'est-à-dire compatible avec les incertitudes des données expérimentales) l'hydrodynamique (débits de sortie et hauteurs d'eau) au sein de l'ouvrage en régime non stationnaire pendant les événements pluvieux et de simuler qualitativement les zones préférentielles de dépôts. Cependant ils reproduisent assez mal les flux et pollutogrammes de sortie. Plus récemment, Yan (2013) a proposé une nouvelle formulation des conditions aux limites sur le fond dans le but de mieux représenter la remise en suspension et l'érosion dans des conditions transitoires (meilleure prise en compte de l'énergie cinétique turbulente et des contraintes de cisaillement au fond). Les modèles 3D ainsi développés permettent de reproduire les zones préférentielles de dépôt et les efficacités de décantation.

Ces modèles qui présentent l'avantage de modéliser les flux de solides de manière plus réaliste demandent toutefois des temps de calcul assez longs et n'intègrent pas encore les processus d'abattement bio-physico-chimiques.

## 4.3.4. Les modèles basés sur le cycle des polluants

Les modèles basés sur le cycle des polluants considèrent les différents processus bio-physico-chimiques ayant lieu au sein d'un ouvrage. Ces modèles sont plus complexes que les précédents et nécessitent une connaissance fine des polluants. Ils sont par exemple utilisés pour modéliser le comportement de systèmes lagunaires en utilisant différents sous-modèles liés au carbone, phosphore, azote, bactéries... appliqués aux compartiments eau et sédiment (Lee et al. 2002).

Le modèle STUMP (Stormwater Treatment Unit Model for Micropollutants) d'une certaine mesure fait partie de cette dernière famille. C'est un modèle conceptuel (formé d'une série de modèles conceptuels) basé sur les compartiments eau, sédiments et air. Il s'agit d'un modèle de traitement dynamique basé sur les propriétés inhérentes des micropolluants.

Différents paramètres d'entrée sont nécessaires afin de caractériser à la fois l'hydrodynamique du bassin (nombre de réservoirs équivalents, constante d'érosion, contrainte de cisaillement critique, vitesse de chute, ...) et le comportement des polluants au sein de l'ouvrage (masse molaire, taux de sorption, constante de biodégradation, temps de demi-vie...).

Chaque processus est décrit par des cinétiques du 1<sup>er</sup> ordre. Il permet in fine d'obtenir une simulation des échanges entre les compartiments air/eau/sédiments et, ce qui intéresse plus dans ce travail, les pollutogrammes et les flux de polluants sortants des ouvrages. Il sera plus largement détaillé dans la partie III, chapitre 13.

Si ce type de modèle a été utilisé notamment dans le projet européen ScorePP (Vezzaro *et al* 2009), il y a un réel manque de données expérimentales permettant de le caler et de le vérifier.

# 4.4. Conclusions du chapitre

Il existe plusieurs familles de modèles permettant de simuler le fonctionnement d'un bassin de retenue et pouvant être utilisés pour l'évaluation de l'efficacité de traitement. Les plus simples sont basés sur des statistiques d'abattement.

Les autres sont adaptés soit (i) à des polluants particulaires et intègrent principalement les phénomènes de décantation voire de remise en suspension ou (ii) traitent de processus plus complexes bio-physico-chimiques définis par des cinétiques particulières.

Cependant toutes les modélisations nécessitent des données permettant de les caler et/ou de les vérifier et c'est principalement ce qui manque pour une large gamme de micropolluants.

# Conclusions de la partie I et objectifs du travail

Cette première partie a permis d'établir le contexte bibliographique dans lequel s'inscrit ce travail de thèse.

Les bassins de retenue des eaux pluviales qu'ils soient secs, enherbés, enterrés ou autres sont aujourd'hui largement répandus à une échelle locale, nationale et internationale. Ils continuent même de se développer, notamment en France, pour des raisons tant hydrauliques qu'environnementales sans que l'on en maîtrise toujours les effets sur différentes familles de polluants.

Certains polluants ont déjà fait l'objet d'études comme les MES, les ETM et les HAPs que ce soit au niveau de l'identification des sources à l'échelle du bassin versant, des sollicitations des ouvrages, de leur présence dans les sédiments accumulés, à l'aval ou dans les milieux récepteurs. Des données quantitatives en termes de concentrations dans les RUTP et teneurs dans les sédiments accumulés existent donc même si l'enrichissement des bases de données sur ce point ne peut être que souhaité.

On constate également en faisant la revue de la littérature que :

- certains micropolluants (Alkylphénols et dérivés, PBDEs, pesticides) n'ont encore jamais fait l'objet d'étude approfondie dans les bassins de retenue, en termes de caractérisation des sollicitations ou du comportement au sein des ouvrages;
- que les phénomènes d'abattement ou relargage de ces substances sont plus complexes et intègrent des processus plus larges que la décantation qui constitue le sujet d'étude majeur dans ce domaine ;
- les conditions d'acquisition des données permettant d'évaluer les efficacités ne sont pas toujours comparables et que peu d'entre elles font apparaître des calculs d'incertitudes permettant de savoir si une efficacité est avérée ou non.
- les modèles existants pouvant servir de support à l'estimation ou la prévision des efficacités ou des niveaux de rejets polluants ne sont pas ou peu vérifiés faute de données disponibles.

L'objectif général de cette recherche sera donc, à partir de suivis *in situ*, d'améliorer les connaissances relatives au comportement des bassins de retenue vis-à-vis de leur aptitude à piéger les solides, les polluants et notamment des substances dangereuses susceptibles d'être détectées dans les eaux alimentant ces dispositifs.

La priorité a été donnée, dans un souci d'approche systémique, à l'acquisition de données d'aussi « bonne qualité que possible ». Nous avons donc orienté le travail sur :

- (i) les méthodes d'acquisition (méthode d'estimation de l'efficacité et des niveaux de contamination des rejets, méthodes de prélèvement et d'estimation des incertitudes),
- (ii) l'observation des concentrations et flux pour une large gamme de polluants ; polluants choisis pour avoir été retrouvés dans les eaux pluviales ou qui constituent un enjeu en termes de santé ou qui sont émergents,
- (iii) L'examen de pistes possibles pour modéliser les flux de rejets polluants et/ou les efficacités d'abattement.

Comme la recherche ne dispose pas (malheureusement !) de moyens infinis, des choix ont dû être faits pour avancer sur la problématique. Il a été fait notamment le choix de ne s'intéresser qu'à un seul site (assez représentatif cependant des dispositifs de ce type), de ne pas explorer les phénomènes et processus de manière fine avant d'identifier des tendances et de faire un choix non exhaustif des polluants.

Ce travail constitue donc une première approche globale qui vise à identifier des propriétés émergentes d'un bassin de retenue vis-à-vis de la problématique permettant d'inférer des tendances à vérifier sur d'autres sites, utiles aux gestionnaires de ces systèmes et constituant des pistes d'exploration pour des recherches plus ciblées en matière de processus.

# Partie II: Matériels et Méthodes

# Introduction

Le premier objectif de ce travail est de se doter de données permettant d'évaluer les performances de piégeage d'un bassin de retenue des eaux pluviales en milieu urbain en termes de polluants, à partir de mesures *in-situ* sur un site donné.

Pour y arriver, plusieurs grandeurs doivent être suivies et les choix suivants ont été faits.

Nous avons choisi d'évaluer la performance par :

- La mesure d'efficacités évènementielles de traitement comme défini au Chapitre 2 pour différents évènements. Celles-ci nécessitent l'acquisition des concentrations moyennes évènementielles en entrée et sortie du système et plus particulièrement : (i) la délimitation des évènements pluvieux en entrée et en sortie, (ii) le suivi des débits entrants et sortants au cours du temps pour former correctement un échantillon représentatif du volume écoulé, (iii) l'analyse dans de bonnes conditions des différents micropolluants ;
- l'estimation des concentrations et masses rejetées à l'échelle d'un évènement qui font intervenir les mêmes grandeurs que précédemment (concentrations moyennes évènementielles et volumes de sortie);
- l'estimation du contenu en micropolluants des sédiments accumulés dans le bassin et qui demande de définir des stratégies d'échantillonnage représentatives de l'ensemble du bassin ou de zones critiques ainsi que des modes de prélèvement et d'analyse;
- l'évaluation d'un ordre de grandeur qualitatif entre les flux entrants, sortants et restants dans le bassin au cours d'une pluie.

D'autres grandeurs seront utiles pour le contrôle, l'explication possible et la modélisation des performances (comme la pluviométrie, les paramètres de contrôle des effluents (température, pH, conductivité électrique, charge en MES, en matière organique, vitesse de chute des particules...) ou bien pour les sédiments (masse volumique, granulométrie, charge organique, ...). On complètera également les connaissances qui seront acquises en rapportant par exemple la part des apports atmosphériques dans les apports au bassin étudié.

Cela permettra en outre de qualifier les campagnes de mesures pour rendre compte des conditions d'acquisition particulières ou courantes.

Cette partie sera organisée autour de la présentation des conditions expérimentales (le site et son instrumentation au chapitre 5, les méthodes mises en œuvre afin d'acquérir les différentes grandeurs c'est à dire les stratégies d'échantillonnage au chapitre 6, les méthodes analytiques au chapitre 7. Les méthodes d'interprétation des données obtenues (concentrations, masses et efficacité) seront données chapitre 8 ainsi que l'évaluation des différentes sources et méthodes de calcul des incertitudes.

# Chapitre 5 : Présentation du site d'étude

5.1.	Context	e et choix du site d'étude	98
5.2.	Descript	ion du site	99
5.3.	Instrume	entation	101
5.3	.1. Gra	ndeurs liées aux flux d'eau	101
	5.3.1.1.	Mesure du débit	101
	5.3.1.2.	Mesures pluviométriques	102
	5.3.1.3.	Hauteur d'eau dans le bassin de retenue-décantation	102
5.3	.2. Gra	ndeurs relatives a la qualité des eaux	102
	5.3.2.1.	Qualité des RUTP (en entrée et sortie du bassin de retenue)	102
	5.3.2.2.	Systèmes de prélèvement	103

# Chapitre 5 : Présentation du site d'étude

# 5.1. Contexte et choix du site d'étude

L'ensemble des expérimentations a été mené dans le cadre de l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU).

Structure fédérative regroupant plus de 85 chercheurs répartis en 12 équipes de 9 établissements lyonnais, l'action de recherche de l'OTHU s'appuie sur un ensemble de dispositifs de mesures installés sur le système d'assainissement de la Communauté Urbaine de Lyon (Barraud et Bacot 2013).

Sur un plan scientifique l'OTHU vise à :

- l'amélioration des connaissances sur la pluviométrie et la climatologie à l'échelle de l'agglomération, et sur les facteurs de risques associés aux inondations et aux pollutions ;
- une meilleure connaissance des processus de production et de transfert de l'eau et des polluants en temps sec et en temps de pluie ;
- l'évaluation des transformations physiques, chimiques et biologiques des rejets au sein des systèmes d'assainissement (réseau et ouvrages associés notamment déversoirs d'orage et systèmes de rétention/infiltration) et après rejet dans les milieux naturels ;
- le développement et la validation de modèles prévisionnels d'évaluation des rejets et de leurs impacts sur les différents milieux.

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre des deux derniers objectifs.

Nous avons opté plus particulièrement pour le site situé sur la commune de Chassieu, dans l'Est Lyonnais. Il comprend un bassin de retenue-décantation implanté à l'amont immédiat d'un bassin d'infiltration, ces deux ouvrages constituant le site nommé Django Reinhardt.

Cette configuration (bassin de retenue-décantation/infiltration) est commune aux grands ouvrages de collecte des eaux pluviales du Grand Lyon (220 ouvrages en 2013). Le compartiment de rétention est très couramment utilisé en France, y compris seul comme ouvrage de stockage sur ou à l'exutoire d'un réseau de conduites.

Dans le cadre de l'OTHU, le site de Chassieu - Django Reinhardt constitue l'un des quatre sites finement instrumentés et destinés à :

- l'étude et à la modélisation des flux d'eau et de polluants produits par un bassin versant urbain à dominante industrielle drainé par un réseau séparatif pluvial ;
- la compréhension et à la modélisation du fonctionnement d'un bassin de retenue-décantation et d'un bassin d'infiltration situé au droit d'une nappe profonde ;
- l'analyse de l'impact des flux infiltrés sur la qualité de la nappe (Barraud et Bacot 2013).

# 5.2. Description du site

Le bassin de retenue-décantation est localisé à l'exutoire d'un bassin versant de type industriel d'une surface totale de 185 hectares et drainé par un réseau séparatif pluvial. Le taux d'imperméabilisation du bassin versant a été estimé à 75% avec un coefficient d'apport d'environ 0.4 soit une surface active de l'ordre de 74 hectares. Les activités du bassin versant concernent surtout l'industrie légère avec notamment des activités logistiques, traitement des déchets papier et carton ou encore fabrique d'enrobés routiers. Etant donné le renouvellement très régulier des entreprises sur le site, il n'est pas possible de proposer un recensement exhaustif et fiable sur la période d'étude. En plus de l'activité industrielle, des espaces verts aménagés, des zones agricoles et naturelles représentent respectivement 20 %, 4% et 4% de la surface totale (Becouze-Lareure 2010). Enfin la zone est maillée de rues et routes typiques d'un milieu urbain. D'après les comptages du Grand Lyon, la circulation moyenne est d'environ de 10 000 véhicules / jour (avec en moyenne approximativement 1700 poids lourds) si l'on inclut la voie rapide qui borde le bassin versant. De même on peut noter la présence d'espaces agricoles autour du bassin versant.

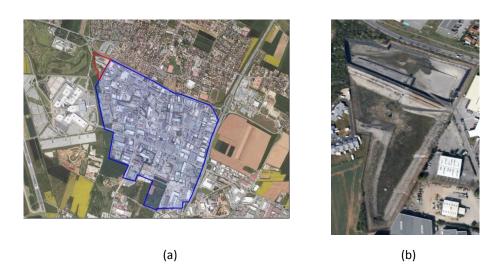


Figure 5-1. Photographies aériennes (a) du bassin versant; (b) du site Django Reinhardt (Google Earth)

Des eaux de refroidissement ou de lavage « propres » issues d'activités du bassin versant peuvent rejoindre le bassin de retenue par le réseau séparatif pluvial suite à des conventions de rejets signées avec le Grand Lyon. Ces rejets constituent les rejets urbains dits « de temps sec » (RUTS) par opposition aux rejets urbains de temps de pluie (RUTP), ce qui assure un flux continu d'eau à l'entrée du bassin de retenue-décantation.

Le bassin présente une entrée principale ainsi qu'une entrée secondaire, condamnée par un batardeau et seulement utilisée lors d'opérations sur le bassin (curage par exemple). Une cunette dite « de temps sec » permet la circulation des faibles débits jusqu'à la sortie de l'ouvrage. Deux fosses de décantation sont également localisées dans le bassin.

Le bassin de retenue-décantation a été construit en 1975 et a régulièrement subi des modifications avec notamment la construction d'un muret muni de trois orifices en 2004 et destiné à améliorer la décantation.

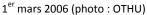
Il est constitué d'un radier bitumineux étanche et les talus sont recouverts d'une géomembrane plastique.

Le volume de stockage est de 32 200 m³ avec une surface au sol de 11 300 m² dont 8000 m² en amont du muret. Le débit de sortie est régulé « théoriquement » à 350 l.s⁻¹ par un système de contrôle (Hydroslide®).



Figure 5-2. Photo descriptive du bassin de retenue-décantation (Google Earth)







29 novembre 2010 (photo : C. Sébastian)



8 octobre 2012 (photo: C. Sébastian)

Figure 5-3. Croissance de la végétation dans le bassin de retenue-décantation

Avant de commencer nos suivis, le dernier curage du bassin avait eu lieu en 2006. Lors de la période d'étude (2010-2012), des sédiments étaient présents au fond du bassin et l'épaisseur de la couche a progressivement augmenté tout au long de l'étude. La végétation a également poussé sur le substrat ainsi formé.

#### 5.3. Instrumentation

#### 5.3.1. Grandeurs liées aux flux d'eau

Ce paragraphe présente les grandeurs liées aux flux d'eau qui sont mesurées. Elles sont nécessaires par la suite pour évaluer (i) les volumes écoulés de RUTP en entrée et en sortie du bassin (ii) les caractéristiques pluviométriques des évènements étudiés ou encore (iii) les volumes de remplissage du bassin.

#### 5.3.1.1. Mesure du débit

L'évaluation des masses de polluants en entrée et en sortie nécessite la connaissance des volumes écoulés. Ceux-ci sont obtenus à partir des mesures directes de débit.

La mesure du débit est réalisée en continu en entrée et en sortie du bassin (une mesure moyenne toutes les 2 minutes) par l'intermédiaire de capteurs de hauteur d'eau et de vitesse. Ces capteurs sont doublés en entrée afin de renforcer la fiabilité des mesures. Différentes technologies sont utilisées.

Les tableaux ci-après présentent les capteurs utilisés durant la période 2010-2012 ainsi que les incertitudes liées aux conditions locales de mesures (  $u_{site}$ ) et à l'étalonnage du capteur par temps de pluie et temps sec  $u_{capteur_{TP}}$  et  $u_{capteur_{TS}}$ .

Tableau 5-1. Caractéristiques des capteurs de hauteur d'eau et vitesse

	Grandeur	Capteur	Principe	$u_{site}$	$u_{capteur_{TP}}$	$u_{capteur_{TS}}$
'-	Hauteur	NIVUS (OCM Pro)	Piézométrie	7.5 mm	-	-
Φ	Hauteur	Siemens/Flodar	Ultrasons	7.5 mm	-	-
Entrée	Vitesse	NIVUS (OCM Pro)	Effet Doppler	0.1 m.s <sup>-1</sup>	-	-
ш	Vitesse	Platon (Flo Pro)	Effet Doppler	0.1 m.s <sup>-1</sup>	-	-
	Vitesse	Flodar	Radar	0.1 m.s-1	-	-
ţ.	Hauteur	Diaton (Flo Dro)	Ultrasons	7.5 mm	0.5 mm	0.5 mm
Sortie	Vitesse	Platon (Flo Pro)	Doppler	0.1 m.s <sup>-1</sup>	-	-

(adapté de Dorval 2011 et Métadier 2011)

Parmi ces capteurs, la sonde piézométrique de hauteur et la sonde effet Doppler pour la vitesse, de marque NIVUS (OCM Pro) ont été particulièrement utilisées en entrée. Les autres capteurs sont utilisés en « secours » si un défaut est constaté sur les principaux.

En sortie, un capteur unique de débit (Flo Pro) permet d'avoir simultanément les hauteurs d'eau et vitesses.

La méthode de calcul du débit à partir des données vitesse et hauteur d'eau et incertitudes est présentée au Chapitre 8.

## 5.3.1.2. Mesures pluviométriques

Les données pluviométriques sont acquises à partir d'un pluviographe à pesée (OTT) situé sur le site d'étude au pas de temps d'une minute par temps de pluie. L'incertitude du capteur  $u_{capteur}$  est de 0.05 mm par temps de pluie.

## 5.3.1.3. Hauteur d'eau dans le bassin de retenue-décantation

Trois capteurs piézorésistifs mesurant la hauteur d'eau (de marque NIVUS) sont présents dans la cunette de temps sec du bassin. L'incertitude (site et capteur) est de 7.5 mm.

Le positionnement des capteurs est présenté sur le schéma ci-après.

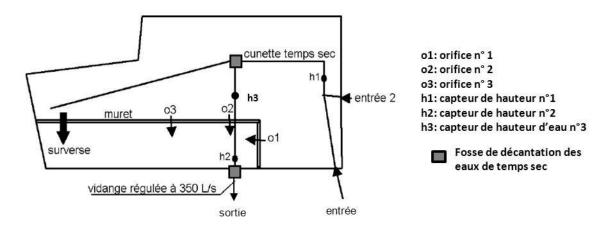


Figure 5-4. Capteurs de hauteur dans le bassin (Adapté de (Torrès 2008))

#### 5.3.2. Grandeurs relatives a la qualité des eaux

#### 5.3.2.1. Qualité des RUTP (en entrée et sortie du bassin de retenue)

Les eaux en entrée et sortie du bassin sont déviées vers un bac dans un bungalow regroupant des capteurs de mesures, les systèmes de prélèvements et d'acquisition.

Une pompe péristaltique permet d'acheminer l'eau depuis le réseau vers un canal de mesures où sont positionnés différentes capteurs de turbidité, température, conductivité et pH.

Le tableau ci-après regroupe les caractéristiques et les incertitudes liées aux capteurs (Cf Tableau 5-2). Les données sont acquises au pas de temps de 2 min.

Les bungalows de mesures en entrée et sortie présentent la même configuration comme indiqué à la Figure 5-5.

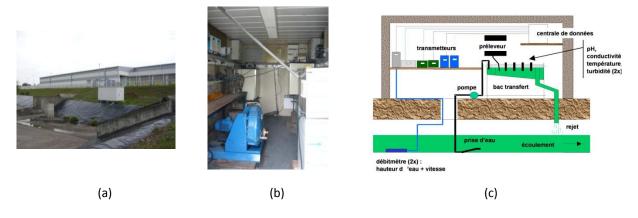


Figure 5-5. (a) Vue extérieure du bungalow ; (b) Intérieur ; (c) schéma général

	Grandeur	Capteur	Principe	$u_{site}$	$u_{capteur_{TP}}$	$u_{capteur_{TS}}$
Entrée	Conductivité	Yokogawa	Induction	5 μS.cm <sup>-1</sup>	1%	1%
	рН	Yokogawa	-	0.1	0.01 %	0.01%
	Température	Yokogawa	-	0.1 °C	0.1%	0.1%
	Turbidimètre	Endress Hauser	Néphélométrie	20 NTU	10%	-
	Turbidimètre	Hach Lange	Néphélométrie	20 NTU	10%	-
Sortie	Conductivité	Yokogawa	Induction	5 μS.cm <sup>-1</sup>	1%	1%
	рН	Yokogawa	-	0.1	0.01 %	0.01%
	Température	Yokogawa	-	0.1 °C	0.1%	0.1%
	Turbidimètre	Endress Hauser	Néphélométrie	20 NTU	10%	10%

Tableau 5-2. Caractéristiques des capteurs qualitatifs

## 5.3.2.2. Systèmes de prélèvement

## > Rejets urbains de temps de pluie

Deux préleveurs automatiques réfrigérés à 4°C sont installés dans chaque bungalow afin de collecter des eaux et de réaliser des analyses physico-chimiques sur les échantillons. Même si le principe de prélèvement reste le même, les deux préleveurs sont utilisés avec des objectifs différents (Cf. figure ci-après).

Le préleveur muni de flacons en polyéthylène est utilisé pour les analyses des paramètres physico-chimiques tels que matières en suspension (MES), volatiles (MVS), vitesse de chute ou encore les métaux ainsi que des pesticides spécifiques (glyphosate, glyphosate ammonium, AMPA).

Le préleveur muni de flacons en verre est utilisé pour l'étude de composés organiques exclusivement.

Le choix d'un préleveur muni de flacons en polyéthylène pour la collecte d'échantillons destinés à l'analyse du glyphosate, glyphosate ammonium ou AMPA est justifié par le fait que l'analyse de ces composés nécessite un nettoyage particulier des flacons s'ils sont en verre (silanisation). Une alternative à ce nettoyage a donc été d'analyser les échantillons à partir de prélèvement par flacons en polyéthylène. L'étude de la contamination par le système de prélèvement est présentée au Chapitre 7.

Les procédures de programmation des préleveurs sont disponibles en annexe 2.

Préleveur		Flacons de prélèvement	Tuyau d'aspiration	Pompe	Fonction
Hach Lange Sigma 900		Polyéthylène 24 x 0.9 L	Polyéthylène	Péristaltique	MES/MVS/DCO Vitesse de chute Analyse métaux, Analyse glyphosate, glyphosate ammonium, AMPA
Hach Lange BÜHLER 4011	TO A	Verre 24 x 0.9 L	Téflon®	A vide	MES/COD/COP Analyse des composés organiques (hors glyphosate, glyphosate ammonium, AMPA)

# > Retombées atmosphériques totales

Deux systèmes de collecte des retombées atmosphériques sont installés sur le site Django Reinhardt. Le premier est un système constitué de deux bacs en polyéthylène téflonnés (BPT) de dimensions (800 x 600 x 220 mm). Le système complet est décrit dans (Becouze-Lareure 2010) et (Dembélé 2010) et des volets roulants peuvent être actionnés automatiquement afin de collecter distinctement retombées sèches et retombées humides. Dans le cadre de ce travail, les deux bacs sont ouverts en permanence afin de collecter un volume maximum d'eaux pluviales.

Le deuxième système est un cône en inox (CI) de 1 m². Il a été construit à l'identique du système de collecte mis en place sur un site instrumenté par l'Observatoire des Polluants Urbains à Paris (OPUR) (Bressy 2010).





Figure 5-6. Systèmes de collecte des retombées atmosphériques totales

# **Chapitre 6 : Stratégies d'échantillonnage**

6.1. E	Echantillonnage des rejets urbains par temps de pluie	106
6.1.1.	Prélèvement des RUTP	106
6.1.2.	Conditionnement et envoi des échantillons	107
6.2. I	Echantillonnage de sédiments	108
6.2.1. Choix des points d'échantillonnage		108
6.2.2. Prélèvement		109
6.2.3. Conditionnement		109
6.2.4. Sédiments décantés lors d'un évènement pluvieux		110
6.3. I	Echantillonnage des retombées atmosphériques	110
6.3.1.	Prélèvement	110
6.3.2. Conditionnement		111

# **Chapitre 6 : Stratégies d'échantillonnage**

# 6.1. Echantillonnage des rejets urbains par temps de pluie

#### 6.1.1. Prélèvement des RUTP

L'échantillonnage des RUTP consiste à prélever un échantillon d'eau représentatif de l'évènement pluvieux en entrée et en sortie afin de réaliser des analyses physico-chimiques.

Une stratégie d'échantillonnage pour les prélèvements des RUTP à l'exutoire d'un bassin versant a été élaborée de façon collégiale dans le cadre du projet ANR INOGEV. Cette stratégie est commune aux trois sites expérimentaux (Nantes, Paris et Lyon) du projet et intègre la problématique liée aux importants volumes nécessaires pour analyser l'ensemble des polluants étudiés sur un même évènement (Sébastian *et al.* 2011).

Nous avons choisi d'appliquer cette procédure pour tous les prélèvements réalisés sur site, en entrée comme en sortie.

Le déclenchement des campagnes est réalisé suite à la consultation des prévisions météorologiques. Les préleveurs automatiques réfrigérés sont alors programmés afin de déclencher le prélèvement à un horaire précis. Un prélèvement directement proportionnel au temps est programmé en fonction de la durée et de la quantité de précipitations annoncées.

Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des programmes possibles :

75

Fréquence de Nombre de Volume par flacon **Durée totale** prélèvement prélèvements par flacon (ml) (h) (min) (-) 90 6 10 24 7 90 10 28 90 8 10 32 10 36 90 9 90 10 10 40 10 90 15 60 15 60 6 36

Tableau 6-1. Programmation des préleveurs automatiques

Une fois le prélèvement terminé, le contenu des flacons est alors utilisé afin de reconstituer un échantillon moyen proportionnel au volume écoulé. Pour cela, les mesures de débit en continu sont utilisées.

10

La délimitation des évènements pluvieux est réalisée à partir de courbes d'évolution du débit et de la conductivité électrique. En effet, le bassin versant étudié étant de type industriel, les eaux de « temps sec » sont caractérisées par une conductivité élevée. Lors du ruissellement par temps de pluie, le débit augmente alors que la conductivité chute brutalement.

La méthode de reconstitution de l'échantillon moyen est décrite dans (Dembélé 2010). Elle permet le calcul du volume total  $V_t$  à partir des contributions volumiques par flacon  $C_{V_t}$  entre les flacons n et m:

12

48

$$V_{t} = \sum_{i=n}^{m} C_{v_{i}} = \sum_{i=n}^{m} (N_{p}.V_{p}).\frac{V_{i}}{\max(V_{i})}$$
 Eq.6-1

Avec

 $C_{v}$  contribution volumique du flacon i à l'échantillon moyen événementiel (en I)

 $N_n$  nombre de prélèvements par flacon

 $V_{\scriptscriptstyle p}$  volume par prélèvement (en l)

 $V_i$  volume écoulé pendant le remplissage du flacon i (en m<sup>3</sup>)

En sortie du bassin, les eaux sont prélevées par la même méthode avec une durée de prélèvement plus importante étant donné le temps de séjour dans le bassin et le débit régulé en sortie.

L'étude de la couverture des volumes écoulés par les volumes réellement prélevés est présentée au chapitre 10.

# 6.1.2. Conditionnement et envoi des échantillons

Une fois les échantillons moyens réalisés, les volumes sont répartis dans les flacons destinés à l'analyse physico-chimique avant d'être conditionnés à 4°C pour envoi et analyse.

Un délai de 48h a été imposé entre la fin de l'évènement pluvieux en entrée et la réception des échantillons par le laboratoire d'analyses afin de minimiser la dégradation des composés à analyser (adsorption sur les parois des flacons par exemple).

Ce délai a nécessité un prélèvement du dimanche au jeudi inclus (voire mercredi pour certains échantillons nécessitant un prétraitement en laboratoire).

Lors de l'envoi, les échantillons sont placés dans des glacières hermétiques, munies de blocs de glace afin de garantir une température constante. Les échantillons sont alors réceptionnés par le laboratoire d'analyse au maximum 18h plus tard.

Tableau 6-2. Conditionnement des échantillons de RUTP

Paramètres	Flacons	Volume (I)	Laboratoire
MES/MVS/CO/DCO	Verre blanc	1	LEESU/LGCIE*
Vitesses de chute	Plastique	5	LGCIE
Granulométrie	Plastique	1	LGCIE
ETM	Plastique	0.5-1	IFFSTAR/SCA
HAPs	Verre ambré	1-2	SCA
Pesticides	Verre ambré	1-2	LMSPC/SCA
Gly/AMPA/GIA	Plastique	1-2	LMSPC
APs/APEOs/BPA/PBDEs	Verre ambré	2.5-3	LEESU/SCA**

<sup>\*:</sup> uniquement MES

On trouvera à l'annexe 3 les procédures mises au point collectivement dans les trois observatoires et auxquelles nous avons participé, et qui ont été appliquées dans ce travail comprenant :

- Le déclenchement des campagnes;
- Le prélèvement et le conditionnement;
- L'envoi des échantillons;
- La réception des échantillons.

<sup>\*\*:</sup> uniquement APs

# 6.2. Echantillonnage de sédiments

# 6.2.1. Choix des points d'échantillonnage

L'échantillonnage de sédiments dans le bassin de retenue a pour but de caractériser physiquement et chimiquement des points précis dans l'ouvrage et non pas de décrire finement une répartition spatiale des polluants.

Différents prélèvements ont été réalisés sur des points choisis parmi quinze zones préalablement identifiées (cf Figure 6-1). Ces quinze points présentent des épaisseurs de sédiments variables (cf Figure 6-2) et sont situés dans des zones d'accumulation étudiées précédemment par (Torres 2008 ; Yan 2013) (cf Figure 6-3).

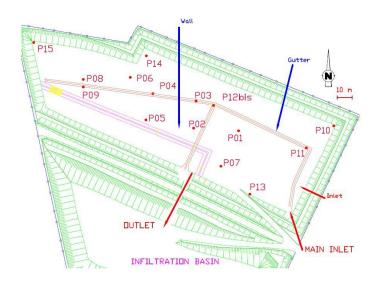


Figure 6-1. Localisation des points étudiés

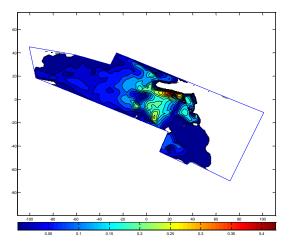




Figure 6-3. Zones de recirculation simulées (Yan 2013)

Figure 6-2. Distribution observée des couches de sédiments, en mètre (Yan 2013).

L'épaisseur de sédiments la plus importante (à l'extérieur de la cunette de temps sec) a été identifiée au point P02 (supérieur à 30 cm). D'autres points remarquables peuvent être mentionnés : les points P03, P04, P11 sont

situés dans la cunette, le point P12bis est localisé dans la fosse à hydrocarbures et le point P15 à proximité immédiate de la géomembrane plastique.

#### 6.2.2. Prélèvement

La stratégie de prélèvement ponctuel des sédiments accumulés dans le bassin est un réel enjeu quant à l'analyse chimique et l'interprétation des teneurs en différents points du bassin. Le prélèvement est réalisé sur des surfaces de 50 cm x 50 cm sur toute la profondeur afin de constituer un échantillon moyen. Une pelle en acier inoxydable ainsi que des contenants adaptés sont utilisés.



Figure 6-4. Prélèvement de sédiments accumulés

La méthode de prélèvement ponctuel moyen a été comparée à la méthode du quartage, plutôt utilisée pour des grands volumes d'échantillons.

La granulométrie, densité des particules, le taux de matières sèches et volatiles ont été mesurés. Les résultats diffèrent peu entre les deux techniques (voir annexe 4).

### 6.2.3. Conditionnement

Les sédiments prélevés sont conditionnés dans des flacons en verre ambré de 60 ml ou dans des sacs plastiques hermétiques en fonction des analyses prévues. Ils sont placés à 4°C avant envoi sous 24h.

Tableau 6-3. Conditionnement des échantillons de sédiments

Paramètres	Flacons	Volume (I)	Laboratoire
MS/MV	Plastique	1	LGCIE
Granulométrie	Plastique	1	LGCIE
ETM	Plastique	1	IFFSTAR/SCA
HAPs	Verre ambré	0.06	SCA
Pesticides	Verre ambré	0.06	LMSPC/SCA
Glyphosate/AMPA/glA	Plastique	0.06	LMSPC
APs/PBDEs	Verre ambré	0.06	LEESU/SCA*

<sup>\*</sup>Uniquement APs

# 6.2.4. Sédiments décantés lors d'un évènement pluvieux

Les solides décantés dans le bassin de retenue-décantation à l'échelle d'un évènement pluvieux ont également été échantillonnés en parallèle des eaux en entrée et sortie de manière à comparer les teneurs en micropolluants en entrée, en sortie et au sein du bassin. Pour ce faire, des pièges à sédiments ont été utilisés.

Ils sont constitués de bacs munis d'une structure en nid d'abeille afin de piéger les matières solides circulant dans le bassin. Ce principe de piégeage a déjà été utilisé par (Torrès 2008). Les systèmes ont été recouverts de téflon afin d'analyser les micropolluants et d'éviter les phénomènes d'adsorption sur les parois.



Figure 6-5. Piège à sédiments

A la suite de la vidange du bassin, les effluents (eau + boue) sont homogénéisés et collectés dans les mêmes types de flaconnage que pour les RUTP avant analyse en laboratoire. Les polluants analysés sont récapitulés dans le tableau ci-après (Tableau 6-4).

Tableau 6-4. Conditionnement des échantillons de sédiments piégés

Paramètres	Flacons	Volume (I)	Laboratoire
MES	Plastique	1	LGCIE
ETM (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn)	Plastique	1	SCA
HAPs/pesticides/4-OP/4-NP	Verre ambré	2	SCA

# 6.3. Echantillonnage des retombées atmosphériques

#### 6.3.1. Prélèvement

Dans le cadre du projet INOGEV, il a été choisi de suivre les retombées atmosphériques totales (RAT) en parallèle des rejets urbains afin d'estimer les contributions atmosphériques aux RUTP.

Les retombées atmosphériques ont été collectées par les deux systèmes de collecte présentés précédemment (voir 5.3.2.2).

En prévision d'un évènement pluvieux, des bidons de collecte sont placés au niveau des collecteurs. Il s'agit de bidons en plastique de 10 l et en verre de 25 l en fonction du type d'analyses envisagées.

Cette étape est réalisée conjointement à la programmation des préleveurs automatiques pour les RUTP.

Entre deux évènements pluvieux, les bacs ne sont pas nettoyés spécifiquement. Ainsi, les retombées humides et sèches précédant l'évènement sont collectées.





Figure 6-6. Mise en place des bidons de collecte

## 6.3.2. Conditionnement

A la fin d'un épisode pluvieux, les volumes collectés sont répartis dans les flacons d'envoi destinés à l'analyse. Etant donné la faible quantité de particules contenues dans les retombées totales (sèches et humides), les volumes nécessaires sont importants.

Tableau 6-5. Conditionnement des échantillons de retombées atmosphériques

Paramètres	Système de collecte	Flacons de collecte et envoi	Volume (I)	Laboratoire
Turbidité/conductivité/pH	BPT	Plastique	0.5	LGCIE
MES/CO	CI	Verre ambré	1-2	LEESU
Métaux	BPT	Plastique	0.5-1	IFFSTAR
HAPs	CI	Verre ambré	3.5-4	SCA
Pesticides	BPT	Verre ambré	3.5-6	LMSPC
Gly/AMPA/GIA	CI	Plastique	3.5-6	LMSPC
APs/PBDEs	CI	Verre ambré	3.5-6	LEESU

Chapitre 7 : Méthodes analytiques

# **Chapitre 7 : Méthodes analytiques**

<b>/.1.</b>	Mesur	es physico-chimiques traditionnelles	114
7.1.	1. Re	jets urbains de temps de pluie	114
	7.1.1.1	Matières en suspension	114
	7.1.1.2	Matières volatiles en suspension	114
	7.1.1.3	Vitesse de chute	114
	7.1.1.4	Carbone organique dissous et particulaire	115
	7.1.1.5	Demande chimique en oxygène	115
7.1.	2. Sé	diments	115
	7.1.2.1	Matières sèches et volatiles	115
	7.1.2.2	Granulométrie	115
	7.1.2.3	Masse volumique apparente du sol et des particules	116
7.1.	3. Re	tombées atmosphériques totales	116
7.2.	Métho	des d'analyses chimiques	116
7.2.	1. Pł	ase dissoute	117
7.2.	2. Pł	ase particulaire	120
7.2.	3. Ev	aluation de la contamination	122
	7.2.3.1	Equipements de prélèvement des RUTP	123
	7.2.3.2	Equipements de collecte des RAT	125

# **Chapitre 7: Méthodes analytiques**

# 7.1. Mesures physico-chimiques traditionnelles

## 7.1.1. Rejets urbains de temps de pluie

## 7.1.1.1. Matières en suspension

Les matières en suspension MES contenues dans les rejets urbains par temps de pluie sont analysées selon la norme AFNOR T.90-105.

Un volume de 150 à 200 ml est filtré sur un filtre de porosité équivalente à  $0.45~\mu m$ . Le filtre a été préalablement rincé à l'eau déminéralisée, séché à  $105^{\circ}$ C, puis pesé.

Une fois la filtration réalisée, le filtre humide est séché à l'étuve à 105°C pendant une durée de 2h minimum. Le filtre est à nouveau pesé afin de déterminer la quantité de matières déposées.

Cette analyse est réalisée en triplicat.

### 7.1.1.2. Matières volatiles en suspension

Les matières volatiles en suspension MVS sont déterminées suite à la calcination du filtre précédent à 550°C pendant 2h selon la norme AFNOR NF T90-029.

La différence des masses déterminées avant et après calcination renseigne sur la quantité de matières volatiles en suspension.

#### 7.1.1.3. Vitesse de chute

La détermination de la vitesse de chute des particules constitue un élément important dans la compréhension des phénomènes de décantation du bassin de retenue (voir partie I). Aussi, la vitesse de chute des particules contenues dans les RUTP a pu être évaluée à partir du protocole de mesures VICAS (Chebbo *et al.* 2003b).

Cette mesure s'appuie sur l'hypothèse d'une suspension homogène. Un volume de 5 l est introduit dans une colonne en plexiglas et les particules sont récupérées régulièrement en bas de colonne dans des coupelles en aluminium. Les matières en suspension sont déterminées par séchage puis pesage.

Cette expérience permet de suivre l'évolution de la masse de solides décantés en fonction du temps. On en déduit un pourcentage cumulé en masse de particules ayant une vitesse de chute inférieure à *Vs* définie comme le rapport de la hauteur de la colonne sur le temps.

Le détail du protocole est présenté en annexe 5.

#### 7.1.1.4. Carbone organique dissous et particulaire

Le carbone organique dissous COD et particulaire COP sont déterminés par dosage du dioxyde de carbone émis lors de l'oxydation chimique et thermique de la matière organique. Le dosage du COD est réalisé en suivant la norme NF EN 1484 (T90-102) et le COP selon une méthode interne, s'appuyant sur la norme précédente.

#### 7.1.1.5. <u>Demande chimique en oxygène</u>

La demande chimique en oxygène DCO constitue la quantité d'oxygène à fournir pour oxyder par voie chimique les matières oxydables organiques et minérales d'un échantillon. La méthode utilisée est la micro-méthode Hach Lange basée sur la méthode normalisée AFNOR T.90-101. Les quantités d'échantillons et réactifs sont cependant plus faibles que dans la méthode normalisée et la méthode de mesures est différente (mesure photométrique pour la micro-méthode et par titrage pour la méthode normalisée).

#### 7.1.2. Sédiments

#### 7.1.2.1. Matières sèches et volatiles

Les teneurs en matières sèches MS et volatiles MV des sédiments accumulés dans le bassin de retenuedécantation sont évaluées respectivement par séchage de l'échantillon pendant 24h à 105°C (norme NF EN12880) puis par calcination à 550°C pendant 2h (NF EN 12879). La matière volatile est alors assimilée à la fraction organique volatile.

# 7.1.2.2. Granulométrie

L'intérêt de ce travail porte sur la caractérisation des particules responsables du transport de polluants ce qui justifie le choix d'une étude granulométrique fine.

La taille des particules accumulées dans le bassin de retenue est déterminée par diffraction laser permettant d'établir la distribution des diamètres de particules compris entre 0.02 et  $1000~\mu m$ .

Le principe de la granulométrie laser repose sur la diffraction de la lumière. Des hypothèses assez fortes basées sur la théorie de Fraunhofer sont avancées (e.g. particules sphériques, suffisamment éloignées).

Dans le cadre de ce travail, l'appareil de mesures utilisé est un granulomètre MALVERN Mastersizer 2000 équipé d'un système de dispersion des échantillons Hydro 2000G.

Le bruit de fond est d'abord mesuré puis l'échantillon est introduit. Le système de dispersion est utilisé pour homogénéiser la solution.

La préparation de l'échantillon de sédiments constitue une étape capitale dans la détermination de la distribution des tailles ainsi que du diamètre médian D50 (diamètre maximum pour 50% de la masse des particules), D10 ou encore D90 (diamètres maximums pour 10% et 90% de la masse de particules).

En effet, étant donné que les sédiments collectés ont été accumulés dans le bassin, il faut dans un premier temps les remettre en suspension dans l'accessoire de dispersion. Cependant, cette remise en suspension peut générer des agrégats qui n'existaient pas lors de l'accumulation dans l'ouvrage de stockage. Des ultrasons sont alors émis afin de casser ces flocs. La difficulté consiste à distinguer (i) les agrégats originels des agrégats liés à la remise en suspension (ii) les tailles initiales et finales des particules liées à l'utilisation trop prolongée des ultrasons.

Différents tests ont été menés dans des études antérieures sur des échantillons de bassins d'infiltration (Badin 2009 ; Gonzalez-Merchan 2012).

Dans notre étude, il a été choisi de travailler sur des sédiments préalablement séchés à 105°C pendant 24h. (Gonzalez-Merchan 2012) a montré que les D50 étaient semblables entre des essais à sec (105°c pendant 24h) et humides. Les échantillons sont ensuite tamisés à 1.6 mm.

Ils ont ensuite été introduits en faible quantité dans le système de dispersion des échantillons dans les conditions suivantes :

- Agitation à 400 tours.min<sup>-1</sup>
- Débit pompe à 1025 tours.min<sup>-1</sup>
- US à 100% pendant 5 minutes environ
- Lancement de l'acquisition lorsque le taux d'obscuration est supérieur à 12%.

#### 7.1.2.3. Masse volumique apparente du sol et des particules

La couche de sédiments accumulés permet de déterminer une masse volumique apparente du « sol »  $\rho_a$ , définie comme le rapport de la masse d'éléments solides sur le volume apparent du sol. Celle-ci a été mesurée selon la norme NF X31-501 par la méthode du cylindre.

La masse volumique des particules solides  $\rho_s$  a également été étudiée. Il s'agit du rapport de la masse d'éléments solides sur le volume total du sol. Elle a été évaluée en laboratoire à partir d'une mesure sur pycnomètre à eau (norme NF P 94-054).

## 7.1.3. Retombées atmosphériques totales

Les paramètres traditionnels analysés sur les retombées atmosphériques totales sont les matières en suspension, le carbone organique dissous et particulaire conformément aux méthodes présentées au paragraphe 7.1.1.

# 7.2. Méthodes d'analyses chimiques

Les méthodes analytiques chimiques présentées ci-après sont les méthodes appliquées par les laboratoires d'analyses partenaires des différents projets. Cette partie n'a pas pour but de détailler les méthodes qui ont été développées par les laboratoires mais de présenter succinctement les principes appliqués. Plus d'informations sur les méthodes analytiques sont disponibles dans (Cladière *et al.* 2013) pour les APEOs et Bisphénol A, (Schummer *et al.* 2012 ; Becouze *et al.* 2011 ; Barrek *et al.* 2008) pour les pesticides et (Gilbert *et al.* 2012) pour les PBDEs.

Les analyses chimiques ont été menées sur les phases dissoute et particulaire distinctement (excepté pour les métaux). Il a été montré que l'analyse séparée de la phase dissoute et de la phase particulaire permettait une plus grande précision dans la quantification des micropolluants organiques (Zgheib *et al.* 2011). Les deux phases ont été étudiées dans le cas des RUTP et RAT et la méthode d'analyse de la phase particulaire seule sera concernée pour les sédiments accumulés.

#### 7.2.1. Phase dissoute

Les méthodes d'extraction et d'analyse des différents micropolluants recherchés sont présentées ci-après.

Les volumes extraits varient en fonction des familles de substances analysées. Les limites de détection et quantification présentées dans les tableaux suivants dépendent des volumes extraits.

Pour certaines substances, deux limites de détection et quantification sont présentées. Ces différentes valeurs correspondent aux différentes méthodes analytiques utilisées par les laboratoires lors des campagnes. Les écarts constatés entre les valeurs fournies n'influent pas sur la fréquence de détection ou quantification car ces substances ont soit toujours été détectées/quantifiées soit jamais.

Tableau 7-1. Analyse des HAPs en phase dissoute

	Extraction	Méthode analytique	LOD (ng.l <sup>-1</sup> )*	LOQ (ng.l <sup>-1</sup> )*
Nap	SPE	GC-ToF	0.22/0.7	0.74/2.2
Acy	SPE	GC-ToF	0.44/1.3	1.45/4.3
Ace	SPE	GC-ToF	0.32/0.9	1.05/3.2
Flu	SPE	GC-ToF	0.7/2.1	2.35/7
Phe	SPE	GC-ToF	0.57/1.7	1.89/5.7
Α	SPE	GC-ToF	0.68/2.0	2.25/6.8
Flh	SPE	GC-ToF	0.15/0.5	0.51/1.5
Pyr	SPE	GC-ToF	0.13/0.4	0.44/1.3
BaA	SPE	GC-ToF	0.29/0.9	0.98/2.9
Chr	SPE	GC-ToF	0.22/0.7	0.74/2.2
BbF	SPE	GC-ToF	0.58/1.7	1.92/5.8
BkF	SPE	GC-ToF	0.58/1.7	1.92/5.8
BaP	SPE	GC-ToF	0.97/2.9	3.25/9.7
IP	SPE	GC-ToF	3.33/10	10/30
D(a,h)A	SPE	GC-ToF	3.33/10	0.33/30
Bper	SPE	GC-ToF	3.33/10	10/30

<sup>\*</sup>Volume extrait : 750 ml/ 500 ml

Tableau 7-2. Analyse des pesticides en phase dissoute

	Extraction	Méthode analytique	LOD (ng.l <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.l <sup>-1</sup> )
Ala	SPE	LC-MSMS	0.60	2.20
Atr	SPE	LC-MSMS	0.40	1.20
Sim	SPE	LC-MSMS	0.50	1.70
Chlor	SPE	LC-MSMS	0.60	1.90
Chlorf	SPME/SPE	GC-MSMS/GC-ToF	1.2/0.2*	3/0.9*
Di	SPE	LC-MSMS	0.25/0.5*	5/4.5*
Isop	SPME/SPE	LC-MSMS	0.25/0.4*	5/1.6*
Tri	SPE	GC-ToF	1.5	4.3
Ena	SPME/SPE	GC-MSMS/GC-ToF	0.08/24*	5/84.8*
Enb	SPE	GC-ToF	36.7	85.9
Ald	SPME/SPE	GC-MSMS/GC-ToF	0.9/3.5*	2.7/11.7*
Op DDT	SPE	GC-ToF	1.5	4.9
Pp DDT	SPE	GC-ToF	1.3	4.3
Die	SPME/SPE	GC-MSMS/GC-ToF	0.9/6.2*	2.7/20.8*
End	SPE	GC-ToF	11.8	14.5
Iso	SPME/SPE	GC-MSMS/GC-ToF	1/0.9*	2.8/5*
Ahex	SPE	GC-ToF	1.8	5.1
Bhex	SPE	GC-ToF	5.9	19.5
Ghex	SPE	GC-ToF	3.7	6.8
Dhex	SPE	GC-ToF	6	19.9
DDD pp	SPE	GC-ToF	2.5	8.2
DDE pp	SPE	GC-ToF	0.8	1.7
Meh	SPE	LC-MSMS	1.10	3.10
Gly	Liq-Liq	LC-Fluo	75.00	195.00
AM	Liq-Liq	LC-Fluo	60.00	150.00
GIA	Liq-Liq	LC-Fluo	60.00	150.00
Fol	SPME	LC-MSMS	100.00	200.00
Mec	SPME	GC-MSMS	2.80	4.80
24D	SPME	GC-MSMS	2.10	5.70
24M	SPME	GC-MSMS	1.40	3.30
Tri	SPE	LC-MSMS	2.30	5.00
Car	SPME	GC-MSMS	0.50	2.50
Itz	SPME	GC-MSMS	1.50	4.00
Irg	SPME	GC-MSMS	1.40	3.90
Ter	SPME	GC-MSMS	1.20	3.80
Ato	SPME	GC-MSMS	1.70	4.30
Sme	SPME	GC-MSMS	0.20	0.40
Pen	SPE	LC-MSMS	1.60	5.10
Еро	SPME	GC-MSMS	0.90	2.40
Teb	SPME	GC-MSMS	1.20	3.80
Fen	SPME	GC-MSMS	2.90	9.10
Clo	SPME	GC-MSMS	0.20	0.80
Met	SPME	GC-MSMS	1.40	3.80
Dif	SPME	GC-MSMS	2.70	6.10
Del	SPME	GC-MSMS	1.60	3.60

<sup>\*</sup>laboratoires différents

Tableau 7-3. Analyse des APs, APEOs, Bisphénol A et PBDEs en phase dissoute

	Extraction	Méthode analytique	LOD (ng.l <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.l <sup>-1</sup> )
BPA	SPE	LC-MSMS	2.25	6.73
NPEC1	SPE	LC-MSMS	0.58	1.74
4-OP	SPE	LC-MSMS	0.94/4.3*	2.82/7.2*
OP1EO	SPE	LC-MSMS	1.81	5.43
OP2EO	SPE	LC-MSMS	0.58	1.74
4-NP	SPE	LC-MSMS	1.01/0.1*	3.04/0.7*
NP1EO	SPE	LC-MSMS	0.8	2.39
NP2EO	SPE	LC-MSMS	0.29	0.87
B28	SPE	GC-MS	0.01	0.03
B47	SPE	GC-MS	0.01	0.03
B99	SPE	GC-MS	0.01	0.03
B100	SPE	GC-MS	0.04	0.13
B153	SPE	GC-MS	0.04	0.13
B154	SPE	GC-MS	0.01	0.03
B183	SPE	GC-MS	0.02	0.06
B205	SPE	GC-MS	0.10	0.31
B209	SPE	GC-MS	0.21	0.63

<sup>\*</sup>laboratoires différents

Tableau 7-4. Analyse des éléments traces métalliques et élements majeurs en phase dissoute et totale

	Extraction	Méthode analytique	LOD (μg.l <sup>-1</sup> )	LOQ (μg.l <sup>-1</sup> )
As	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	0.03	0.10
Cd	$HNO_3$	ICP-MS	0.03	0.1/2*
Cr	$HNO_3$	ICP-MS	0.03	0.10
Cu	$HNO_3$	ICP-MS	0.06	0.2/5*
Ni	$HNO_3$	ICP-MS	0.03	0.1/5*
Pb	$HNO_3$	ICP-MS	0.03	0.1/2*
Zn	$HNO_3$	ICP-OES	0.03	0.1/5*
Pt	$HNO_3$	ICP-MS	0.01	0.02
Co	$HNO_3$	ICP-OES	0.60	2.00
Mo	$HNO_3$	ICP-OES	0.60	2.00
Sr	$HNO_3$	ICP-OES	0.30	1.00
V	$HNO_3$	ICP-MS	0.03	0.10
Ва	$HNO_3$	ICP-OES	1.50	5.00
Ti	$HNO_3$	ICP-OES	0.60	2.00
Al	$HNO_3$	ICP-OES	30.00	100.00
Fe	$HNO_3$	ICP-OES	1.50	5.00
Mn	$HNO_3$	ICP-OES	0.30	1.00
Ca	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	30.00	100.00
Na	$HNO_3$	ICP-OES	30.00	100.00
K	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	30.00	100.00
Mg	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	3.00	10.00
Р	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	30.00	100.00

<sup>\*</sup>laboratoires différents

# 7.2.2. Phase particulaire

Les tableaux ci-après présentent les méthodes d'extraction et d'analyse sur la phase particulaire. Les limites de détection et quantification sont données pour une ou deux valeurs de masses extraites en fonction des méthodes analytiques des laboratoires.

Tableau 7-5. Analyse des HAPs en phase particulaire

	Extraction	Méthode analytique	Masse extraite (mg)	LOD (ng.g <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.g <sup>-1</sup> )
Nap	QuEChERS	GC-ToF	78	25.84	86.14
Acy	QuEChERS	GC-ToF	78	50.40	167.98
Ace	QuEChERS	GC-ToF	78	36.63	122.09
Flu	QuEChERS	GC-ToF	78	81.62	272.08
Phe	QuEChERS	GC-ToF	78	65.86	219.53
Α	QuEChERS	GC-ToF	78	78.44	261.45
Flh	QuEChERS	GC-ToF	78	17.80	59.35
Pyr	QuEChERS	GC-ToF	78	15.28	50.94
BaA	QuEChERS	GC-ToF	78	34.03	113.42
Chr	QuEChERS	GC-ToF	78	25.83	86.12
BbF	QuEChERS	GC-ToF	78	66.74	222.45
BkF	QuEChERS	GC-ToF	78	66.74	222.45
BaP	QuEChERS	GC-ToF	78	112.99	376.62
IP	QuEChERS	GC-ToF	78	386.60	1159.79
D(a,h)A	QuEChERS	GC-ToF	78	386.60	1159.79
Bper	QuEChERS	GC-ToF	78	386.60	1159.79

Tableau 7-6. Analyse des APs, APEOs, Bisphénol A et PBDEs en phase particulaire

	Extraction	Méthode analytique	Masse extraite (mg)	LOD (ng.g <sup>-1</sup> )	LOQ (ng.g <sup>-1</sup> )
BPA	micro-ondes	LC-MSMS	27	3.25	9.75
NPEC1	micro-ondes	LC-MSMS	27	1.25	3.75
4-OP	micro-ondes/QuEChERS	LC-MSMS	26.66/206	8.25/63*	24.75/105*
OP1EO	micro-ondes	LC-MSMS	27	6.25	18.75
OP2EO	micro-ondes	LC-MSMS	27	2	6
4-NP	micro-ondes/QuEChERS	LC-MSMS	26.66/206	3.5/2.2*	10.5/11*
NP1EO	micro-ondes	LC-MSMS	27	4	12
NP2EO	micro-ondes	LC-MSMS	27	2	6
B28	micro-ondes	GC-MS	109	0.2	0.5
B47	micro-ondes	GC-MS	109	0.2	0.5
B99	micro-ondes	GC-MS	109	0.2	0.5
B100	micro-ondes	GC-MS	109	0.6	1.8
B153	micro-ondes	GC-MS	109	0.2	1.8
B154	micro-ondes	GC-MS	109	0.2	0.5
B183	micro-ondes	GC-MS	109	0.3	0.9
B205	micro-ondes	GC-MS	109	1.5	4.6
B209	micro-ondes	GC-MS	109	3.1	9.2

<sup>\*</sup>laboratoires différents

Tableau 7-7. Analyse des pesticides en phase particulaire

	Extraction	Méthode analytique	Masse extraite (mg)	LOD (ng.g <sup>1</sup> )	LOQ (ng.g <sup>-1</sup> )
Ala	QuEChERS	LC-MSMS	206	8.7	32
Atr	QuEChERS	LC-MSMS	206	6.5	17
Sim	QuEChERS	LC-MSMS	206	7.6	25
Chlor	QuEChERS	LC-MSMS	206	8.4	28
Chlorf	ASE/QuEChERS	GC-MSMS/GC-ToF	840/206	1.43/2.5*	3.57/12*
Di	ASE/QuEChERS	LC-MSMS	840/206	0.30/6.6*	5.95/66*
Isop	ASE/QuEChERS	LC-MSMS	840	0.30	5.95
Tri	QuEChERS	GC-ToF	206	22	62
Ena	ASE/QuEChERS	GC-MSMS/GC-ToF	840/206	2.38/349*	5.95/1233*
Enb	QuEChERS	GC-ToF	206	534	1249
Ald	ASE/QuEChERS	GC-MSMS/GC-ToF	840/206	1.07/51*	3.21/170*
Op DDT	QuEChERS	GC-ToF	206	21	71
Pp DDT	QuEChERS	GC-ToF	206	36	120
Die	ASE/QuEChERS	GC-MSMS/GC-ToF	840/206	1.07/91*	3.21/302*
End	QuEChERS	GC-ToF	206	172	210
Iso	ASE/QuEChERS	GC-MSMS/GC-ToF	840/206	1.19/14*	3.33/72*
Ahex	QuEChERS	GC-ToF	206	26	74
Bhex	QuEChERS	GC-ToF	206	85	284
Ghex	QuEChERS	GC-ToF	206	54	100
Dhex	QuEChERS	GC-ToF	206	87	289
DDD pp	QuEChERS	GC-ToF	206	36	120
DDE pp	QuEChERS	GC-ToF	206	12	24
Meh	ASE	LC-MSMS	840	1.31	3.69
Gly	US	LC-Fluo	475	15.00	30.00
AM	US	LC-Fluo	475	30.00	45.00
GIA	US	LC-Fluo	475	30.00	45.00
Fol	ASE	LC-MSMS	840	119.05	238.10
Mec	ASE	GC-MSMS	840	3.33	5.71
24D	ASE	GC-MSMS	840	2.50	6.79
24M	ASE	GC-MSMS	840	1.67	3.93
Tri	ASE	LC-MSMS	840	2.74	5.95
Car	ASE	GC-MSMS	840	0.60	2.98
ltz	ASE	GC-MSMS	840	1.79	4.76
Irg	ASE	GC-MSMS	840	1.67	4.64
Ter	ASE	GC-MSMS	840	1.43	4.52
Ato	ASE	GC-MSMS	840	2.02	5.12
Sme	ASE	GC-MSMS	840	0.24	0.48
Pen	ASE	LC-MSMS	840	1.90	6.07
Еро	ASE	GC-MSMS	840	1.07	2.86
Teb	ASE	GC-MSMS	840	1.43	4.52
Fen	ASE	GC-MSMS	840	3.45	10.83
Clo	ASE	GC-MSMS	840	0.24	0.95
Met	ASE	GC-MSMS	840	1.67	4.52
Dif	ASE	GC-MSMS	840	3.21	7.26
Del	ASE	GC-MSMS	840	1.90	4.29

<sup>\*</sup>laboratoires différents

Tableau 7-8. Analyse des métaux en phase particulaire

Abréviation	Extraction	Méthode analytique	LOQ (μg.g <sup>-1</sup> )
As	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	1.20
Cd	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	0.10
Cr	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	0.40
Cu	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	0.40
Ni	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	1.00
Pb	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	1.00
Zn	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	0.40
Pt	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	0.01
Co	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	0.20
Mo	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	1.00
Sr	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	0.20
V	HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	0.40
Ва	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	2.00
Ti	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	0.20
Al	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	20.00
Fe	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	2.00
Mn	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	2.00
Ca	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	20.00
Na	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	20.00
K	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	10.00
Mg	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	2.00
Р	HNO <sub>3</sub>	ICP-OES	6.00

#### 7.2.3. Evaluation de la contamination

L'évaluation de la contamination des équipements de prélèvement est généralement préconisée dans le cas de prélèvement d'eaux usées (Choubert *et al.* 2009) d'autant qu'elle va déterminer la qualité des résultats de mesures.

Il a été choisi d'évaluer la contamination des systèmes de prélèvement des eaux de ruissellement en entrée du bassin ainsi que des deux types de collecteurs de retombées atmosphériques directement *in-situ*.

Des eaux de ruissellement par temps de pluie et des eaux pluviales directement collectées sur place ont été analysées avant (témoin) et après passage dans les systèmes de prélèvement.

La méthode de réalisation des blancs est présentée en annexe 6.

Les concentrations en phase particulaire et dissoute sont distinguées pour les micropolluants organiques.

Afin d'évaluer la contamination, on mesure l'écart des concentrations avant et après passage dans le système de prélèvement :

$$Ecart = C_{après} - C_{avant}$$
 Eq. 7-1

Si l'écart (en valeur absolue) est supérieur à la limite de quantification LOQ, on estime la contribution maximale de cet écart à la concentration moyenne mesurée sur l'ensemble des campagnes de mesures :

Si 
$$\left|C_{après}-C_{avant}\right| > LOQ$$
 alors 
$$Contribution à C_{moy}(\%) = \frac{\left|C_{après}-C_{avant}\right|}{C_{moy}}.100$$
 Eq. 7-2

# 7.2.3.1. Equipements de prélèvement des RUTP

Les Tableau 7-9 et Tableau 7-10 présentent les résultats d'évaluation de la contamination des équipements de prélèvement des eaux de ruissellement pour les micropolluants organiques et les éléments traces métalliques.

Seules sont mentionnées les substances quantifiées à la fois dans le témoin et le préleveur.

Tableau 7-9. Blancs de prélèvement - micropolluants organiques

		Di	ssous			Part	iculaire	
	TEMOIN  Cavant (ng.l <sup>-1</sup> )	PRELEVEUR C <sub>après</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	Ecart (ng.l <sup>-1</sup> )	Contribution à C <sub>moy dissous</sub> (%)	TEMOIN C <sub>avant</sub> (ng.g <sup>-1</sup> )	PRELEVEUR C <sub>après</sub> (ng.g <sup>-1</sup> )	Ecart (ng.g <sup>-1</sup> )	contribution à C <sub>moy particulaire</sub> (%)
Nap	34.4	41.2	6.8	7	<	<	-	-
Ace	20.6	21.8	1.1	-	<	<	-	-
Flu	30.1	26.2	-4.0	31	<	<	-	-
Phé	53.9	40.3	-13.6	53	2964	2521	-443	57
Flh	35.3	34.6	-0.7	9	3597	4898	1300	126
Pyr	25.1	25.3	0.2	-	3192	3267	75	-
Chr	<	<	-	-	1152	886	-266	52
AMPA	<	<	-	-	200	260	60	-
glA	<	<	-	-	350	57	-293	-
Di	150.0	0.0	-150.0	688	<	<	-	-
Isop	7.5	0.0	-7.5	59	23	7	-16	134
Car	11.0	0.0	-11.0	50	126	63	-63	1575
B28	0.02	0.04	0.02	-	NA	NA	NA	-
B47	0.1	1.0	0.9	172*	NA	NA	NA	-
B99	0.1	0.4	0.3	193*	NA	NA	NA	-
B209	1.8	2.3	0.4	-	NA	NA	NA	-
BPA	885.8	771.2	-114.6	31*	5460	2113	-3347	742*
NPEC1	229.2	376.3	147.1	55*	70	58	-12	15*
4-OP	97.0	109.2	12.2	55	111	114	3	2
OP1EO	0.6	2.5	1.9	15*	45	<	-45	-
OP2EO	2.1	1.9	-0.2	-	18	8	-10	53*
4-NP	200.0	207.1	7.1	2	501	388	-113	3
NP1EO	76.0	85.1	9.1	5*	439	378	-61	7*
NP2EO	108.7	82.0	-26.7	36*	236	358	122	27*

<sup>&</sup>lt; Concentration inférieure à LOQ

NA: non analysé

<sup>\*</sup> moyenne sur deux valeurs de concentrations

Tableau 7-10. Blancs de prélèvement – ETM et élements majeurs

		Di	ssous				Total	
	TEMOIN C <sub>avant</sub> (μg.l <sup>-1</sup> )	PRELEVEUR C <sub>après</sub> (µg.l <sup>-1</sup> )	Ecart (μg.l <sup>-1</sup> )	Contribution à C <sub>moy dissous</sub> (%)	TEMOIN totale C <sub>avant</sub> (μg.l <sup>-1</sup> )	PRELEVEUR totale C <sub>après</sub> (μg.l <sup>-1</sup> )	Ecart (μg.g <sup>-1</sup> )	Contribution à C <sub>moy total</sub> (%)
As	0.38	0.40	0.02	-	0.76	0.84	0.08	-
Cd	0.05	0.06	0.01	-	0.15	0.18	0.03	-
Co	<	<	-	-	<	2.00	2.00	-
Cr	1.04	1.07	0.03	-	3.19	3.73	0.54	5
Cu	9.39	9.19	-0.20	4	23.28	27.49	4.21	6
Мо	<	<	-	-	<	<	-	-
Ni	3.32	3.67	0.35	20	5.37	6.14	0.77	9
Pb	0.60	0.41	-0.19	44	6.59	8.05	1.46	5
Pt	<	<	-	-	<	<	-	-
Sr	44.30	46.60	2.30	5	46.80	49.80	3.00	4
Ti	2.40	1.00	-1.40	-	13.20	14.60	1.40	-
V	1.51	1.95	0.44	50	3.37	3.99	0.62	14
Zn	77.90	84.80	6.90	10	174.60	200.10	25.50	5
Αl	<	<	-	-	650.40	761.40	111.00	7
Fe	55.30	46.40	-8.90	29	1086.60	1307.30	220.70	7
Mn	2.00	3.60	1.60	17	33.50	42.80	9.30	8
Р	<	<	-	-	139.50	175.50	36.00	-
Na	1999.30	2017.80	18.50	-	2133.00	2149.80	16.80	-
K	1008.70	1030.90	22.20	-	1171.20	1264.10	92.90	-
Mg	336.40	345.40	9.00	-	653.40	725.80	72.40	5
Ca	16507.10	17411.00	903.90	5	17352.30	18562.00	1209.70	4
Ва	17.40	18.00	0.60	-	30.80	35.30	4.50	-

<sup>&</sup>lt; Concentration inférieure à LOQ

Concernant les micropolluants organiques, 24 substances sur les 66 recherchées ont été quantifiées en phase dissoute ou particulaire dans l'échantillon témoin et l'échantillon après prélèvement. Les contributions aux concentrations moyennes dissoutes ou particulaires sont majoritairement proches de 50% ou inférieures à cette valeur.

On remarque que les écarts, quand ils existent, sont majoritairement négatifs que ce soit pour les phases dissoutes ou particulaires. Ce qui signifie que les concentrations du témoin sont supérieures aux concentrations après prélèvement et donc que les valeurs fournies après prélèvement sont sous-estimées, ce qui est plutôt rassurant pour la détection de ces composés. Pour ces composés il semblerait donc qu'il puisse y avoir une adsorption sur le préleveur.

C'est le cas notamment, et avec des valeurs élevées, pour le Diuron et les PBDEs B47 et B99 en phase dissoute. A noter cependant que pour les deux PBDE B47 et B99 les écarts relatifs sont importants car ils se produisent sur de petites concentrations.

Les fortes contributions de la contamination particulaire sur les concentrations moyennes en phase particulaire en fluoranthène, isoproturon, carbendazime ou BPA s'expliquent par les fortes teneurs récupérées lors du

prélèvement de l'échantillon destiné à l'analyse de blanc en comparaison des concentrations mesurées lors des campagnes suivantes.

Globalement cela signifie que les concentrations en ces substances sont probablement sous-estimées dans les campagnes suivantes.

Des campagnes de blancs complémentaires seraient bien évidemment nécessaires. Notons cependant que la réalisation de blancs visant à évaluer la contamination d'équipements de prélèvement d'eaux de ruissellement pluviales par autant de micropolluants organiques est très rare voire inexistante dans la littérature. Cette opération mériterait d'être approfondie.

Concernant les ETM, les contributions aux concentrations moyennes totales sont toujours inférieures à 15 % ou les écarts sont inférieurs aux valeurs de LOQ. On peut donc écarter une contamination pour les ETM.

De manière générale, même si certaines valeurs sont assez élevées, l'objectif de notre étude est d'évaluer l'efficacité d'un ouvrage de retenue, en comparant les masses en entrée et en sortie du bassin. Aussi, en supposant un biais équivalent induit par les équipements d'entrée et de sortie, nous considérerons que cette contamination interfèrera peu sur la comparaison des résultats. Elle pourra intervenir cependant sur l'évaluation des niveaux de rejets.

## 7.2.3.2. Equipements de collecte des RAT

Les équipements de collecte des RAT ont également été étudiés. Des eaux pluviales avant (témoin) et après passage dans le cône en inox (CI) ont été analysées en phase dissoute et particulaire.

Les pesticides ont été étudiés sur les bacs en polyéthylène recouverts d'une couche de Téflon® (BPT) de même que les ETM.

De manière générale, pour les micropolluants organiques, lorsque les écarts entre les concentrations des échantillons témoins et des échantillons après ruissellement sur le cône en inox sont supérieurs aux valeurs de LOQ, on observe que les contributions de la contamination aux concentrations moyennes dissoutes sont très élevées et peuvent s'expliquer par le faible nombre de campagnes réalisées.

La contamination particulaire est forte pour les pesticides collectés à la sortie du bac en polyéthylène téflonné.

Un relargage d'ETM est également supposé, sur les fractions dissoute comme particulaire.

De manière générale, les contributions de la contamination aux concentrations moyennes mesurées sont élevées et peuvent s'expliquer par le faible nombre de campagnes menées sur les RAT et la saisonnalité des polluants dans les eaux pluviales météoriques collectées lors de la campagne de blancs (pesticides par exemple).

Cette campagne de réalisation de blancs sur les micropolluants est la première à notre connaissance sur ces systèmes de collecte. Seule la contamination par les ETM avait été étudiée sur le cône inox par (Robert-Sainte 2009) et (Bressy 2010). Aussi, on peut s'interroger sur la pertinence d'utiliser ces systèmes de collecte pour évaluer les concentrations en micropolluants dans les retombées atmosphériques totales, d'autant plus que des écarts similaires ont également été constatés sur les dispositifs identiques mis en place sur les sites d'observation du projet INOGEV.

Etant donné les contaminations supposées, l'étude du compartiment atmosphérique sera limitée dans la suite de ce travail et les résultats obtenus seront considérés comme qualitatifs.

Tableau 7-11. Blancs sur les bacs de collecte en polyéthylène (BPT) - Pesticides

	Dissous				Particulaire			
	TEMOIN Cavant (ng.l <sup>-1</sup> )	BPT C <sub>après</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	Ecart (ng.l <sup>-1</sup> )	contribution à C <sub>moy dissous</sub> (%)	TEMOIN C <sub>avant</sub> (ng.g <sup>-1</sup> )	BPT C <sub>après</sub> (ng.g <sup>-1</sup> )	Ecart (ng.g <sup>-1</sup> )	contribution à C <sub>moy particulaire</sub> (%)
Gly	<	<	-	-	280	140	-140	181*
AM	<	<	-	-	370	450	80	209*
GIA	<	<	-	-	490	1140	650	6500**
Di	17.0	22.0	5.0	-	<	<	-	-
Isop	2.5	7.4	4.9	-	<	<	-	-
24M	5.4	1.7	-3.8	6	<	<	-	-
Car	5.0	14.0	9.0	18	<	<	-	-

<sup>&</sup>lt; Concentration inférieure à LOQ

Tableau 7-12. Blancs sur les bacs de collecte en polyéthylène (BPT) – ETM et élements majeurs

	Dissous					Tot	tal	
	TEMOIN C <sub>avant</sub> (μg.l <sup>-1</sup> )	BPT C <sub>après</sub> (μg.l <sup>-1</sup> )	Ecart (μg.l <sup>-1</sup> )	Contribution à C <sub>moy</sub>	TEMOIN C <sub>avant</sub> (μg.g <sup>-1</sup> )	BPT C <sub>après</sub> (μg.g <sup>-1</sup> )	Ecart (μg.l <sup>-1</sup> )	contribution à C <sub>moy</sub>
As	0.66	0.77	0.11	193	0.66	0.77	0.11	92
Cr	0.16	0.20	0.04	-	0.34	0.68	0.34	70
Cu	2.78	6.01	3.23	53	4.99	11.71	6.72	64
Мо	<	<	0	-	1.00	2.00	1	-
Ni	0.24	0.46	0.22	45	0.48	0.83	0.35	34
Pb	0.14	1.02	0.88	365	0.69	5.71	5.02	210
Sr	288.88	290.00	1.2	43	289.70	290.90	1.2	37
٧	0.47	0.52	0.05	-	0.53	0.73	0.2	36
Zn	34.49	63.54	29.05	71	43.00	78.61	35.61	84
Fe	<	<	-	-	48.00	91.30	43.3	31
Mn	2.36	3.98	1.62	59	4.59	9.05	4.46	74
Na	7407.30	7670.80	263.50	171	7511.30	7750.60	239.3	86
K	1563.90	1670.10	106.20	139	1649.10	1771.20	122.1	59
Mg	5051.60	5102.70	51.10	88	5139.50	5196.90	57.4	49
Ca	69057.10	69820.90	763.80	83	69973.50	70596.50	623	60
Ва	24.10	25.60	1.50	-	26.40	29.30	2.9	-

<sup>&</sup>lt; Concentration inférieure à LOQ

<sup>\*</sup> moyenne sur deux valeurs de concentrations \*\*une valeur de concentration

Tableau 7-13. Blancs sur le collecteur en inox (CI) – micropolluants organiques

		Disso	ous			Parti	culaire	
	TEMOIN C <sub>avant</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	CI C <sub>après</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	Ecart (ng.l <sup>-1</sup> )	Contribution à C <sub>moy dissous</sub> (%)	TEMOIN C <sub>avant</sub> (ng.g <sup>-1</sup> )	CI C <sub>après</sub> (ng.g <sup>-1</sup> )	Ecart (ng.g <sup>-1</sup> )	contribution à C <sub>moy particulaire</sub> (%)
Nap	14.7	15.6	0.9	-	622	658	35.9	-
Flu	7.7	9.5	1.8	29	326	402	76.1	-
Phé	23.3	25.6	2.3	14	985	1080	95.1	-
Flh	15.6	31.9	16.3	236	658	1347	689.2	28
Pyr	<	21.4	21.4	285	<	903	902.7	50
BaA	<	15.5	15.5	1722	<	655	655.4	34
BbF	<	16.1	16.1	730	<	679	678.6	17
BaP	<	13.4	13.4	- <sup>0</sup>	<	567	566.6	40
Bper	<	15.4	15.4	- 0	<	649	649.0	70
B28	0.1	0.0	-0.1	84*	NA	NA	NA	NA
B47	8.9	0.02	-8.9	8867*	NA	NA	NA	NA
B99	12.1	0.0	-12.1	-	NA	NA	NA	NA
B153	1.0	0.0	-1.0	3117*	NA	NA	NA	NA
B154	1.6	0.0	-1.6	-	NA	NA	NA	NA
B209	4.2	6.9	2.6	278*	NA	NA	NA	NA
BPA	1529.6	1310.6	-219.0	1769*	NA	NA	NA	NA
NPEC1	194.5	170.0	-24.5	15806*	NA	NA	NA	NA
4-OP	4.8	3.0	-1.8	268	NA	NA	NA	NA
OP1EO	5.0	4.3	-0.7	- <sup>0</sup>	NA	NA	NA	NA
OP2EO	0.7	0.3	-0.4	- <sup>0</sup>	NA	NA	NA	NA
4-NP	623.9	439.4	-184.5	230	NA	NA	NA	NA
NP1EO	55.6	49.6	-6.0	72*	NA	NA	NA	NA
NP2EO	34.8	63.1	28.3	127*	NA	NA	NA	NA

<sup>&</sup>lt; Concentration inférieure à LOQ

<sup>\*</sup> moyenne sur deux valeurs de concentration

NA : non analysé on non détecté dans les campagnes suivantes

Chapitre 7 : Méthodes analytiques

# **Chapitre 8 : Exploitation des résultats**

8.1.	Préamb	ule sur les incertitudes	130
8.1	.1. Déf	initions	130
8.1	.2. La l	oi de propagation des incertitudes (LPI)	130
8.1	.3. La r	méthode de Monte-Carlo (MMC)	131
8.2.	Compar	timent eau	132
8.2	.1. Dét	ermination des concentrations et incertitudes analytiques	132
	8.2.1.1.	Concentrations en MES	132
	8.2.1.2.	Concentrations des autres paramètres traditionnels	132
	8.2.1.3.	Concentrations en micropolluants organiques	133
	8.2.1.4.	Concentrations en ETM	133
8.2	.2. Ince	ertitudes sur les concentrations moyennes évènementielles (CME)	133
	8.2.2.1.	Incertitudes analytiques	133
	8.2.2.2.	Incertitudes liées à l'échantillonnage	135
8.2	.3. Dét	ermination des masses et incertitudes	137
	8.2.3.1.	Volumes écoulés	137
	8.2.3.2.	Masses de MES	138
	8.2.3.3.	Masses de micropolluants organiques et ETM	138
8.2	.4. Dét	ermination des efficacités et incertitudes	139
	8.2.4.1.	Efficacité vis-à-vis des MES	139
	8.2.4.2.	Efficacité massique vis-à-vis des micropolluants organiques et des ETM	139
8.2	.5. Syn	thèse sur le compartiment eau	140
8.3.	Compar	timent sédiments	141
8.3	.1. Ince	ertitudes sur les paramètres traditionnels	141
	8.3.1.1.	Sédiments accumulés	141
	8.3.1.2.	Sédiments piégés	141
8.3	.2. Ince	ertitudes sur les teneurs en micropolluants	141
	8.3.2.1.	Sédiments accumulés	141
	8.3.2.2.	Sédiments piégés	142
8.4.	Compar	timent atmosphérique	142
0 E	Modo d	o précontation des résultats	144

# Chapitre 8 : Exploitation des résultats

Ce chapitre présente les méthodes utilisées pour le suivi des différents paramètres permettant à terme de définir la performance du site d'étude vis-à-vis des paramètres traditionnels et des micropolluants. Une large place est accordée à la détermination des incertitudes liées à l'analyse des polluants et l'échantillonnage, souvent négligé (Gy 1996; Harmel *et al.* 2006; Rossi *et al.* 2011).

#### 8.1. Préambule sur les incertitudes

#### 8.1.1. Définitions

Différentes définitions sur les incertitudes sont rappelées ci-après et sont reprises de (Bertrand-Krajewski et Bardin 2002) et (Métadier et Bertrand-Krajewski 2012).

Pour chaque valeur x d'une quantité X, l'incertitude type u(X) est la quantité telle que la vraie (mais inconnue) valeur  $x^*$  d'une quantité X ait une probabilité de 95% d'être dans un intervalle centré sur la valeur moyenne x. L'incertitude relative type  $u_R(X)$  est égale au ratio u(X)/x.

Dans ce travail, deux principales méthodes ont été utilisées pour le calcul des incertitudes : (i) la loi de propagation des incertitudes (LPI) et (ii) la méthode de Monte-Carlo (MMC).

# 8.1.2. La loi de propagation des incertitudes (LPI)

La LPI est définie dans le Guide pour les incertitudes de mesures (GUM) (ISO 2008a) et elle s'applique moyennant l'hypothèse que les distributions des incertitudes suivent une distribution gaussienne et que les processus de mesures soient linéaires.

Si un résultat y est calculé à partir d'une fonction f à N variables ou paramètres  $x_i$ , son incertitude type u(y) peut être calculée à partir des équations suivantes.

$$u(y)^2 = \sum_{i=1}^N u^2(x_i) \cdot (\frac{\partial f}{\partial x_i})^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \operatorname{cov}(x_i, x_j) \cdot \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j}$$
 Eq. 8-1

$$cov(x_i, x_j) = r(x_i, x_j).u(x_i).u(x_j)$$

Avec:

r le coefficient de corrélation entre les grandeurs  $x_i$  et  $x_j$ 

 $u(x_i)$  l'incertitude type associée à  $x_i$ 

Des simplifications de l'Eq. 8-1 peuvent être adoptées :

Dans le cas où les grandeurs  $x_i$  et  $x_j$  sont indépendantes,  $r(x_i, x_j) = 0$  et l'Eq. 8-1 devient :

$$u(y)^2 = \sum_{i=1}^N u^2(x_i) \cdot (\frac{\partial f}{\partial x_i})^2$$
 Eq. 8-2

Dans le cas où les grandeurs  $x_i$  et  $x_j$  sont totalement corrélées,  $r(x_i, x_j) = 1$  et l'Eq. 8-1 devient :

$$u(y) = \sum_{i=1}^{N} \left| u(x_i) \cdot (\frac{\partial f}{\partial x_i}) \right|$$
 Eq. 8-3

Dans le cas de la LPI, l'intervalle de confiance (IC) à 95% est défini par [x-2u(X), x+2u(X)]. L'incertitude relative élargie notée  $\Delta X/X$  est égale à  $2u_R(X)$ .

# 8.1.3. La méthode de Monte-Carlo (MMC)

La MMC est une méthode générale applicable dans tous les cas (absence de modèle analytique, distributions non symétriques de grandeurs, ...) (ISO 2008b). Elle fait appel à la génération numérique d'une grande série de données pour étudier la propagation des fonctions de densité de probabilité ou des lois de probabilités entre des grandeurs d'entrée  $x_i$  et la grandeur de sortie y (selon que les grandeurs sont des variables aléatoires continues ou discrètes).

Le principe général est présenté sur la Figure 8-1.

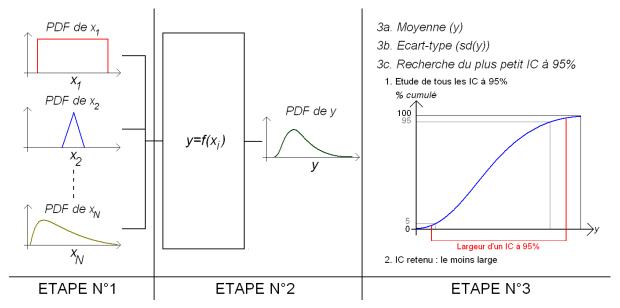


Figure 8-1. Principe des simulations de Monte-Carlo (PDF densité de probabilité) (Lepot 2012)

Le plus petit intervalle de confiance à 95% de la distribution des valeurs inclut la valeur moyenne de y. La longueur de cet intervalle permet de définir l'incertitude relative élargie.

# 8.2. Compartiment eau

#### 8.2.1. Détermination des concentrations et incertitudes analytiques

#### 8.2.1.1. Concentrations en MES

Les concentrations en matières en suspension ont été déterminées à l'échelle évènementielle sur des échantillons moyens.

Les concentrations moyennes évènementielles en MES  $CME_{MES}$  ont été déterminées sur les échantillons moyens selon la méthode expérimentale déterminée aux chapitres 6 et 7.

Les incertitudes analytiques ont été déterminées à partir de la loi de propagation des incertitudes appliquée d'abord à chaque réplicat puis à la concentration moyenne, lorsque les mesures en réplicat étaient connues. Sinon une incertitude relative élargie  $\Delta(CME_{MES})/CME_{MES}$  égale à 10% a été appliquée conformément à des études antérieures (Gromaire 1998 ; Kafi-Benyahia 2006).

#### 8.2.1.2. Concentrations des autres paramètres traditionnels

#### Matières volatiles en suspension

Les concentrations en MVS ont été déterminées selon la méthode décrite au paragraphe 7.1.1.2.

Les incertitudes sur les concentrations sont évaluées par la loi de propagation des incertitudes appliquée aux mesures réalisées en triplicats.

#### Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène DCO a été étudiée sur les échantillons moyens évènementiels. L'incertitude relative élargie sur les concentrations en DCO peut être estimée à 17 %. Cette incertitude a été obtenue après une étude comparative détaillée de plusieurs méthodes de mesure de la DCO sur des solutions étalons (hydrogénophtalate de potassium) et sur des échantillons d'eau usée d'une grande station d'épuration. (Bertrand-Krajewski *et al.* 2007).

#### Carbone organique dissous et particulaire

L'incertitude relative élargie sur les concentrations en COD et COP a été estimée à 10% conformément à des études antérieures (Bressy 2010).

#### 8.2.1.3. Concentrations en micropolluants organiques

Les fractions dissoute et particulaire sont analysées séparément pour ces polluants. Les concentrations moyennes évènementielles totales  $CME_t$  ont été évaluées à la fois en entrée et en sortie du bassin à partir de la concentration dissoute  $CME_d$  (en ng.l<sup>-1</sup>), particulaire  $CME_p$  (en ng.g<sup>-1</sup>) et de la concentration en MES  $CME_{MES}$  (en g.l<sup>-1</sup>) selon l'équation :

$$CME_{t} = CME_{d} + CME_{p}.CME_{MES}$$
 Eq. 8-4

#### 8.2.1.4. Concentrations en ETM

Les concentrations en éléments traces métalliques ont été déterminées sous forme dissoute et totale. La concentration en phase particulaire  $CME_p$  (en µg.g $^{-1}$ ) est alors évaluée selon l'équation :

$$CME_p = \frac{1}{CME_{MES}}.(CME_t - CME_d)$$
 Eq. 8-5

Avec  $CME_t$  et  $CME_d$  en µg.I $^{-1}$  et  $CME_{MES}$  en g.I $^{-1}$ .

Les incertitudes relatives élargies ont été estimées par des essais spécifiques et les valeurs sont précisées au paragraphe 8.2.2.

# 8.2.2. Incertitudes sur les concentrations moyennes évènementielles (CME)

#### 8.2.2.1. <u>Incertitudes analytiques</u>

La concentration moyenne évènementielle totale  $CME_t$  est calculée, pour les composés organiques, selon l'Eq. 8-4. En considérant l'indépendance des erreurs sur les phases dissoute et particulaire, et en utilisant la LPI, l'incertitude type relative aux analyses chimiques  $u_a$  est définie selon l'Eq. 8-6 :

$$u_a^2 = u_d^2 + u_p^2$$
 Eq. 8-6

Avec  $u_d$  l'incertitude type sur la fraction dissoute (en ng.l<sup>-1</sup>) et  $u_p$  l'incertitude type sur la fraction particulaire (en ng.l<sup>-1</sup>) définie par :

$$u_p^2 = u_{sol}^2 \cdot CME_{MES}^2 + u_{MES}^2 \cdot CME_p^2$$
 Eq. 8-7

Avec  $u_{sol}$  l'incertitude type liée aux analyses chimiques sur la phase solide (ng.g<sup>-1</sup>) et  $u_{MES}$  l'incertitude type correspondant à l'analyse des MES (g.l<sup>-1</sup>).

Concernant les ETM et les MES, l'incertitude analytique  $u_a$  (en  $\mu g.l^{-1}$ ) est directement déterminée à partir de l'incertitude sur l'analyse chimique totale  $u_{tot}$  (en  $\mu g.l^{-1}$ ).

$$u_a = u_{tot}$$
 Eq. 8-8

Les incertitudes relatives élargies sur les phases dissoutes, particulaires pour les polluants organiques et sur les phases totales pour les ETM ont été déterminées par des tests de répétabilité sur des eaux de ruissellement issues du site d'étude ou d'un site comparable et l'intervalle de confiance (IC) de 95% évalué. Certaines

substances n'ayant pas été analysées, une incertitude élargie de 25 % a été choisie conformément aux expertises du laboratoire partenaire.

Tableau 8-1. Incertitudes analytiques sur les composés organiques (en %, IC à 95%).

	$\Delta C_d$	$\Delta C_p$		$\Delta C_d$	$\Delta C_p$
	$/C_d$	$C_p$	_	/ C <sub>d</sub>	$C_p$
Nap	24	93	Atr	3	16
Acy	19	25*	Chlorf	25*/2	25*/4
Ace	25*	51	Di	25*/4	25*/15
Flu	34	25*	Isop	25*/2	25*/18
Phé	17	33	Sim	4	4
Α	25*	25*	Chlor	25*	25*
Flh	19	48	Ald	25*	25*
Pyr	38	37	Ahex	3.2	25*
BaA	53	50	DDD pp	25*	25*
Chr	53	67	mec	25*	25*
BbF	25*	56	24M	25*	25*
BkF	25*	25*	Car	25*	25*
BaP	25*	25*	Gly	76	25
IP	25*	25*	AM	48	35
Bper	25*	25*	GIA	25*	25*
4-OP	92/3.6	66/8	B28	25*	28
4-NP	30/4	40/18	B47	25*	104
BPA	29	81	B99	25*	140
NPEC1	24	97	B100	25*	25*
OP1EO	73	43	B153	25*	41
OP2EO	34	55	B154	25*	32
NP1EO	32	54	B183	25*	67
NP2EO	36	54	B205	25*	25*
			B209	25*	63

92/3.6 : laboratoires différents

\*expertise

On note des incertitudes analytiques élevées pour certaines substances comme les PBDEs B47, B99 ou encore le 4-OP ou l'alkylphenol ethoxylate NPEC1. Ces valeurs peuvent provenir du nombre limité de sous-échantillons utilisés pour les tests de répétabilité qui n'ont pas, compte tenu des coûts des analyses, couvert toute la gamme des concentrations et aux exigences relatives au choix d'un intervalle de confiance à 95 %.

	$\frac{\Delta C_d}{C_d} = \frac{\Delta C_t}{C_t}$		$\frac{\Delta C_d}{C_d} = \frac{\Delta C_t}{C_t}$
As	9	V	7
Cd	8	Zn	7
Co	6	Al	6
Cr	8	Fe	5
Cu	10	Mn	6
Mo	9	Р	7
Ni	10	Na	8
Pb	10	К	8
Pt	7	Mg	6
Sr	8	Ca	7
Ti	6	Ва	8

Tableau 8-2. Incertitudes analytiques sur les ETM (en %, IC à 95%)

Les incertitudes analytiques sur les ETM ont été déterminées dans le cadre d'essais inter-laboratoires gérés par l'organisme d'essai A.G.L.A.E (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement).

#### 8.2.2.2. Incertitudes liées à l'échantillonnage

Jusqu'à récemment, les incertitudes liées aux analyses chimiques étaient généralement considérées comme les sources principales d'incertitudes et la stratégie d'échantillonnage était souvent négligée (Ort et Gujer 2006). Cependant, l'évaluation de la concentration moyenne évènementielle d'une substance dépend également de la collecte de l'échantillon et du stockage et la préservation que l'on peut exprimer selon (Bertrand-Krajewski et Bardin 2002) par :

$$CME_{t} = u_{s}u_{c}CME_{a}$$
 Eq. 8-9

Avec  $u_s$  et  $u_c$  les facteurs positifs traduisant les sources d'erreur respectivement liées à la collecte de l'échantillon et au stockage et la préservation.

Et  $\mathit{CME}_a$  la concentration moyenne évènementielle définie par l'analyse chimique.

En considérant que toutes les sources d'erreur constituent des facteurs de la concentration totale de l'échantillon et qu'elles sont indépendantes, l'incertitude relative élargie  $\frac{\Delta CME_t}{CME_t}$  liée à la concentration  $CME_t$  peut être calculée par la LPI et exprimée par l'équation :

$$\left(\frac{\Delta CME_{t}}{CME_{t}}\right)^{2} = \left(\frac{\Delta u_{s}}{u_{s}}\right)^{2} + \left(\frac{\Delta u_{c}}{u_{c}}\right)^{2} + \left(\frac{\Delta u_{a}}{u_{a}}\right)^{2}$$
Eq. 8-10

L'incertitude liée à la collecte de l'échantillon peut être estimée à partir de la méthodologie « Sampling Helper » développée par (Rossi *et al.* 2011).

On considère dans ce cas la concentration à évaluer comme le produit de la concentration mesurée sur l'échantillon par un ensemble de coefficients  $\mu_i$  caractérisant les différentes sources d'erreur affectant la collecte. La méthode choisie sur le site Django Reinhardt, en entrée comme en sortie, tient compte de 6 sources potentielles indépendantes dont les incertitudes relatives élargies sont notées  $\Delta \mu_i/\mu_i$  (i=1 à 6) et qui sont liées :

- (i) au nombre d'échantillons élémentaires constituant l'échantillon total  $(\Delta \mu_1/\mu_1)$ . Les échantillons élémentaires sont discrets et sont supposés intégrer l'hétérogénéité de la concentration connue pour être importante tout au long de la période d'échantillonnage. Plus le nombre d'échantillons élémentaires est important plus l'échantillon sera représentatif.
- (ii) au volume collecté à chaque prélèvement élémentaire  $(\Delta \mu_2/\mu_2)$ . De la même manière, l'augmentation du volume des échantillons élémentaires assure un échantillon plus représentatif.
- (iii) à la méthode de composition des sous-échantillons (par exemple une proportionnalité au temps ou au débit n'induit pas la même erreur) ( $\Delta\mu_3/\mu_3$ ).
- (iv) à l'équipement de prélèvement utilisé et installé (par exemple, la vitesse de prélèvement, la position et l'orientation de la crépine) ( $\Delta\mu_4/\mu_4$ ).
- (v) au débit moyen de l'échantillon ( $\Delta \mu_5/\mu_5$ ).
- (vi) à la couverture incomplète de l'évènement par l'échantillon ( $\Delta \mu_6/\mu_6$ ).

Comme toutes les sources d'erreurs sont supposées indépendantes, l'erreur totale relative à cette partie peut être calculée par la LPI selon l'équation :

$$\frac{\Delta u_s}{u_s} = \sqrt{\sum_{i=1}^6 \left(\frac{\Delta \mu_i}{\mu_i}\right)^2}$$
 Eq. 8-11

L'incertitude liée à la conservation et stockage a été calculé à partir de l'outil "Sampling helper" donnant une incertitude relative  $\Delta\mu_7/\mu_7$  égale à :

$$\frac{\Delta u_c}{u_c} = \frac{\Delta \mu_7}{\mu_7}$$
 Eq. 8-12

Le Tableau 8-3 donne l'incertitude relative à chaque source et celle relative à chaque famille (collecte/échantillonnage et conservation/stockage). L'incertitude correspondant à la collecte de l'échantillon est estimée à 32 % et l'incertitude liée à la conservation à 10 %. Elles sont donc loin d'être négligeable.

L'influence du choix des incertitudes sera discutée dans la partie III.

Tableau 8-3. Incertitudes liées à la collecte et la conservation

	Incertitude relative élargie par source	Incertitude relative élargie par famille
$\Delta\mu_1/\mu_1$	3%	
$\Delta\mu_2/\mu_2$	20%	
$\Delta\mu_3/\mu_3$	2%	Collecte
$\Delta\mu_4/\mu_4$	20%	$\Delta u_s/u_s = 32\%$
$\Delta\mu_4/\mu_4$ $\Delta\mu_5/\mu_5$ $\Delta\mu_6/\mu_6$	10%	
$\Delta\mu_6/\mu_6$	10%	
Δμ <sub>7</sub> /μ <sub>7</sub>	10%	Conservation et stockage $\Delta u_c/u_c = 10\%$

#### 8.2.3. Détermination des masses et incertitudes

De manière générale, les masses sont calculées à partir des concentrations et des volumes écoulés en entrée comme en sortie. Il convient dans un premier temps de déterminer les volumes écoulés ainsi que les incertitudes associées.

#### 8.2.3.1. Volumes écoulés

Les volumes écoulés  $V_t$  sont déterminés à partir des mesures de débits  $Q_i$  acquises au pas de temps de 2 minutes, entre le début  $t_d$  et la fin  $t_f$  de l'évènement considéré en entrée et en sortie soit :

$$V_t = \sum_{i=t_d}^{t_f} Q_i$$
 Eq. 8-13

Les débits sont calculés à partir des données des capteurs de hauteur et vitesse. Selon la relation :

$$Q_{i} = Vit_{i}.A(H_{i}) = V_{i}.R_{c}^{2} \left[ Ar \cos \left( 1 - \frac{H_{i}}{R_{c}} \right) - \left( 1 - \frac{H_{i}}{R_{c}} \right) \sin \left( Ar \cos \left( 1 - \frac{H_{i}}{R_{c}} \right) \right) \right]$$
 Eq. 8-14

Avec  $Vit_i$  la vitesse (en m.s<sup>-1</sup>),  $A(H_i)$  la surface mouillée fonction de la hauteur  $H_i$  au pas de temps i (en m) et  $R_c$  le rayon de conduite (en m).  $R_c$  = 0.8 m en entrée du bassin et  $R_c$  =0.3 m en sortie.

On préfèrera cette relation à celle de Manning-Strickler qui est plus adaptée en régime permanent et uniforme.

Le logiciel EVOHE, développé par le LGCIE a été utilisé pour la pré-validation, correction et validation des données de débit au pas de temps de 2 minutes à partir de :

- L'incertitude empirique du capteur
- L'étendue physique du capteur
- Les relations d'étalonnage (pour le capteur de hauteur)

Le calcul de l'incertitude sur le volume écoulé  $u(V_t)$  est réalisé à partir des incertitudes sur les débits. L'incertitude type sur le débit est donnée par la LPI en supposant les paramètres indépendants :

$$u(Q_i)^2 = u(R_c)^2 \left(\frac{\partial Q_i}{\partial R_c}\right)^2 + u(h)^2 \left(\frac{\partial Q_i}{\partial h}\right)^2 + u(V_i)^2 \left(\frac{\partial Q_i}{\partial Vi}\right)^2$$
 Eq. 8-15

L'évaluation de l'incertitude sur le volume total  $V_t$  dépend de l'hypothèse faite sur le degré de corrélation des valeurs de débit  $Q_i$  mesuré au pas de temps de 2 minutes.

Dans le cas de valeurs non corrélées

$$u(V_t)^2 = \sum_{i=t_s}^{t_f} u(Q_i)^2$$

Dans le cas de valeurs totalement corrélées

$$u(V_t) = \sum_{i=t_d}^{t_f} u(Q_i)$$

En théorie, les valeurs de débit  $Q_i$  sont partiellement corrélées. Dans cette étude, l'incertitude sur le volume total  $u(V_t)$  a été calculée en prenant la moyenne des incertitudes dans le cas de valeurs non corrélées et totalement corrélées pour un gain de temps de calcul (logiciel EVOHE).

#### 8.2.3.2. Masses de MES

La masse moyenne évènementielle en MES  $\mathit{MME}_{\mathit{MES}}$  est calculée selon la relation :

$$MME_{MES} = CME_{MES}V_t$$
 Eq. 8-18

L'incertitude globale sur  $\mathit{MME}_{\mathit{MES}}$  est ensuite déterminée en appliquant la méthode de Monte-Carlo et en considérant la concentration en MES et le volume comme des lois normales de paramètres ( $\mathit{CME}_{\mathit{MES}}$ ,  $u(\mathit{CME}_{\mathit{MES}})$ ) et ( $V_t$ ,  $u(V_t)$ ) respectivement.

## 8.2.3.3. Masses de micropolluants organiques et ETM

#### Masses totales

Les masses moyennes évènementielles totales en micropolluants organiques et ETM en entrée et en sortie (notées indifféremment  $MME_{_t}$ ) sont déterminées par la relation :

$$MME_t = CME_t N_t$$
 Eq. 8-19

L'incertitude globale sur  $\mathit{MME}_t$  est ensuite déterminée à partir de ( $\mathit{CME}_t$ ,  $u(\mathit{CME}_t)$ ) et ( $V_t$ ,  $u(V_t)$ ) en supposant les distributions normales et en appliquant la méthode de Monte-Carlo.

#### Masses des phases particulaire et dissoute

L'analyse distincte des phases particulaire et dissoute pour les micropolluants organiques et dissoute pour les ETM permet de distinguer les masses de polluants en phase particulaire  $\mathit{MME}_p$  et les masses en phase dissoute  $\mathit{MME}_d$  selon les relations :

$$MME_n = CME_n V_t$$
 Eq. 8-20

$$MME_d = CME_d.V_t$$
 Eq. 8-21

La fraction massique dissoute et particulaire peut ainsi être directement évaluée par :

$$F_p = \frac{MME_p}{MME_p + MME_d}.100$$
 Eq. 8-22

$$F_d = \frac{MME_d}{MME_p + MME_d}.100$$
 Eq. 8-23

avec  $\boldsymbol{F_p}$  et  $\boldsymbol{F_d}$  les fractions massiques particulaire et dissoute.

Les incertitudes globales sur  $\mathit{MME}_p$  et  $\mathit{MME}_d$  sont également déterminées par la méthode de Monte-Carlo.

#### 8.2.4. Détermination des efficacités et incertitudes

L'ensemble des résultats sur les efficacités du bassin a été réalisé à partir des masses de polluants et non des concentrations étant donné qu'une différence de volumes a pu être constatée entre l'entrée et la sortie, à l'échelle évènementielle et sur le plus long terme.

#### 8.2.4.1. Efficacité vis-à-vis des MES

L'efficacité massique évènementielle en MES  $\mathit{EME}_{\mathit{MES}}$  est calculée selon la relation :

$$EME_{MES} = 1 - \frac{CME_{MES_S}.V_{t_S}}{CME_{MES_E}.V_{t_E}}$$
 Eq. 8-24

Avec  $CME_{MES_E}$  et  $CME_{MES_S}$  respectivement les concentrations moyennes évènementielles en MES en entrée et en sortie (en g.l<sup>-1</sup>)

 $V_{t_{\rm E}}$  et  $V_{t_{\rm S}}$  les volumes écoulés en entrée et en sortie (en l).

L'incertitude globale sur  $EME_{MES}$  est ensuite déterminée à partir de ( $CME_{MES_E}$ ,  $u(CME_{MES_E})$ ), ( $CME_{MES_S}$ ), ( $CME_{MES_S}$ )), ( $CME_{MES_S}$ )) en supposant les distributions normales et en appliquant la méthode de Monte-Carlo.

## 8.2.4.2. Efficacité massique vis-à-vis des micropolluants organiques et des ETM

#### > Efficacité totale

Les efficacités massiques évènementielles vis-à-vis des micropolluants organiques et des ETM ( $EME_t$ ) ont été déterminées sur le même principe que les  $EME_{MES}$ . A savoir :

$$EME_{t} = 1 - \frac{CME_{t_{s}} \cdot V_{t_{s}}}{CME_{t_{F}} \cdot V_{tE}}$$
 Eq. 8-25

Avec  $CME_{t_E}$  et  $CME_{t_S}$  respectivement les concentrations moyennes évènementielles totales en polluant en entrée et en sortie (en g. $\Gamma^1$ )

 $V_{t_{\rm E}}$  et  $V_{t_{\rm C}}$  les volumes écoulés en entrée et en sortie (en l).

L'incertitude globale sur  $\mathit{EME}_t$  est ensuite déterminée à partir de ( $\mathit{CME}_{t_E}$ ,  $\mathit{u}(\mathit{CME}_{t_E})$ ), ( $\mathit{CME}_{t_S}$ ) ( $\mathit{CME}_{t_S}$ )), ( $\mathit{V}_{t_E}$ ,  $\mathit{u}(\mathit{V}_{t_E})$ ), ( $\mathit{V}_{t_S}$ ,  $\mathit{u}(\mathit{V}_{t_S})$ ) en appliquant la méthode de Monte-Carlo.

# > Efficacité particulaire et dissoute

Comme pour les masses particulaire et dissoute, on peut déterminer une efficacité massique évènementielle particulaire  $EME_p$  et dissoute  $EME_d$  pour les micropolluants.

$$EME_{p} = 1 - \frac{CME_{p_{S}} V_{t_{S}}}{CME_{p_{F}} V_{t_{F}}}$$
 Eq. 8-26

$$EME_d = 1 - \frac{CME_{d_S} V_{t_S}}{CME_{d_E} V_{t_E}}$$
 Eq. 8-27

Avec

 $CME_{p_E}$  et  $CME_{p_S}$  les concentrations moyennes évènementielles particulaires en polluant en entrée et en sortie (en g.l<sup>-1</sup>)

 $CME_{d_E}$  et  $CME_{d_S}$  les concentrations moyennes évènementielles dissoutes en polluant en entrée et en sortie (en g.l<sup>-1</sup>)

 $V_{t_{\scriptscriptstyle E}}$  et  $V_{t_{\scriptscriptstyle S}}$  les volumes écoulés en entrée et en sortie (en l).

Le calcul des incertitudes est également réalisé en appliquant la méthode de Monte-Carlo selon la même procédure que précédemment.

## 8.2.5. Synthèse sur le compartiment eau

L'étude des micropolluants organiques et ETM dans les RUTP peut être récapitulée par le schéma ci-après, de l'étape de prélèvement au calcul final de l'efficacité massique évènementielle.

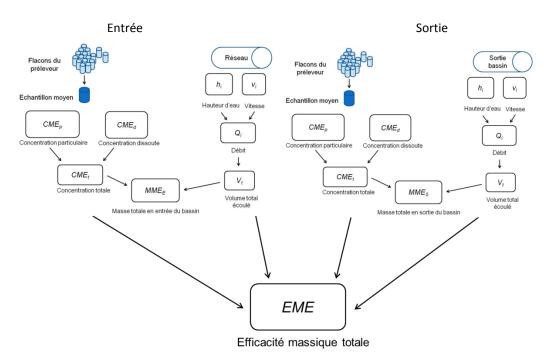


Figure 8-2. Récapitulatif des paramètres utilisés pour le calcul des CME et MME en entrée et en sortie et EME

# 8.3. Compartiment sédiments

La caractérisation physico-chimique des sédiments a été réalisée sur quelques points spécifiques. Aussi, les résultats présentés n'ont pas pour but de caractériser le site dans sa totalité et de manière spatialement continue. Seules les incertitudes liées aux analyses physiques ou chimiques et à la conservation des échantillons (pour le suivi des micropolluants) ont donc été pris en compte.

# 8.3.1. Incertitudes sur les paramètres traditionnels

#### 8.3.1.1. Sédiments accumulés

Les paramètres traditionnels mesurés dans les sédiments accumulés sont les matières sèches (MS), la matière volatile (MV), la masse volumique apparente du « sol » ( $\rho_a$ ) et des particules ( $\rho_s$ ) ainsi que la granulométrie.

Les incertitudes relatives aux MS, MV,  $\rho_a$  et  $\rho_s$  ont été déterminées sur le même principe que pour les concentrations en MES par exemple (application de la LPI et prise en compte de l'hétérogénéité des triplicats).

Les incertitudes liées à l'analyse granulométrique sont pour leur part, calculées en tenant compte uniquement du coefficient de variation entre les mesures réalisées en triplicats.

#### 8.3.1.2. Sédiments piégés

Les paramètres globaux mesurés sur les sédiments piégés sont les MES et la DCO conformément aux méthodes d'analyse présentées au chapitre 7. Le calcul des incertitudes pour ces paramètres est identique à la méthode utilisée dans les RUTP.

#### 8.3.2. Incertitudes sur les teneurs en micropolluants

#### 8.3.2.1. Sédiments accumulés

Les teneurs en polluants dans les sédiments accumulés sont exprimées en concentration particulaire  $C_{sed}$  (en  $\mu g.g^{-1}$  pour les ETM et  $ng.g^{-1}$  pour les polluants organiques).

L'incertitude globale sur la concentration  $\,C_{sed}\,$  est donnée par :

$$\left(\frac{\Delta C_{sed}}{C_{sed}}\right)^2 = \left(\frac{\Delta u_c}{u_c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_a}{u_a}\right)^2 \text{ avec } \frac{\Delta u_c}{u_c} = 10\%$$
 Eq. 8-28

Avec

 $\frac{\Delta u_a}{u_a}$  l'incertitude élargie relative liée aux incertitudes analytiques

 $\frac{\Delta u_c}{u_c}$  l'incertitude élargie relative liée à la conservation de l'échantillon

Les incertitudes analytiques  $u_a$  associées aux teneurs en micropolluants organiques sont identiques aux incertitudes analytiques évaluées sur la phase particulaire des échantillons de RUTP (voir paragraphe 8.2.2).

Concernant les ETM, les incertitudes ont été calculées dans le cadre des essais inter-laboratoires A.G.L.A.E sur des matrices de sédiments. Les valeurs sont présentées ci-après :

Tableau 8-4. Incertitudes relatives élargies liées à l'analyse des ETM et élements majeurs dans les sédiments

(en %, IC à 95%)

	$\Delta u_a$		$\Delta u_a$
	$/u_a$		$/u_a$
Al	13	Mn	10
As	10	Mo	26
Ва	8	Na	11
Ca	11	Ni	10
Cd	26	Р	12
Co	11	Pb	10
Cr	9	Sr	3
Cu	10	Ti	14
Fe	12	V	10
K	8	Zn	11
Mg	16	Pt	15

#### 8.3.2.2. Sédiments piégés

Les sédiments piégés constituent un ensemble solide-liquide assimilable à première vue à des eaux chargées en boues pour lesquelles seule la fraction particulaire  $C_p$  nous intéresse. Aussi, les incertitudes totales seront calculées à partir des incertitudes analytiques et de l'incertitude liée à la conservation de l'échantillon, conformément à l'Eq. 8-28 appliquée aux sédiments accumulés.

# 8.4. Compartiment atmosphérique

Les concentrations des eaux pluviales collectées ont été étudiées afin de déterminer les contributions des retombées atmosphériques totales (humides et sèches) sur les concentrations en entrée du bassin.

Les méthodes de calcul des concentrations totales à partir des concentrations en phase dissoute et particulaire pour les polluants organiques et des concentrations totales pour les ETM sont identiques aux méthodes présentées au 8.2.1 sur les eaux.

L'incertitude globale sur la concentration totale tient compte de l'incertitude liée à l'analyse chimique et la conservation de l'échantillon.

Etant donné l'utilisation mineure des données liées aux retombées atmosphériques totales dans le cadre de cette thèse, l'incertitude d'échantillonnage n'a pas été calculée. Néanmoins, une étude approfondie serait nécessaire (même si elle peut se révéler coûteuse) afin d'estimer par exemple les concentrations en MP dans les RAT ramenées à la surface du bassin versant.

Le calcul des incertitudes analytiques a été réalisé à partir de tests de répétabilité sur des eaux pluviales météoriques collectées sur site. Certaines substances n'ayant pas été détectées ou la masse collectée étant trop faible pour permettre l'analyse, il a été choisi d'utiliser les incertitudes en phases dissoute et particulaire évaluées sur les RUTP pour de telles substances. Le détail des incertitudes est présenté ci-après.

Tableau 8-5. Incertitudes analytiques sur les composés organiques dans les eaux pluviales

(en %, IC à 95%)

	$\Delta C_d / C$	$\Delta C_p$		$\Delta C_d / C$	$\Delta C_p$
	$C_d$	$/C_p$		$/C_d$	$C_p$
Nap	33	113	OP2EO	33	55
Acy	36	25*	NP1EO	24	54
Ace	25*	246	NP2EO	34	54
Flu	28	25*	Chlorf	25*	25*
Phé	17	113	Di	25*	25*
Α	25*	25*	Isop	25*	25*
Flh	18	122	Ald	25*	25*
Pyr	24	100	mec	25*	25*
BaA	48	50	24M	25*	25*
Chr	29	115	Car	25*	25*
BbF	45	123	Gly	76	25
BkF	25*	25*	AM	48	35
BaP	25*	25*	GIA	25*	25*
IP	25*	25*	B28	25*	28
Bper	25*	25*	B47	25*	104
4-OP	92	66	B99	25*	140
4-NP	34	40	B100	25*	25*
BPA	47	81	B153	25*	41
NPEC1	24	97	B154	25*	32
OP1EO	51	43	B183	25*	67
			B205	25*	25*
			B209	25*	63

<sup>\*</sup>expertise

Tableau 8-6. Incertitudes analytiques sur les ETM dans les eaux pluviales (en %, IC à 95%)

	$\frac{\Delta C_d}{C_d} = \frac{\Delta C_t}{C_t}$		$\frac{\Delta C_d}{C_d} = \frac{\Delta C_t}{C_t}$
As	9	V	7
Cd	8	Zn	7
Co	6	Al	6
Cr	8	Fe	5
Cu	10	Mn	6
Mo	9	Р	7
Ni	10	Na	8
Pb	10	K	8
Pt	7	Mg	6
Sr	8	Ca	7
Ti	6	Ва	8

# 8.5. Mode de présentation des résultats

Les résultats en concentrations, masses et efficacité seront présentés avec leur intervalle de confiance à 95%.

Des histogrammes ou des points présentés avec leur intervalle de confiance seront utilisées comme présenté sur la Figure 8-3 suivante.

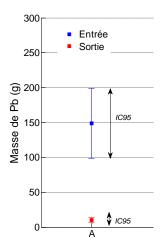


Figure 8-3. Exemple de représentation graphique des résultats (IC95: intervalle de confiance à 95%)

Lorsqu'un nombre suffisant de résultats a été acquis pour un paramètre mesuré, une représentation par boîte à moustaches ou « boxplot » sera privilégiée. Elle permet de représenter la distribution statistique d'un caractère dans une population étudiée. Rappelons que le principe de cette représentation fait apparaître :

- (i) la médiane.
- (ii) Les valeurs Q1 et Q3 représentant respectivement la valeur du premier (25%) et du troisième quartile (75%) des observations.
- (iii) les moustaches inférieure et supérieure délimitent les valeurs adjacentes définies respectivement par Q1-1.5\*(Q3-Q1) et Q3+1.5\*(Q3-Q1).
- (iv) les outliers, situés au-delà des valeurs adjacentes supérieure ou inférieure sont représentés par des points isolés.

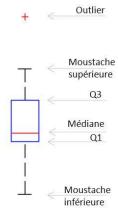


Figure 8-4. Boite à moustaches

## Conclusions de la partie II

Dans cette partie, le site d'étude ainsi que les matériels physiques et méthodologiques ont été présentés. Les stratégies d'échantillonnage et les méthodes analytiques ont été développées avec une attention particulière portée sur la contamination des systèmes de collecte.

L'étude des concentrations, masses et efficacités vis-à-vis des polluants s'accompagnera, dans la mesure du possible, d'une étude des incertitudes associées.

Le tableau suivant récapitule les différents paramètres étudiés dans les quatre compartiments.

### Synthèse des paramètres et compartiments étudiés

Compartiment	Paramètres physiques	Concentrations mesurées	Masses	Efficacité
	Volumes écoulés	MES	MES	MES
DUTD	Vitesse de chute	ETM*	ETM*	ETM*
RUTP		MP organiques*	MP organiques*	MP organiques*
		MVS, DCO, CO	MVS, DCO, CO	MVS, DCO, CO
	Granulométrie	MS, MV		
Sédiments accumulés	Masse volumique (apparente et des particules)	ETM		
		MP organiques		
		MES		
RAT		COD, COP		
NAI		ETM		
		MP organiques		
		MES		
Sédiments piégés		ETM		
		MP organiques		

<sup>\*</sup>total, dissous et particulaire

L'ensemble des campagnes de mesures sont récapitulées dans les tableaux en annexe 7. Elles ne seront pas toutes développées par la suite.

En plus des analyses destinées à l'évaluation de l'efficacité du bassin de retenue-décantation vis-à-vis des micropolluants sur les effluents en entrée, sortie et dans les sédiments, plusieurs campagnes ont été menées afin d'évaluer le caractère écotoxique des sédiments ou encore la contamination potentielle en bactéries fécales et autres pathogènes.

Les analyses ont été menées par différents laboratoires : POLDEN / LEHNA (Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés – IPE) UMR 5023 pour l'écotoxicité et le groupe de recherche « bactéries opportunistes pathogènes et environnement » de l'UMR 5557 Ecologie microbienne.

Une synthèse de l'étude d'écotoxicité menée sur les sédiments accumulés et dans les rejets urbains par temps de pluie est présentée en annexe 8.

Ces études ont fait l'objet de publications en collaboration avec des chercheurs du domaine de l'écotoxicologie et de la microbiologie. (Barraud *et al.* 2012 ; Gonzalez-Merchan *et al.* 2013a ; Gonzalez-Merchan *et al.* 2013b ; Sébastian *et al.* 2013a ; Sébastian *et al.* 2013b).

Christel SEBASTIAN 145

# Partie III: Résultats et discussion

### Introduction

Après avoir présenté l'état de l'art relatif au fonctionnement global des bassins de retenue des eaux pluviales en milieu urbain et après avoir exposé les matériels et les méthodes utilisés pour déterminer les performances d'un ouvrage vis-à-vis du piégeage des micropolluants, cette troisième partie a donc pour objectif final de présenter les résultats en matière d'efficacité vis-à-vis des micropolluants sur l'ouvrage instrumenté conformément aux objectifs rappelés à la partie précédente.

Pour ce faire, cette partie est divisée en cinq chapitres.

Le premier présente l'ensemble des campagnes réalisées sur les RUTP en entrée et sortie du système, sur les retombées atmosphériques (RAT) et sur les sédiments accumulés ou captés lors d'une pluie.

Le deuxième est consacré à la détermination des concentrations en micropolluants dans les RUTP en entrée et sortie de l'ouvrage et à la comparaison avec les données bibliographiques disponibles. Il présentera également les ordres de grandeur de la contribution des RAT à la pollution des eaux à l'exutoire du bassin versant.

Le troisième chapitre portera plus précisément sur l'évaluation de l'efficacité des ouvrages de retenue, en comparant directement les masses d'entrée et de sortie ou par le calcul des valeurs d'efficacité, à l'échelle évènementielle et pluri-évènementielle.

Le quatrième chapitre, axé sur l'étude des sédiments accumulés du bassin en différents points, permettra d'une part de vérifier si la caractérisation physique des sédiments est comparable aux caractérisations réalisées pour d'autres bassins de retenue existants et d'autre part si les micropolluants retrouvés dans les sédiments sont de même nature que ceux présents dans les RUTP en entrée ou en sortie de l'ouvrage. Il sera également consacré à l'estimation de teneurs en polluants dans les sédiments piégés au cours d'un évènement pluvieux.

Enfin, le cinquième chapitre explorera les possibilités de modélisation de l'efficacité d'abattement évènementielle des micropolluants au travers de différents types de modèles.

## **Chapitre 9 : Campagnes de mesures**

9.1.	Introduction	150
9.2.	RUTP	150
9.2	2.1. Campagnes d'étude des paramètres globaux et micropolluants	150
	9.2.1.1 Description	150
	9.2.1.2. Caractéristiques pluviométriques	151
9.2	2.2. Vitesses de chute	152
9.3.	Retombées atmosphériques	153
9.4.	Sédiments	154
9.4	.1. Campagnes	154
	9.4.1.1 Sédiments accumulés	154
	9.4.1.2 Sédiments piégés	154
9.4	.2. Caractéristiques pluviométriques pré-campagnes	155
9.5.	Problèmes rencontrés et mises en garde	155
9.6	Conclusions du chanitre	156

## **Chapitre 9: Campagnes de mesures**

### 9.1. Introduction

Ce premier chapitre a pour but de présenter les différentes campagnes, menées sur les RUTP, RAT et les sédiments accumulés et utilisées par la suite pour l'évaluation des performances du bassin de retenue.

### 9.2. RUTP

### 9.2.1. Campagnes d'étude des paramètres globaux et micropolluants

### 9.2.1.1 <u>Description</u>

Un total de 11 campagnes a été mené conjointement en entrée et en sortie du bassin de retenue-décantation Django Reinhardt dans le but de déterminer les concentrations en micropolluants. Comme expliqué dans la partie II - Chapitre 6, une double stratégie a été envisagée afin de suivre l'ensemble des polluants.

Le tableau ci-après présente les dates des campagnes menées ainsi que les polluants suivis. Quatre campagnes complémentaires menées uniquement sur les MES, MVS et DCO en entrée et sortie sont également indiquées.

Pour plus de lisibilité, les ETM et pesticides ont été séparés en plusieurs groupes.

Tableau 9-1. Campagnes Entrée/Sortie sur les RUTP – paramètres globaux et micropolluants

	date	MES	MVS	DCO	со	ETM I	ETM II	HAP	AP	PBDE	Pest I	Pest II	Pest III	Pest IV
1	21/12/2010	Χ		Χ										
Α	07/07/2011	Χ		Χ		X								
В	19/10/2011	Χ		Χ		Х								
2	03/11/2011	Χ												
3	05/12/2011	Χ	Χ	Χ										
С	07/12/2011	Χ						Χ	Χ		Χ		Χ	
4	14/12/2011	Χ	Χ	Χ										
D	05/01/2012	Χ	Χ		Χ							Х	Χ	
Е	19/03/2012	Χ	Χ		Χ	X	Χ		X*	Χ				Χ
F	03/04/2012	Χ						Χ	Χ		Χ		Χ	
G	12/04/2012	Χ	Χ		Χ	X	Χ	Χ						Χ
Н	20/05/2012	Χ				Х		Χ	Χ		Χ		Χ	
- 1	04/06/2012	Χ			Χ				X*	Χ				
J	02/07/2012	Χ			Χ	X	Χ	Χ				Х	Χ	Χ
K	12/09/2012	Χ			Χ	Χ	Χ	Χ				Χ	Х	
N. (	de campagnes	15	5	5	6	7	4	6	2-5	2	3	3	6	3
N.	de substances	-	-		•	5	17	16	2-8	9	15	20	7	3

\*APs, APEOs et BPA

ETM I : Cd, Cu, Ni, Pb, Zn

ETM II: As, Cr, Pt, Co, Mo, Sr, V, Ba, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, P

Pest I: Ala, Atr, Sim, Chlor, Dhex, Op DDT, Pp DDT, End, Ahex, Enb, Ghex, DDD pp, DDE pp, Bhex, Tri Pest II: Meh, Mec, 24D, 24M, Sme, Car, Itz, Clo, Pen, Ato, Met, Teb, Epo, Dif, Del, Fen, Trp, Fol, Irg, Ter

Pest III: Di, Ena, Ald, Iso, Chlorf, Isop, Die

Pest IV: Gly, GlA, AM

### 9.2.1.2. Caractéristiques pluviométriques

Les caractéristiques pluviométriques des évènements échantillonnés sont présentées dans le tableau suivant. Les évènements pluvieux ont été décomposés suivant la méthodologie proposée par (Métadier 2011), à savoir :

- 4h de temps sec minimum entre 2 pluies consécutives compte tenu des surfaces et des temps de concentrations des bassins versantes
- Une intensité moyenne de pluie supérieure ou égale à 0.1 mm.h<sup>-1</sup>
- Une durée de pluie supérieure ou égale à 4 minutes.

Tableau 9-2. Caractéristiques pluviométriques des campagnes RUTP Entrée/Sortie

	Date début pluie	Dp (h)	Ht (mm)	DTS (j)	Im (mm.h <sup>-1</sup> )	Imax <sub>5</sub> (mm.h <sup>-1</sup> )
1	21/12/2010 12:14	15.4	5.9	1.2	0.4	3
Α	07/07/2011 18:33	4.4	15.4	1.2	3.5	68.5
В	19/10/2011 05:59	6.1	9.6	9.1	1.6	7.6
2	03/11/2011 23:17	17.6	17.7	0.8	1.0	8.4
3	05/12/2011 01:43	2.3	5.3	0.7	2.3	27.1
С	07/12/2011 00:35	30.3	5.3	0.4	0.2	2.2
4	14/12/2011 10:39	0.2	0.7	0.5	4.5	6.1
D	04/01/2012 04:40	3.1	2.4	0.9	0.8	7.9
Ε	18/03/2012 04:26	11.8	11.5	0.7	1.0	4.7
F	03/04/2012 16:14	17.6	16.5	0.9	0.9	6.4
G	10/04/2012 18:39	4.7	7.6	0.2	1.6	6.2
Н	20/05/2012 14:23	25.0	25.7	0.9	1.0	26.2
-1	03/06/2012 05:42	14.7	24.2	0.4	1.6	17.4
J	01/07/2012 04:32	31.6	50.0	1.8	1.6	22.7
K	11/09/2012 16:25	19.0	18.5	9.8	1.0	19.0

Dp : durée de la pluie

Ht : hauteur totale précipitée

DTS : durée de temps sec précédent l'évènement pluvieux Im : intensité moyenne sur la durée de l'évènement Imax<sub>5</sub> : l'intensité maximale au pas de temps de 5 minutes

Chaque campagne concerne un évènement pluvieux spécifique excepté la campagne K où deux évèments successifs ont été échantillonnés.

Les caractéristiques des campagnes menées peuvent être comparées aux caractéristiques de l'ensemble des évènements pluvieux répertoriés sur le site entre 2003 et 2012 (Figure 9-1). On remarque une bonne représentativité des évènements pour ce qui est de la hauteur totale précipitée et la durée de pluie.

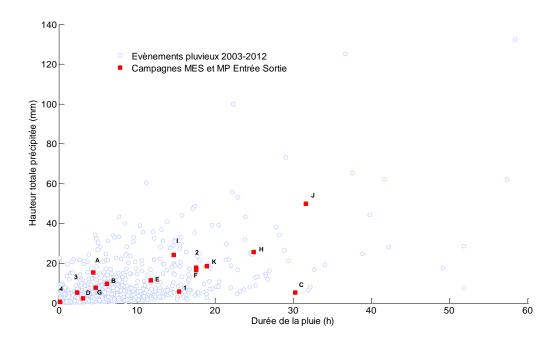


Figure 9-1. Hauteur précipitée en fonction de la durée de la pluie pour les évènements pluvieux entre 2003 et 2012

### 9.2.2. Vitesses de chute

Les mesures de vitesse de chute ont été réalisées sur des échantillons représentatifs des évènements pluvieux uniquement en entrée du bassin de retenue-décantation. Six campagnes ont été réalisées dans le cadre de ce travail de thèse. En complément, les mesures réalisées antérieurement sur le même site seront donc intégrées à la réflexion.

Les mesures de vitesse de chute nécessitent l'échantillonnage d'un grand volume d'eau (5 l). Aussi il n'a pas été possible d'étudier en parallèle les vitesses de chute et les concentrations en micropolluants.

Le tableau suivant regroupe les évènements pluvieux considérés.

Tableau 9-3. Evènements pluvieux des campagnes Vitesse de chute

	Date	Dp (h)	Ht (mm)	DTS (j)	Im (mm.h <sup>-1</sup> )	Imax <sub>5</sub> (mm.h <sup>-1</sup> )	Référence
α	24/03/2006	8.6	17.2	0.9	2.0	6.5	Torrès
β	09/04/2006	23.9	43.2	0.3	1.8	8.0	2008
γ	15/05/2009	28.9	26.2	0.4	0.9	14.9	
δ	26/06/2009	2.6	21.7	1.2	8.3	131.4	
ε	02/09/2009	8.5	8.2	1.4	0.7	17.9	Becouze- Lareure
ζ	17/12/2009	23.2	5.7	0.8	0.2	2.4	2010
η	08/12/2009	8.6	4.8	0.2	0.6	11.9	
θ	20/01/2010	6.7	2.7	0.2	0.4	2.8	
ι	26/05/2010	6.0	24.7	13.8	4.1	51.1	
K	15/04/2012	41.7	62.1	2.0	1.5	5.3	
λ	08/10/2012	1.8	1.8	0.2	1.0	5.8	Cette
μ	10/10/2012	12.0	5.6	0.5	0.5	13.8	thèse
ν	26/10/2012	29.4	21.3	4.3	0.7	6.1	
ξ	10/11/2012	12.2	21.7	0.3	1.8	13.2	

## 9.3. Retombées atmosphériques

Les retombées atmosphériques ont été étudiées sur 7 campagnes en parallèle des concentrations en entrée du bassin de retenue-décantation. Six campagnes sont communes au prélèvement des RUTP en entrée et sortie du bassin.

Tableau 9-4. Campagnes Entrée RUTP et RAT

	date	MES	со	ETM I	ETM II	HAP	AP	PBDE	Pest I	Pest II	Pest III	Pest IV
X	26/10/2011	Х	Х			Х				Х	Х	Х
D	05/01/2012	Χ	Χ							Χ	Χ	
Ε	10/03/2012	Χ	Χ	Χ	Χ		X*	Χ				Χ
G	12/04/2012	Χ	Х	Х	Χ	Χ						Х
I	04/06/2012	Χ	Χ				X*	Χ				
J	02/07/2012	Χ	Х	Х	Χ	Χ				Χ	Χ	Х
K	12/09/2012	Χ	Х	Χ	Χ	Х				Χ	Χ	
	n	7	7	4	4	4	2	2	0	4	4	4
N.	de substances	-		5	17	16	8	9	15	20	7	3

\*APs, APEOs et BPA

ETM I : Cd, Cu, Ni, Pb, Zn

ETM II: As, Cr, Pt, Co, Mo, Sr, V, Ba, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Mg, P

Pest I: Ala, Atr, Sim, Chlor, Dhex, Op DDT, Pp DDT, End, Ahex, Enb, Ghex, DDD pp, DDE pp, Bhex, Tri Pest II: Meh, Mec, 24D, 24M, Sme, Car, Itz, Clo, Pen, Ato, Met, Teb, Epo, Dif, Del, Fen, Trp, Fol, Irg, Ter

Pest III: Di, Ena, Ald, Iso, Chlorf, Isop, Die

Pest IV: Gly, GIA, AM

### 9.4. Sédiments

### 9.4.1. Campagnes

Les sédiments accumulés et les sédiments piégés au cours d'un évènement pluvieux ont été étudiés distinctement.

### 9.4.1.1 Sédiments accumulés

Les sédiments accumulés ont fait l'objet de campagnes visant à les caractériser physiquement et chimiquement.

Le détail des campagnes est présenté ci-après.

Au cours de ces campagnes, la répartition spatiale a été étudiée ou différentes couches ont été prélevées afin d'étudier une possible stratification.

Tableau 9-5. Campagnes sur les sédiments accumulés

	date	Répartition spatiale	Etude de couches	MS	MV	Granulométrie	ETM*	НАР	Pesticides**	PBDE	AP <sup>2</sup>	ρα	ρ <sub>d</sub>
I	29/07/2010											Χ	
Ш	06/09/2010											Χ	
Ш	29/11/2010	Χ		Χ									
IV	18/01/2011	Χ		Χ	Χ							Χ	
V	08/03/2011	Χ		Χ	Χ	X						Χ	
VI	31/03/2011	Χ	Χ	Χ									
VII	14/06/2011			Χ	Χ	X	Χ	Χ	Χ		Χ	Χ	
VIII	17/10/2011			Χ	Χ	X							
IX	14/03/2012	Χ	Χ	Χ	Χ	X	Χ	Χ	Χ	Χ	Х	Χ	
Χ	09/07/2012			Χ	Χ	X	Χ	Χ	Χ		Χ	Χ	
ΧI	16/11/2012			Χ	Х	Χ							Χ

<sup>\*</sup> Cd, Cu, Zn, Pb et Ni, sauf pour la campagne IX où tous les ETM et élements majeurs ont été recherchés

### 9.4.1.2 Sédiments piégés

Les sédiments piégés ont fait l'objet d'une campagne, en parallèle des RUTP. Lors de la campagne B, les métaux ont été mesurés dans les RUTP en entrée, sortie du bassin et dans les sédiments piégés. Les HAPs, pesticides et alkylphénols ont été analysés en entrée et dans les sédiments piégés seulement (dû à un dysfonctionnement du préleveur muni de flacons en verre en sortie).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>4-OP et 4-NP sauf pour la campagne IX où les APs, APEOs et BPA ont été recherchés

<sup>\*\*</sup>Ala, Atr, Sim, Chlor, Dhex, Op DDT, Pp DDT, End, Ahex, Enb, Ghex, DDD pp, DDE pp, Bhex, Tri, Di, Ena, Ald, Iso, Chlorf, Isop, Die sauf campagne IX: Meh, Mec, 24D, 24M, Sme, Car, Itz, Clo, Pen, Ato, Met, Teb, Epo, Dif, Del, Fen, Trp, Fol, Irg, Ter, Gly, GlA, AM, Di, Ena, Ald, Iso, Chlorf, Isop, Die

### 9.4.2. Caractéristiques pluviométriques pré-campagnes

Les caractéristiques des évènements pluviométriques précédant les campagnes d'échantillonnage de sédiments accumulés peuvent être intéressantes dans l'interprétation des résultats. Le Tableau 9-6 présente ces différentes caractéristiques.

Tableau 9-6. Caractéristiques pluviométriques des évènements précédant les campagnes d'échantillonnage des sédiments accumulés

	date camp	DTS camp*	Date début dernière pluie	Dp (h)	Ht (mm)	DTS pluie** (j)	Im (mm.h <sup>-1</sup> )	Imax <sub>5</sub> (mm.h <sup>-1</sup> )
1	29/07/2010	10h	28/07/2010 23:31	3.6	3.4	1.3	0.9	11.0
П	06/09/2010	9j 8h	28/08/2010 01:40	0.7	0.4	0.8	0.5	1.9
Ш	29/11/2010	3j 16h	25/11/2010 17:16	1.5	2.9	0.2	2.0	5.9
IV	18/01/2011	5j 20h	12/01/2011 14:06	11.5	2.1	0.6	0.2	1.7
V	08/03/2011	9j 2h	27/02/2011 07:35	0.3	0.1	0.2	0.3	0.7
VI	31/03/2011	1h	31/03/2011 08:57	4.5	6.6	0.3	1.5	5.6
VII	14/06/2011	17h	13/06/2011 17 :05	0.2	0.2	5.3	0.9	1.3
VIII	17/10/2011	7j 7h	09/10/2011 18 :15	8.5	1.1	0.2	0.1	3.6
IX	14/03/2012	6j 12h	07/03/2012 21:35	9.6	6.5	1.9	0.7	4.0
Χ	09/07/2012	1j 9h	08/07/2012 01:16	3.7	7.9	2.0	2.1	37.2
ΧI	16/11/2012	5j 3h	11/11/2012 06:35	0.4	0.1	0.7	0.4	0.8

<sup>\*</sup>DTS camp : durée de temps sec précédant la campagne

### 9.5. Problèmes rencontrés et mises en garde

Le nombre de campagnes réalisées sur le suivi des micropolluants est plus faible qu'espéré sur la période 2010-2012. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cela :

- (i) La première année de thèse a été consacrée au choix des méthodes de prélèvement, stockage et envoi d'échantillons ainsi que le développement de méthodes analytiques par les laboratoires partenaires.
- (ii) L'année 2011 a été une année très sèche à l'échelle nationale mais aussi locale. A la faveur d'un printemps exceptionnellement sec (le plus sec depuis au moins 1959), mais aussi d'un automne sec, 2011 compte donc parmi les années les plus sèches que la France ait connues au cours des cinquante dernières années (Météo France).
- (iii) Quelques problèmes techniques liés à l'âge avancé des systèmes de mesures sont venus perturber les campagnes. Aussi, une coupure d'électricité en entrée ou sortie du site conduisait à l'annulation de la campagne de prélèvement. Parmi les problèmes les plus souvent rencontrés, la rupture des tubes de pompes péristaltiques entre le réseau et le bungalow de mesures a été très fréquente. Ceci s'explique par le niveau des rejets urbains de temps sec plus faible aujourd'hui que lors de la mise en route du site en 2002. Le débit des pompes ne semble plus adapté aux rejets actuels. Ce niveau plus faible est lié à la diminution du nombre de raccordement des

<sup>\*\*</sup>DTS pluie : durée de temps sec précédant la dernière pluie

- entreprises du bassin versant (moins d'entreprises, plus de surveillance des rejets non autorisés). Parmi les problèmes techniques, des arrêts ou défaillances ponctuels des systèmes d'acquisition ont été notés (orage violent, obstruction du tuyau d'aspiration de la pompe...).
- (iv) Le curage des sédiments du bassin a monopolisé le site de novembre 2012 à mai 2013 ne permettant pas prélèvement durant cette période.
- (v) Enfin rappelons que ce travail constitue une partie du programme ANR INOGEV (Programme Villes durables) qui avait pour ambition notamment d'acquérir et de rassembler sur différents observatoires des données comparables collectées selon les mêmes protocoles de prélèvement et d'analyse à l'exutoire de différents bassins versants pluviaux. Le consortium avait choisi de faire réaliser chaque type d'analyses (ETM, HAPs, PBDEs, Pesticides, ...) par le même laboratoire partenaire pour tous les sites. Cela a considérablement compliqué les procédures. Par exemple pour certaines familles de polluants il n'était possible d'échantillonner que des évènements se produisant entre le dimanche après-midi et le mercredi matin pour rendre compatible délais d'acheminement, analyses pendant les heures ouvrables et qualité des résultats...

Devant le nombre de campagnes réalisées, il conviendra donc de proposer une interprétation nuancée des résultats. Cela montre une fois de plus la difficulté de l'observation *in situ*.

### 9.6. Conclusions du chapitre

Les campagnes exploitées par la suite ont été présentées. Un total de 15 campagnes a été étudié sur les RUTP en entrée et en sortie du bassin de retenue Django Reinhardt, parmi lesquelles 11 campagnes ont été consacrées à l'analyse des micropolluants. La vitesse de chute des particules a été mesurée sur 6 évènements en entrée, complétés par 8 évènements d'études antérieures. Les retombées atmosphériques totales ont été collectées sur 7 évènements, en parallèle des campagnes dédiées aux RUTP en entrée et en sortie (sauf pour une campagne, uniquement l'entrée a été échantillonnée).

Concernant les sédiments, 11 campagnes ont été menées sur les sédiments accumulés et 1 campagne sur les sédiments piégés au cours d'un évènement pluvieux.

La suite de l'étude sera basée sur les différents jeux de résultats obtenus à partir de ces campagnes in-situ.

## **Chapitre 10 : Compartiment eau**

10.1.	Int	croduction	158
10.2.	Dé	termination des volumes	158
10.2	2.1.	Rappel de la méthodologie	158
10.2	2.2.	Examen de la représentativité des volumes prélevés lors de notre étude	158
	10.2.	2.1. Volumes écoulés au cours des évènements pluvieux (Entrée et sortie du bassin)	158
	10.2.	2.2. Volumes prélevés au cours des évènements pluvieux	160
	10.2.	2.3. Taux de couverture des évènements pluvieux	161
	10.2.	2.4. Conclusions	162
10.3.	Ca	ractérisation physico-chimique : paramètres traditionnels	162
10.3	3.1.	Concentrations en MES et MVS, DCO et CO	162
10.3	3.2.	Vitesse de chute	163
10.4.	Co	ncentrations en micropolluants en entrée et sortie	164
10.4	4.1.	Occurrence de détection et quantification	164
10.4	1.2.	Concentrations en micropolluants	166
	10.4.	2.1. Les éléments traces métalliques et élements majeurs	166
	10.4.	2.2. Les HAPs	168
	10.4.	2.3. Alkylphénols, alkylphénols ethoxylates, Bisphénol A et PBDEs	169
	10.4.	2.4. Pesticides	171
10.4		Ordres de grandeur de la contribution des RAT à la pollution des eaux à l'exutoire du bassin 172	versant
10.5.	Co	nclusions du chapitre	174

## **Chapitre 10: Compartiment eau**

### 10.1. Introduction

Dans ce chapitre seront abordés (i) la détermination des volumes écoulés et prélevés, fonction du débit mesuré en continu et qui sont des données nécessaires pour l'évaluation des masses de polluants, (ii) les niveaux de concentrations des polluants traditionnels et micropolluants dans les RUTP en entrée et en sortie de l'ouvrage comparés aux données bibliographiques et (iii) la contribution des RAT à la pollution des eaux à l'exutoire d'un bassin versant.

### 10.2. Détermination des volumes

### 10.2.1. Rappel de la méthodologie

Comme présenté dans la partie II-Chapitre 8, les volumes écoulés ainsi que les intervalles de confiance à 95% ont été estimés à partir :

- de la relation  $Q_i = f(H_i, v_i)$  au pas de temps de 2 minutes
- de la loi de propagation des incertitudes en supposant les paramètres non complètement corrélés.

La première étape de ce travail a été de vérifier que les volumes prélevés automatiquement étaient bien représentatifs des volumes réellement écoulés et que les volumes écoulés ou prélevés en entrée ont été conservés en sortie du bassin.

# 10.2.2. Examen de la représentativité des volumes prélevés lors de notre étude

# 10.2.2.1. <u>Volumes écoulés au cours des évènements pluvieux (Entrée et sortie du bassin)</u>

Les volumes écoulés (Entrée et Sortie du bassin) des 15 évènements pluvieux liés à l'étude des micropolluants sont donnés au Tableau 10-1 et représentés en Figure 10-1.

- 11 404		, , ,		- •
Tableau 10-1.	Valumas	C ACOULAG A	an antraa at a	a cartia

		EN	TREE	so	RTIE	$\frac{V_{e_E}-V_{e_S}}{V}$ . 100 (%)
	date	$V_{e_E}(m^3)$	$\Delta V_{e_E}$ (m <sup>3</sup> )	$V_{e_S}$ (m <sup>3</sup> )	$\Delta V_{e_S}$ (m <sup>3</sup> )	$\overline{V_{e_E}}$ . 100 (%)
1	21/12/2010	2368	327	2692	145	-13.7%
Α	07/07/2011	7118	377	5892	247	17.2%
В	19/10/2011	4451	205	3640	164	18.2%
2	03/11/2011	15270	870	17389	713	-13.9%
3	05/12/2011	3013	169	3004	138	0.3%
С	07/12/2011	4386	360	4582	225	-4.5%
4	14/12/2011	552	45	535	28	3.1%
D	05/01/2012	1255	99	1330	66	-6.0%
Е	19/03/2012	8194	434	6454	278	21.2%
F	03/04/2012	1550	119	1146	56	26.1%
G	12/04/2012	18879	963	18627	708	1.3%
Н	20/05/2012	21046	1158	21832	873	-3.7%
I	04/06/2012	21708	955	21516	732	0.9%
J	02/07/2012	40653	1707	41743	1378	-2.7%
K	12/09/2012	15527	745	13828	525	10.9%

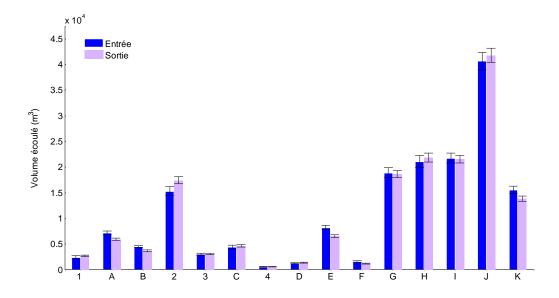


Figure 10-1. Volumes écoulés Entrée Sortie

On remarque bien évidemment une variabilité des volumes ruisselés au cours du temps. Les volumes écoulés lors de l'année 2011, particulièrement sèche dans le département, sont très inférieurs aux volumes collectés durant le printemps-été 2012.

En comparant les volumes écoulés en entrée et sortie du bassin, les écarts sont inférieurs à 20 % exceptés pour deux évènements (E et F). Durant l'évènement E, un orifice du bassin a été obstrué empêchant l'écoulement immédiat des eaux vers la sortie. Bien que les volumes écoulés en entrée et sortie soient faibles au cours de

l'évènement F une différence de 26 % est notée. L'écart est dû à la présence d'une lame d'eau dans le bassin avant l'évènement pluvieux certainement due à un rejet industriel qui s'est poursuivi également à la fin de l'évènement pluvieux.

### 10.2.2.2. <u>Volumes prélevés au cours des évènements pluvieux</u>

Les volumes prélevés peuvent différer des volumes écoulés pour plusieurs raisons :

- Etant donné que la programmation est réalisée sur le temps à partir des prévisions météorologiques, certains échantillonnages n'ont pas permis de couvrir la totalité de l'évènement pluvieux.
- Au contraire, le volume prélevé comprend le volume écoulé lors de l'évènement pluvieux ainsi qu'une partie de « temps sec » car des flacons de 1 L sont utilisés avec une fréquence de prélèvement variable.

Au final, 15 prélèvements Entrée/Sortie ont pu être exploités (cf Tableau 10-2 et Figure 10-2).

Tableau 10-2. Volumes prélevés Entrée Sortie

		EN	ITREE	sc	ORTIE	
	date	$V_{p_E}(m^3)$	$\Delta V_{p_E}$ (m <sup>3</sup> )	$V_{p_S}(m^3)$	$\Delta V_{p_S}$ (m <sup>3</sup> )	$rac{V_{p_E}-V_{p_S}}{V_{p_E}}$ . 100 (%)
1	21/12/2010	2355	323	2705	152	-14.9%
Α	07/07/2011	6909	352	5274	211	23.7%
В	19/10/2011	4460	210	3649	171	18.2%
2	03/11/2011	10963	592	15615	625	-42.4%
3	05/12/2011	3029	173	3008	141	0.7%
С	07/12/2011	4049	312	4329	203	-6.9%
4	14/12/2011	600	56	559	37	6.8%
D	05/01/2012	1281	105	1336	69	-4.3%
Ε	19/03/2012	8326	458	6515	293	21.8%
F	03/04/2012	1758	141	1104	55	37.2%
G	12/04/2012	14095	648	12385	433	12.1%
Н	20/05/2012	957	88	839	53	12.3%
1	04/06/2012	21728	956	21522	732	0.9%
J	02/07/2012	38495	1540	38264	1224	0.6%
K	12/09/2012	15538	746	13854	526	10.8%

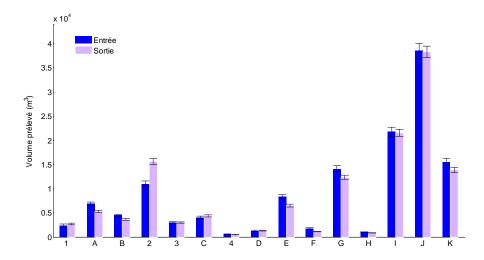


Figure 10-2. Volumes prélevés Entrée-Sortie

Globalement les volumes prélevés en entrée et sortie sont en bonne adéquation. Ces écarts sont majoritairement inférieurs à 20 % exceptés pour 4 évènements (A, 2, E et F). L'écart maximum (42%) est dû au prélèvement d'un évènement en entrée et de deux évènements en sortie.

Les écarts lors des prélèvements E et F sont expliqués de la même façon que les écarts liés aux écoulements.

Pour les autres évènements prélevés, les volumes entrée et sortie sont dans la gamme d'incertitudes.

### 10.2.2.3. <u>Taux de couverture des évènements pluvieux</u>

Le taux de couverture est défini par le ratio entre le volume prélevé et le volume écoulé et peut être estimé en entrée et en sortie.

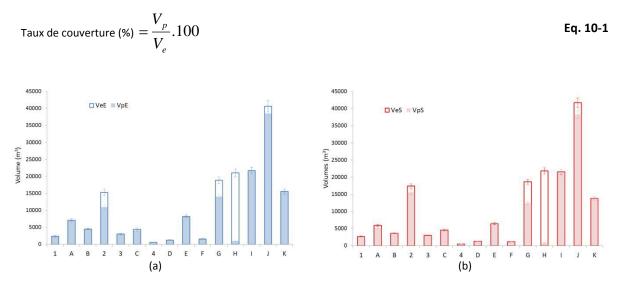


Figure 10-3. Taux de couverture des volumes en (a) Entrée ; (b) Sortie

Tableau 10-3. Taux de couverture Entrée et Sortie

	date	Taux de couverture Entrée (%)	Taux de couverture Sortie (%)
1	21/12/2010	99	101
Α	07/07/2011	97	90
В	19/10/2011	100	100
2	03/11/2011	72	90
3	05/12/2011	101	100
С	07/12/2011	92	94
4	14/12/2011	109	105
D	05/01/2012	102	100
Е	19/03/2012	102	101
F	03/04/2012	113	96
G	12/04/2012	75	66
Н	20/05/2012	5	4
I	04/06/2012	100	100
J	02/07/2012	95	92
K	12/09/2012	100	100

Le taux de couverture des évènements par le prélèvement est bien respecté (compris entre 72 % et 113 % pour l'entrée et entre 66 % et 105 % pour la sortie), comme présenté au Tableau 10-3 et Figure 10-3.

Cependant, le prélèvement effectué lors de l'évènement H représente seulement 5% et 4 % des volumes écoulés respectivement en entrée et en sortie du bassin. Ce faible taux de couverture est dû à une programmation sous-estimée liée aux prévisions météorologiques. Cette particularité sera prise en compte lors des calculs d'efficacité.

L'annexe 9 présente un exemple d'hydrogramme en entrée et en sortie des évènements en distinguant volumes écoulés et prélevés (campagne D).

### 10.2.2.4. <u>Conclusions</u>

De manière générale, les volumes prélevés lors des campagnes de prélèvement sont fidèles aux volumes réellement écoulés. Les écarts de volumes prélevés entre l'entrée et la sortie de l'ouvrage sont inférieurs à 20% et sont en accord avec les écarts des volumes réellement écoulés.

# 10.3. Caractérisation physico-chimique : paramètres traditionnels

### 10.3.1. Concentrations en MES et MVS, DCO et CO

Les résultats prennent en compte les incertitudes sur l'échantillonnage, la conservation et les incertitudes analytiques conformément aux méthodes décrites dans la partie II – Chapitre 8. Les incertitudes élargies sont données avec un intervalle de confiance à 95%.

Tableau 10-4. Concentrations en MES, MVS, COD, COP, DCO <sub>totale</sub> et DCO <sub>dissous</sub> en entrée et en sortie
(en mg.l <sup>-1</sup> ) et incertitudes élargies correspondantes

		ı	VIES			MVS	;		COD	)	(	СОР		DC	O <sub>tota</sub>	ile	DC	O <sub>diss</sub>	ous
		r	1=15			n=5			n=6		ı	n=6			n=4			n=4	,
	min	67.5	±	23.5	31.3	±	10.7	3.0	±	1.0	10.6	±	3.7	71.1	±	26.6	11.7	±	4.4
Entrée	max	177.6	±	61.9	71.5	±	24.0	6.0	±	2.1	28.0	±	9.8	216.7	±	81.1	47.5	±	17.8
	médiane	100.4	±	35.0	55.3	±	18.8	4.5	±	1.6	15.8	±	5.5	158.3	±	58.6	21.4	±	7.9
	moyenne	115.6	±	39.3	52.2	±	17.7	4.5	±	1.6	17.4	±	6.1	151.1	±	55.9	25.5	±	9.4
	min	13.6	±	4.7	15.6	±	5.4	3.0	±	1.0	2.7	±	0.9	42.8	±	16.0	9.4	±	3.5
ë	max	69.2	±	24.1	45.6	±	15.3	7.2	±	2.5	12.4	±	4.3	107	±	40.1	34.5	±	12.9
Sortie	médiane	41.0	±	14.4	26.9	±	9.1	4.2	±	1.5	6.4	±	2.2	62.7	±	23.2	28.8	±	10.7
	moyenne	43.4	±	14.8	27.5	±	9.3	4.7	±	1.6	6.8	±	2.4	68.8	±	25.5	25.4	±	9.4

L'ensemble des données acquises en entrée du bassin de retenue-décantation est cohérent avec les données de la littérature, obtenues à l'exutoire de bassins versants drainés par un réseau séparatif.

Les concentrations en MES et DCO sont proches des valeurs déjà obtenues sur le même site en entrée (Becouze-Lareure 2010 ; Métadier 2011) et en sortie (Gonzalez-Merchan 2012).

Les concentrations en COD et COP sont également dans la gamme des résultats de la bibliographie (Fuchs *et al.* 2004).

Les MVS, peu étudiées dans la littérature, sont inférieures aux données obtenues à l'exutoire de réseau unitaire (concentration médiane de 140 mg.l<sup>-1</sup> obtenue par Gromaire 1998).

### 10.3.2. Vitesse de chute

Les vitesses de chute médianes  $V_{50}$  mesurées en entrée du bassin de retenue-décantation sont comprises entre 0.1 et 1.48 m.h<sup>-1</sup>. Elles sont dans les fourchettes des valeurs de la littérature pour des effluents du même type. Elles sont semblables à celles obtenues par (Becouze-Lareure 2012) qui obtenait de 0.1 à 1.5 m.h<sup>-1</sup> sur 6 évènements et (Torres 2008) avec 0.8 m.h<sup>-1</sup> sur deux évènements sur le même site et le même protocole.

La variabilité inter-évènementielle est marquée et peut être liée aux caractéristiques pluviométriques des 14 évènements étudiés.

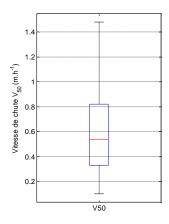


Figure 10-4. Boite à moustaches des vitesses de chute médianes V<sub>50</sub> en entrée du site

Pour le vérifier, nous avons réalisé un calcul de corrélation dont la matrice de Pearson est donnée au Tableau 10-5 et en considérant comme variables explicatives les caractéristiques pluviométriques des évènements, le volume total écoulé et le débit maximum mesuré au pas de temps de 2 minutes en entrée.

Tableau 10-5. Matrice de corrélation de Pearson sur 14 évènements

V	<sub>50</sub> (m.h <sup>-1</sup> )	•							
	-0.1352	Dp (h)		_					
	0.2029	0.702	Ht (mm)						
	0.5549	-0.3293	0.2399	Im (mm.h <sup>-1</sup> )					
	0.5952	-0.3878	0.0571	0.9514	Imax (mm.h <sup>-1</sup> )				
	0.5894	-0.3864	0.0625	0.953	0.9999	Imax5 (mm.h <sup>-1</sup> )		_	
	-0.0941	-0.0693	0.1785	0.3124	0.2424	0.2505	DTS (Nj)		
	0.1263	0.4071	0.7403	0.2314	0.046	0.0502	0.1237	$V_E (m^3)$	
<u>-</u>	0.3812	-0.2338	0.237	0.8724	0.8474	0.8505	0.5916	0.3053	$Q_{E_{max}}$ (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )

Avec V<sub>50</sub> la vitesse de chute médiane

Dp la durée de la pluie

Ht la hauteur totale précipitée

Im, Imax et Imax5 les intensités moyenne, maximale sur 2 min et sur 5 minutes

DTS la durée de temps sec précédant l'évènement pluvieux

V<sub>E</sub> le volume écoulé en entrée

 $Q_{E_{max}}$  le débit maximal en entrée sur 2 minutes

D'après la matrice qui définit les coefficients de corrélation r, il semblerait que la vitesse de chute médiane soit la plus corrélée aux intensités pluviométriques sans que la corrélation ne soit très bonne. Cette observation a déjà été faite lors d'une étude antérieure sur le même site mais en étudiant les caractéristiques de 6 évènements autres que les notres (Becouze-Lareure 2010). Cependant, contrairement aux résultats de l'étude antérieure, il ne semble pas y avoir de corrélation nette entre la vitesse de chute médiane V50 et le débit maximal écoulé en entrée  $Q_{E_{max}}$ .

## 10.4. Concentrations en micropolluants en entrée et sortie

### 10.4.1. Occurrence de détection et quantification

Les occurrences de détection et quantification des micropolluants (détectés au moins une fois en entrée et/ou en sortie) sont présentées sur la Figure 10-5. On considère qu'une substance est détectée si elle a été détectée en phase dissoute et/ou particulaire, de même pour une substance quantifiée.

Si une substance a été détectée mais non quantifiée, une concentration égale à LOQ/2 lui est attribuée pour le calcul ultérieur d'efficacité.

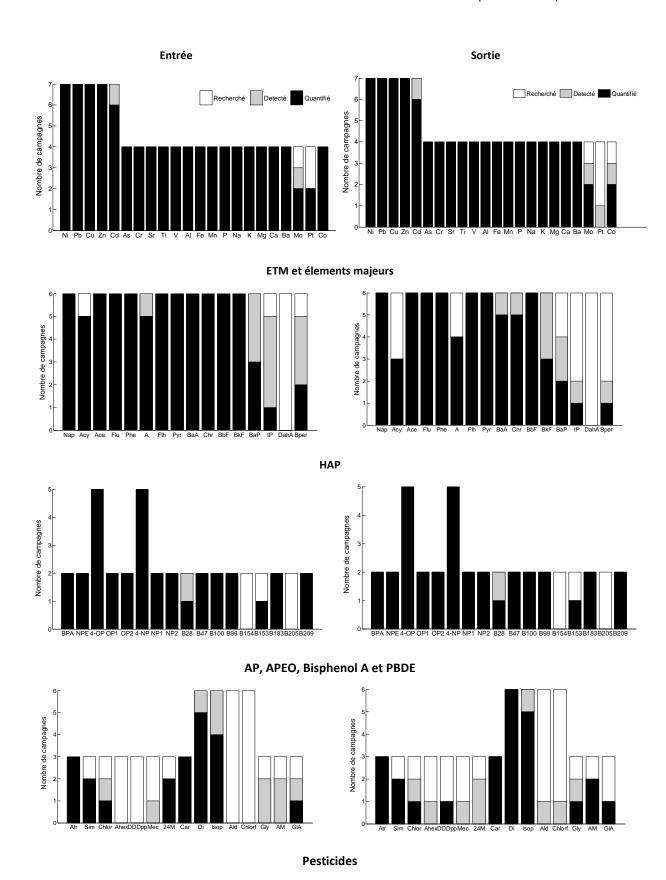


Figure 10-5. Détection et quantification des micropolluants

Parmi les 100 substances recherchées, 67 ont été détectées au moins une fois en entrée ou en sortie. Tous les ETM ont été détectés et quantifiés de même que pour les HAPs (sauf le Dibenzo(a,h)antracène jamais détecté). Tous les alkylphénols, alkylphénols éthoxylés et Bisphénol A et 7 PBDEs sur 9 ont été détectés et quantifiés. Seulement 15 pesticides sur 45 ont été détectés et 10 quantifiés en entrée ou en sortie.

Les occurrences de détection obtenues peuvent être comparées, en entrée aux occurrences obtenues à l'exutoire de deux bassins versants munis de réseau séparatif en région parisienne (Sucy-en-Brie, résidentiel, 261 ha) et en région nantaise (Pin Sec, résidentiel et habitat collectif, 30 ha). Ces sites ont été étudiés dans le cadre du projet INOGEV, selon les mêmes stratégies d'échantillonnage que Django Reinhardt.

Les occurrences de détection des ETM et HAPs sont proches entre les trois sites exceptés pour le Cobalt, Molybdène et le Platine (occurrence plus élevée à Chassieu).

Sur les trois sites, ont été détectés Isoproturon, Diuron, Carbendazime, 2,4-MCPA, Mecoprop, Glyphosate, AMPA et Glyphosate ammonium avec des occurrences toutefois plus importantes pour Sucy et Chassieu. L'utilisation et l'application de certains pesticides en milieu urbain est donc fortement suspectée.

L'ensemble des PBDE (à l'exception des B153, 154 et 183) a été détecté sur l'ensemble des trois sites, de même que l'ensemble des alkylphénols et dérivés (Gasperi *et al.* 2013). Il est donc légitime de s'intéresser à ces composés.

### 10.4.2. Concentrations en micropolluants

Les concentrations totales en micropolluants ont été déterminées en entrée et en sortie du site à partir des concentrations dissoutes et particulaires. L'annexe 10 détaille les concentrations pour chaque polluant et campagne.

### 10.4.2.1. <u>Les éléments traces métalliques et élements majeurs</u>

Les résultats des concentrations moyennes évènementielles en entrée et en sortie du bassin sont donnés au Tableau 10-6 avec leurs incertitudes relatives élargies.

Les concentrations totales obtenues en entrée sont proches des valeurs de la littérature (Becouze-Lareure 2010 ; Lamprea et Ruban 2011 ; Percot 2012), plus particulièrement à l'exutoire de bassins versants industriels pour les ETM traditionnellement étudiés (Cd, Cu, Zn, Ni, Pb) (Becouze-lareure 2010 ; Pitt 2004).

D'après les données de (Gasperi *et al.* 2013), les niveaux de concentrations en Chrome et Nickel sont plus élevés à l'exutoire du bassin versant étudié que sur les sites de Sucy et Pin Sec, potentiellement lié à l'activité industrielle du site.

Concernant les autres éléments, les valeurs obtenues sont en général supérieures aux concentrations moyennes acquises à l'entrée du même site dans une étude antérieure mais la prise en compte des incertitudes dans notre étude minimise les différences observées (Cf. Tableau 10-7).

Les concentrations en sortie peuvent être comparées, à titre indicatif aux valeurs de NQE décrites dans la Directive Cadre sur l'Eau et ses directives filles. Les concentrations en Cadmium, Nickel et Plomb sont dans la gamme des normes à respecter dans les milieux récepteurs.

Tableau 10-6. Concentrations moyennes évènementielles totales (min-max [médiane]) en entrée et en sortie des ETM et élements majeurs et incertitudes relatives élargies médianes (IC à 95%)

		Entrée			Sortie		NQE <sup>1</sup>
	Occ.	$\mathit{CME}_{t_E}$	$\frac{\Delta \textit{CME}_{t_E}}{\textit{CME}_{t_E}}$	Occ.	$CME_{t_S}$	$\frac{\Delta CME_{t_S}}{CME_{t_S}}$	
		(μg.l <sup>-1</sup> )	(%)		(μg.l <sup>-1</sup> )	(%)	(μg.l <sup>-1</sup> )
As	4/4	0.8-2.9 [1.2]	35	4/4	0.4-1.2 [0.8]	35	-
Cd	7/7	0.2-1.3 [1.1]	34	7/7	0.1-1.3 [0.2]	37	0.08- 0.25*
Cr	4/4	5-16 [11]	34	4/4	1-5 [3]	34	-
Cu	7/7	27-187 [42]	35	7/7	8-41 [22]	35	-
Ni	7/7	5-17 [10]	35	7/7	2-15 [4]	35	20
Pb	7/7	10-70 [16]	35	7/7	3-16 [7]	35	7.2
Zn	7/7	201-1 200 [365]	34	7/7	58-1 054 [181]	34	-
Pt	2/4	<-0.1 [0.01]	17	1/4	<-0.01 [0]	0	-
Co	4/4	3-18 [4]	34	3/4	<-2 [1]	34	-
Мо	3/4	<-31 [7]	34	3/4	1-25 [6]	34	-
Sr	4/4	46-107 [70]	34	4/4	30-55 [45]	34	-
V	4/4	3-7 [5]	34	4/4	2-4 [2]	34	-
Ва	4/4	37-1 133 [51]	34	4/4	16-31 [25]	34	-
Ti	4/4	18-90 [26]	34	4/4	4-16 [11]	34	-
Al	4/4	830-3 553 [980]	34	4/4	316-584 [462]	34	-
Fe	4/4	1 460-7 830 [1775]	34	4/4	283-979 [805]	34	-
Mn	4/4	57-296 [66]	34	4/4	15-36 [32]	34	-
Ca	4/4	17 265-50 810 [24999]	34	4/4	10 874-20 658 [16380]	34	-
Na	4/4	1 420-7 650 [2980]	34	4/4	1 230-7 260 [2550]	34	-
K	4/4	967-1 620 [1298]	34	4/4	817-1 280 [964]	34	-
Mg	4/4	756-2 420 [1107]	34	4/4	398-733 [618]	34	-
Р	4/4	161-884 [425]	34	4/4	50-696 [126]	34	-

< Inférieure à LOD

<sup>1</sup> (Dir 2008/105/CE, en phase dissoute, eaux de surface intérieures)

\*suivant la dureté de l'eau

Occ. : Occurrence de détection

Tableau 10-7. Comparaison des concentrations moyennes en ETM et élements majeurs en entrée (en μg.l<sup>-1</sup>)

	Django Reinhardt – notre étude	Django Reinhardt – (Becouze-Lareure 2010)
Cd	0.8 ± 0.3	0.5
Cr	16.3 ± 5.4	7.8
Cu	64.7 ± 23.8	32.0
Ni	10.7 ± 4.1	9.6
Pb	26.1 ± 10.3	12.3
Zn	482.4 ± 174.0	313.6
Mo	11.5 ± 3.9	19.5
Sr	73.3 ± 24.9	100.8
V	4.5 ± 1.5	3.2
Ва	318.1 ± 108.1	50.6
Al	1 585.9 ± 539.2	3 136.8
Fe	3 210.0 ± 1 091.4	2 521.3
Mn	120.9 ± 41.1	69.5

#### 10.4.2.2. Les HAPs

Les résultats des concentrations moyennes évènementielles en entrée et en sortie du bassin sont donnés au Tableau 10-8 avec leurs incertitudes relatives élargies.

Les HAPs peuvent être divisés en deux groupes : (i) les HAPs de faible poids moléculaire (ou HAPs légers) contenant 2 à 4 cycles aromatiques et (ii) les HAPs de fort poids moléculaire (ou HAPs lourds) avec 5-6 cycles aromatiques. En entrée du bassin de retenue, la somme des HAPs légers (excepté Nap, Acy et Ace²) est supérieure à la somme des HAPs lourds (respectivement 365 ng.l<sup>-1</sup> et 174 ng.l<sup>-1</sup> en médiane) témoignant d'une origine plutôt majoritairement pétrogénique. Le rapport *Phe/A* est souvent évoqué pour caractériser l'origine pyrolitique lorsque qu'il est inférieur à 10. Ici les rapports sont compris entre 4 et 35 avec une valeur médiane située à 10 ne permettant pas de conclure franchement sur la nature des sources d'émission des HAPs.

Les concentrations médianes en entrée sont assez faibles devant les données de la littérature obtenues à l'exutoire de bassins versants résidentiels (Lampréa et Ruban 2011; Zgheib *et al.* 2012) surtout pour les HAPs les plus lourds ce qui est assez surprenant étant donné la nature du bassin versant étudié et les activités logistiques associées. Par exemple, les concentrations médianes en Benzo(a)pyrène étaient de 86 ng.l<sup>-1</sup> (Lampréa et Ruban 2011) et 140 ng.l<sup>-1</sup> (Zgheib *et al.* 2012) à l'exutoire de deux bassins versants résidentiels tandis que la concentration médiane estimée dans notre cas est de 15 ng.l<sup>-1</sup>.

Des concentrations plus élevées ont également été mesurées par (Becouze-Lareure 2010) sur le même site (A : 626 ng.l<sup>-1</sup>; Flh : 273 ng.l<sup>-1</sup>; BbF : 124 ng.l<sup>-1</sup>; BkF : 116 ng.l<sup>-1</sup>), ce qui supposerait une évolution des apports des RUTP à l'exutoire du bassin versant ou plus probablement une diversité des évènements ayant apporté de plus faibles quantités). On remarque effectivement une variabilité inter-évènementielle importante pour ces composés sur le site d'étude (e.g. coefficient de variation de 107% pour le Benzo(a)pyrène), des valeurs min et max contrastés pour le Fluoranthène ou le Benzo(b)fluoranthène).

La somme moyenne des 13 HAPs ( $\Sigma_{13}$  HAPs) (les 16 moins Naphtalène, Acénaphtylène et Acénaphtène) est de 669 ng.l<sup>-1</sup> à l'exutoire du bassin versant étudié. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la  $\Sigma_{13}$  HAPs moyenne obtenue à l'exutoire du bassin versant résidentiel du Pin Sec (723 ng.l<sup>-1</sup>) mais assez faible par rapport au site de Sucy (1237 ng.l<sup>-1</sup>). Ces différences pourraient s'expliquer par un trafic routier beaucoup plus élevé sur Sucy (60 000 contre 10 000 véhicules par jour sur Chassieu) (Gasperi *et al.* 2013).

En sortie de l'ouvrage, les concentrations médianes obtenues sont assez éloignées des valeurs de NQE dans les eaux de surfaces intérieures (par exemple Naphtalène : 2400 ng.l<sup>-1</sup> ; Anthracène : 100 ng.l<sup>-1</sup> ; Fluoranthène : 100 ng.l<sup>-1</sup> ), excepté pour la somme Benzo(b)fluoranthène + Benzo(k)fluoranthène, dont la concentrations moyenne est évaluée à 105 ng.l<sup>-1</sup> alors que la concentration moyenne annuelle imposée par la DCE est de 30 ng.l<sup>-1</sup>, de même que le Pyrène, le Benzo(a)anthracène encore le Chrysène dont les NQE provisoires de la circulaire du 7 mai 2007 sont respectivement égales à 24, 5 et 6 ng.l<sup>-1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ces trois composés sont en général écartés lors des calculs de somme de HAP car ils peuvent être source de contamination dans les systèmes d'analyse.

Tableau 10-8. Concentrations moyennes évènementielles totales (min-max [médiane]) en entrée et en sortie des HAP et incertitude relatives élargies médianes (IC à 95%)

		Entrée				NQE <sup>1</sup>	
	Occ.	$CME_{t_E}$	$\frac{\Delta \textit{CME}_{t_E}}{\textit{CME}_{t_E}}$	Occ.	$CME_{t_S}$	$\frac{\Delta CME_{t_S}}{CME_{t_S}}$	
		(ng.l <sup>-1</sup> )	$\frac{CME_{t_E}}{(\%)}$		(ng.l <sup>-1</sup> )	$\frac{CME_{t_S}}{(\%)}$	(ng.l <sup>-1</sup> )
Nap	6/6	96-1 229 [145]	43	6/6	84-1 375 [117]	43	2400
Acy	5/6	<-8 [4]	38	3/6	<-4 [1]	38	400
Ace	6/6	12-34 [26]	45	6/6	8-29 [17]	42	700
Flu	6/6	18-50 [29]	40	6/6	19-41 [21]	41	300
Phe	6/6	64-184 [86]	42	6/6	37-92 [60]	40	110
А	6/6	4-25 [9]	42	4/6	<-13 [5]	42	100
Flh	6/6	64-235 [79]	56	6/6	22-114 [43]	53	100
Pyr	6/6	61-262 [76]	48	6/6	24-118 [45]	45	24
BaA	6/6	31-81 [48]	61	6/6	11-44 [23]	61	5
Chr	6/6	26-112 [38]	75	6/6	3-46 [16]	75	6
BbF	6/6	35-182 [53]	66	6/6	16-74 [29]	66	
BkF	6/6	16-61 [25]	42	6/6	4-23 [13]	42	30
BaP	6/6	7-87 [15]	43	4/6	<-36 [8]	43	50
IP	5/6	<-60 [38]	43	2/6	<-33 [<]	43	_
Bper	6/6	22-111 [43]	43	2/6	<-37 [<]	42	2
D(a,h)A	0/6	-	-	0/6	-	-	-

< Inférieure à LOD

<sup>1</sup> (Dir 2008/105/CE, Circ 2007/23, eaux de surface intérieures)

Occ. : Occurrence de détection

### 10.4.2.3. <u>Alkylphénols, alkylphénols ethoxylates, Bisphénol A et PBDEs</u>

Les résultats des concentrations moyennes évènementielles pour ces substances en entrée et en sortie du bassin sont donnés au Tableau 10-9 avec leurs incertitudes relatives élargies.

Les concentrations en Bisphénol A en entrée du site sont importantes comparées aux données obtenues dans des rivières (entre 16 et 210 ng.l<sup>-1</sup>) (Crain *et al.* 2007) ou des eaux pluviales (10-180 ng.l<sup>-1</sup>) (Cladière 2012) mais très faibles comparées aux effluents en entrée de station d'épuration (2 342 ng.l<sup>-1</sup>) (Musolff *et al.* 2009).

Les valeurs obtenues sont plus faibles que la concentration moyenne mesurée sur le site de Sucy-en-Brie (622 ng.l<sup>-1</sup>) mais plus élevée que la concentration moyenne évaluée sur le site du Pin Sec (235 ng.l<sup>-1</sup>).

Des campagnes complémentaires sont toutefois nécessaires pour confirmer ces résultats obtenus sur seulement 2 campagnes.

Les alkylphénols (4-OP et 4-NP) sont dans la gamme des concentrations de la littérature (Zgheib et al. 2012).

Les alkylphénols éthoxylates sont quant à eux moins concentrés que les alkylphénols précurseurs. Des concentrations plus importantes pour les alkylphénols éthoxylates ont été mesurées (e.g. par Björklund *et al.* 2009).

A noter également que les concentrations en Nonylphénols ethoxylates (NPE10 et NPE20) sont supérieures aux concentrations en Octylphénols ethoxylates (OP1EO et OP2EO) (respectivement 421 ng.l<sup>-1</sup> et 20 ng.l<sup>-1</sup>) ce qui est cohérent avec leur distribution dans le commerce (respectivement 80% et 20%). Ces derniers résultats

ont également été observés sur les sites étudiés en parallèle dans le cadre du projet INOGEV (Sucy et Pin Sec) (Gasperi *et al.* 2013).

Les concentrations en 4-Tert-Octylphénol obtenues en sortie du bassin de retenue sont inférieures aux NQE (100 ng.l<sup>-1</sup>) alors que les concentrations en 4-Nonylphénol, bien que présentant une variabilité interévènementielle importante sont supérieures à la NQE moyenne annuelle (300 ng.l<sup>-1</sup>).

Concernant les PBDEs, même s'ils ont été recherchés uniquement lors de deux campagnes, on remarque que B209 présente les concentrations en PBDE les plus élevées. Il s'agit également du PBDE le plus diffusé dans l'environnement selon (La Guardia *et al.* 2006). Peu de références sont disponibles mais les concentrations obtenues à l'entrée du bassin Django Reinhardt sont supérieures aux mesures réalisées dans un lac par exemple (Stapleton et Baker 2003).

D'après l'étude de (Gasperi *et al.* 2013), les concentrations en PBDE observées et notamment B209 sont différentes entre les trois sites Sucy, Pin Sec et Chassieu (concentrations moyennes en B209 de 25 ng.l<sup>-1</sup> à Sucy et 90 ng.l<sup>-1</sup> à Pin sec). Ces différences peuvent s'expliquer par la nature des bassins versants et des matériaux de construction.

La NQE moyenne annuelle fixée pour la somme des 6 PBDE ( $\Sigma_6$  PBDE : 28, 47, 99, 100, 153 et 154) est de l'ordre de 0.5 ng.l<sup>-1</sup> alors que les concentrations obtenues en sortie du bassin de retenue sur deux campagnes sont de 6 ng.l<sup>-1</sup> et 13 ng.l<sup>-1</sup>. Ces micropolluants peu étudiés jusqu'alors dans les RUTP sont donc potentiellement nocifs pour les milieux récepteurs.

Tableau 10-9. Concentrations moyennes évènementielles totales (min-max [médiane]) en entrée et en sortie des APs, APEOs, BPA et PBDEs et incertitudes relatives élargies médianes (IC à 95%)

		Entrée	<u> </u>		Sortie			
	Occ.	$\mathit{CME}_{t_E}$	$\frac{\Delta CME_{t_E}}{CME_{t_E}}$	Occ.	$CME_{t_S}$	$\frac{\Delta CME_{t_S}}{CME_{t_S}}$		
		(ng.l <sup>-1</sup> )	(%)		(ng.l <sup>-1</sup> )	(%)	(ng.l <sup>-1</sup> )	
BPA	2/2	406-438	43	2/2	362-471	43	-	
NPEC1	2/2	226-326	41	2/2	7-209	72	-	
4-OP	5/5	30-55 [39]	34	5/5	28-41 [36]	35	100	
OP1EO	2/2	11-15	80	2/2	10-26	60	-	
OP2EO	2/2	5-9	45	2/2	3-5	44	-	
4-NP	5/5	190-1 286 [553]	38	5/5	122-1 332 [469]	38	300	
NP1EO	2/2	245-321	45	2/2	174-188	44	-	
NP2EO	2/2	121-154	46	2/2	77-82	45	-	
B28	2/2	0.01-0.6	20	2/2	0.01-0.1	21		
B47	2/2	5-8	102	2/2	4-8	95		
B99	1/2	<-4.4	135	1/2	0.1-3.7	83	0.5*	
B100	2/2	1.4-2.6	41	2/2	0.8-1.1	40		
B153	1/2	<-1.3	43	1/2	<-0.26	46		
B154	0/2	-	-	0/2	-	-		
B183	2/2	1.8-2.6	75	2/2	0.5-1.3	75	-	
B205	0/2	-	-	0/2	-	-	-	
B209	2/2	86-217	72	2/2	22-93	68	-	

< Inférieure à LOD

<sup>1</sup>(Dir 2008/105/CE, eaux de surface intérieures)

\*∑6 BDE: 28, 47, 99, 100, 153,154

Occ. : Occurrence de détection

### 10.4.2.4. <u>Pesticides</u>

Les résultats des concentrations moyennes évènementielles pour ces substances en entrée et en sortie du bassin sont donnés au Tableau 10-10 avec leurs incertitudes relatives élargies.

Sur 45 pesticides recherchés, seulement 15 ont été détectés en entrée ou en sortie.

Le Diuron, Isoproturon, Glyphosate, AMPA, Glyphosate Ammonium et Mecoprop ont été trouvés en entrée du bassin. Le Diuron, interdit d'utilisation en usage seul depuis 2002 présente la plus grande concentration médiane (16 ng.l<sup>-1</sup>). La concentration médiane en AMPA (3 ng.l<sup>-1</sup>) qui est un produit de dégradation du Glyphosate est du même ordre de grandeur que les concentrations médianes en Glyphosate et Glyphosate ammonium, en considérant les incertitudes (valeurs médianes de 4 et 6 ng.l<sup>-1</sup>).

De manière générale, les concentrations en pesticides sont faibles comparées aux valeurs de la littérature (Lampréa et Ruban 2011 ; Revitt *et al.* 2002 ; Gasperi *et al.* 2013). Toutefois, (Becouze-Lareure 2010) a mesuré des concentrations en Diuron du même ordre de grandeur que dans nos analyses (3-43 [16] ng.l<sup>-1</sup>) mais plus élevées pour l'Isoproturon (2-135 [16] ng.l<sup>-1</sup>).

Les concentrations médianes en Diuron et Isoproturon, Carbendazime, Glyphosate, AMPA et Glyphosate ammonium sont entre 2 et 100 fois plus élevées sur les sites étudiés en parallèle (Pin Sec et Sucy). Ces différences peuvent être liées aux pratiques liées à l'utilisation de ces composés en tant qu'herbicides ou encore agents anti-encrassement dans les peintures comme le Diuron ou Carbendazime (Gasperi *et al.* 2013). Toutefois aucune saisonnalité des rejets n'a été identifiée sur les trois sites.

En sortie de l'ouvrage, on observe que les concentrations en pesticides sont toujours inférieures aux NQE lorsqu'elles existent.

Tableau 10-10. Concentrations moyennes évènementielles totales (min-max [médiane]) en entrée et en sortie des pesticides et incertitudes relatives élargies médianes (IC à 95%)

		Entrée			Sortie		NQE <sup>1</sup>
	Occ.	$\mathit{CME}_{t_E}$	$\frac{\Delta CME_{t_E}}{CME_{t_E}}$	Occ.	$CME_{t_S}$	$\frac{\Delta CME_{t_S}}{CME_{t_S}}$	
		(ng.l <sup>-1</sup> )	(%)		(ng.l <sup>-1</sup> )	(%)	(ng.l <sup>-1</sup> )
Atr	3/3	2-4 [2]	33	3/3	2-6 [2]	33	-
Sim	2/3	<-114 [3]	34	2/3	-	-	1000
Chlor	2/3	<-3 [1]	34	2/3	<-3 [1]	33	-
Chlorf	1/6	<-0.5 [0]	36	1/6	<-0.5 [0]	36	100
Di	6/6	3-58 [16]	36	6/6	3-1 401 [47]	37	200
Isop	6/6	1-60 [5]	37	6/6	1-65 [8]	37	300
Ald	0/6	-	-	1/6	<-0.02 [0]	0	10*
Ahex	0/3	-	-	1/3	<-3 [0]	34	-
DDD pp	0/3	-	-	1/3	<-43 [0]	42	-
Mec	1/3	<-0.3 [0]	44	1/3	<-0.1 [0]	36	22000
24M	2/3	<-5 [4]	41	2/3	<-2 [2]	40	100
Car	3/3	7-42 [30]	41	3/3	29-225 [43]	42	-
Gly	2/3	<-99 [4]	63	2/3	<-3 [2]	43	-
AM	2/3	<-75 [3]	54	2/3	<-76 [9]	54	-
GIA	2/3	<-83 [6]	42	1/3	<-3 [0]	43	-

< Inférieure à LOD

<sup>1</sup>(Dir 2008/105/CE, Circ 2007/23, eaux de surface intérieures)

\*∑Ald, Die, End, Iso

Occ. : Occurrence de détection

## 10.4.3. Ordres de grandeur de la contribution des RAT à la pollution des eaux à l'exutoire du bassin versant

La contribution des RAT à la pollution dans les eaux de l'exutoire du bassin versant nécessite de comparer les masses de polluants issus des RAT ( $m_{RAT}$ ) aux masses de polluants à l'exutoire à savoir l'entrée de l'ouvrage de décantation ( $m_{F}$ ).

La masse de polluant à l'exutoire pour un évènement peut être évaluée par :

$$m_E = CME_E V_{e_E}$$
 Eq. 10-2

Avec  $m_E$  en g ;  $CME_E$  la concentration moyenne évènementielle en entrée du bassin de rétention en g. $\Gamma^1$ ;  $V_{e_E}$  le volume écoulé en entrée du bassin de rétention en l.

Si l'on considère la pluie comme uniforme sur le bassin versant, la mesure de concentration dans les eaux météoriques comme représentative des concentrations des eaux de pluie entrainées sur l'ensemble du bassin versant, il est possible d'estimer la masse  $m_{RAT}$  selon l'équation suivante :

$$m_{RAT} = CME_{RAT}.H_p.S_a$$
 Eq. 10-3

Avec  $m_{RAT}$  en g;  $CME_{RAT}$  la concentration moyenne évènementielle dans les RAT (incluant retombées sèches et humides) en g.l<sup>-1</sup>;  $H_p$  la hauteur totale précipitée en mm et  $S_a$  la surface active en m² (exprimée par le produit de la surface totale par le coefficient d'apport).

Si l'on suppose en outre que les contributions liées aux eaux propres industrielles raccordées à l'exutoire du bassin versant sont négligeables par temps de pluie par rapport aux apports pluvieux, la masse  $m_{RAT}$  peut être évaluée par :

$$m_{RAT} \approx CME_{RAT}.V_{e_x}$$
 Eq. 10-4

La contribution des RAT à la pollution dans les eaux de l'exutoire du bassin versant peut alors être approchée pour chaque évènement par le rapport des concentrations moyennes évènementielles  $\mathit{CME}_{\mathit{RAT}}$  et  $\mathit{CME}_{\mathit{E}}$  (cf Tableau 10-11).

De manière générale, on remarque une faible contribution des retombées atmosphériques totales (retombées sèches et humides) pour les micropolluants étudiés, ce qui privilégie l'hypothèse d'une production locale au niveau du bassin versant. Hormis les pesticides, seul l'Acénaphtylène et le PBDE B28 montrent des contributions supérieures à 50%. Cependant, la variabilité inter-évènementielle est marquée pour ces composés.

Une distinction peut être faite entre les HAPs légers et lourds, la contribution atmosphérique pour ces derniers étant légèrement plus faible. Cette observation a également été réalisée pour les deux autres sites d'étude INOGEV, et n'est donc pas spécifique au site d'étude (Gasperi et al. 2013).

Tableau 10-11. Contribution des RAT à la pollution de l'exutoire du bassin versant en % (moyenne ± écart type)

	$\frac{CME_{RAT}}{CME_{T}} < 10\%$	$10\% \le \frac{CME_{RAT}}{CME_{R}} < 20\%$	$\frac{CME_{RAT}}{CME_{T}} \ge 20\%$
Daramàtros globalis	<i>CME<sub>E</sub></i> MES (8 ± 10)	$10\% \le {CME_E} < 20\%$	GMLE
Paramètres globaux	COP (8 ± 3)		COD (42 ± 13)
ETM	Cr (8 ± 6) Sr (6 ± 3) Mn (9 ± 9) Ca (5 ± 1)	As (10 ± 6) Mo (17 ± 20) Ni (17 ± 12) Pt (10 ± 21) Ti (13 ± 11) V (16 ± 12) Fe (10 ± 12) P (13 ± 14) Na (12 ± 6) K (18 ± 8) Mg (15 ± 14)	Cd $(37 \pm 25)$ Co $(24 \pm 43)$ Cu $(35 \pm 29)$ Pb $(22 \pm 20)$ Zn $(20 \pm 9)$ Al $(22 \pm 21)$ Ba $(20 \pm 13)$
НАР	IP (0 ± 0) Bper (6 ± 12)	Flh (14 ± 5) Pyr (14 ± 5) BaA (11 ± 8) Chr (14 ± 15) BbF (17 ± 10) BkF (10 ± 14) BaP (12 ± 21)	Nap (42 ± 10) Acy (125 ± 98) Ace (32 ± 14) Flu (30 ± 18) Phe (22 ± 7) A (31 ± 47)
AP, APEO et BPA	BPA (4 ± 4) NPEC1 (0 ± 0) OP2EO (6 ± 3) NP1EO (4 ± 1)	4-OP (12 ± 6) OP1EO (11 ± 15) NP2EO (16 ± 17)	4-NP (32 ± 33)
PBDE	B47 (4 ± 1) B99 (2) B153 (6) B183 (0 ± 0) B209 (3 ± 2)	B100 (14 ± 5)	B28 (67 ± 47)
Pesticides	GIA (2 ± 2) Di (3 ± 6)		Gly (913 ± 1497) AM (37 ± 56) Isop (25 ± 51) Mec (756) 24M (2126 ± 214) Car (667 ± 1322)

Concernant les pesticides, la contribution du Diuron par voie atmosphérique est faible (3 ± 6 %) conformément à ce qui a été montré précédemment (Becouze-Lareure 2010). Les valeurs importantes du Glyphosate, Mecoprop, 2,4-MCPA ou encore Carbendazime associées à un écart type très élevé ne permettent pas de conclure sur les contributions réelles des retombées atmosphériques de façon globale et sont peut-être liées à des valeurs mesurées ponctuellement non représentatives de celles observées sur l'ensemble du bassin versant.

En étudiant les contributions des RAT par campagne, on observe une saisonnalité puisque les contributions les plus importantes sont identifiées lors des campagnes de printemps et été. C'est le cas notamment pour le Carbendazime, Mecoprop, l'Isoproturon le Glyphosate et l'AMPA comme le montre le Tableau 10-12.

L'importante contribution du 2,4-MCPA en automne et hiver ne peut être expliquée facilement. Il s'agit d'un herbicide non volatil.

Tableau 10-12. Contribution des RAT à la présence de pesticides à l'entrée du bassin de retenue-décantation

Saison	Automne	Hiver	Hiver	Printemps	Eté	Eté
Date	26/10/2011	04/01/2012	18/03/2012	10/04/2012	01/07/2012	11/09/2012
n°	X	D	Е	G	J	К
Gly	0%	-	ND	2641%	99%	-
AM	1%	-	ND	7%	102%	-
Mec	-	ND	-	-	ND	756%
24M	2250%	2250%	-	-	ND	1879%
Car	0%	8%	-	-	2651%	10%
GIA	4%	-	0%	1%	ND	-
Di	0%	0%	-	-	13%	1%
Isop	0%	0%	-	-	101%	0%

ND: non détecté dans les RUTP

Comme dans toutes les études qui sont menées sur ce point, les tendances données ne constituent que des ordres de grandeurs car des hypothèses fortes sont faites notamment sur l'homogénéité des concentrations des retombées sèches et humides sur l'ensemble de bassins versants de grande taille.

### 10.5. Conclusions du chapitre

Ce chapitre a permis de mettre en avant les premiers éléments obtenus suite aux mesures réalisées sur site et à la base de l'évaluation des performances de ouvrage de retenue des eaux pluviales.

Les volumes prélevés au cours des évènements sont cohérents avec les volumes écoulés et les concentrations mesurées sur les échantillons moyens sont donc bien représentatifs des évènements.

En termes de caractérisation physico-chimique des apports, les résultats sont du même ordre de grandeur que les données bibliographiques disponibles, notamment sur le même site.

Les cent substances initialement choisies n'ont pas toutes été retrouvées (seulement 67%) et les pesticides ont été les moins détectés (33%). De manière générale, les concentrations obtenues à l'exutoire du bassin versant sont assez comparables aux données référencées dans la synthèse bibliographique avec une variabilité interévènementielle confirmée.

Les concentrations en sortie ont été comparées aux normes de qualité environnementales applicables aux milieux récepteurs (ici le choix a porté sur les valeurs pour les eaux de surface intérieures). Même s'il s'agit de données indicatives qu'on ne peut comparer directement aux concentrations de sortie, on a remarqué que certaines substances parmi les PBDEs et HAPs étaient fortement concentrées en sortie et bien plus élevées que les NQE.

On peut remarquer également que les incertitudes relatives élargies liées aux concentrations sont supérieures à 30 % avec les valeurs maximales obtenues pour les PBDEs B47 et B99 (respectivement 102 et 135 %) en lien avec une forte incertitude analytique liée aux tests de répétabilité. La part de l'analyse chimique dans

<sup>- :</sup> non recherché

l'incertitude totale est très variable. Elle peut aller de 6% pour le Chlorpyrifos à 97% pour le PBDE B99. En tout état de cause, l'incertitude d'échantillonnage mérite d'être évaluée systématiquement.

Par ailleurs des incertitudes importantes sur les concentrations ont également été estimées lorsque l'ensemble des sources d'incertitudes est pris en considération (Rossi 1998 ; Ort and Gujer 2006).

Enfin, une étude simplifiée de la contribution atmosphérique à la pollution à l'exutoire du bassin versant a confirmé que les sources d'émission des micropolluants étaient majoritairement liées à la production du bassin versant.

Chapitre 11 : Efficacité évènementielle

## **Chapitre 11 : Efficacité évènementielle**

11.1.	Introdu	178	
11.2.	Evaluat	tion des masses évènementielles de polluants	178
11.2.1.	Mass	ses de MES	178
11.2.2.	Mass	ses de MVS, DCO et Carbone organique	179
11.2.3.	Mass	ses de micropolluants	181
11	.2.3.1.	Les éléments traces métalliques et élements majeurs	181
11	.2.3.2.	Les HAPs	183
11	.2.3.3.	Les APs, APEOs et Bisphénol A	185
11	.2.3.4.	Les PBDEs	186
11	.2.3.5.	Les pesticides	187
11.2.4.	Fract	tion dissous/particulaire	188
11.3.	Efficaci	tés massiques évènementielles	190
11.3.1.	Méth	nodes choisies pour l'estimation de l'efficacité évènementielle	191
11	.3.1.1.	Comparaison des efficacités en lien avec leur incertitude	191
11	.3.1.2.	Comparaison des masses et incertitudes	191
11.3.2.	Effica	acité de rétention des MES	192
11.3.3.	Effica	acité de rétention des MVS, DCO et Carbone organique	193
11	.3.3.1.	Matières Volatiles en Suspension	194
11	.3.3.2.	Demande Chimique en Oxygène	194
11	.3.3.3.	Carbone organique	194
11.3.4.	Effica	acité de rétention des micropolluants	196
11	.3.4.1.	Efficacités massiques évènementielles totales	196
11	.3.4.2.	Efficacités sur les phases dissoute et particulaire	200
11.3.5.	Discu	ussion sur la méthode d'évaluation des efficacités	204
11.3.6.	Influ	ence des incertitudes	206
11.4.	Efficaci	té massique pluri-évènementielle	208
11.5.	Conclus	sions du chapitre	209

## **Chapitre 11: Efficacité évènementielle**

#### Introduction 11.1.

La détermination des concentrations en polluants et des volumes d'eau ruisselée à l'échelle évènementielle permet à présent de calculer les masses de micropolluants en entrée et sortie du bassin de retenue.

La comparaison de ces nouvelles informations va permettre d'évaluer les performances de l'ouvrage en matière de piégeage des micropolluants, qui est notre deuxième objectif.

Après une présentation des masses calculées par substance, une attention particulière sera portée à la distribution dissoute/particulaire.

Les efficacités massiques évènementielles seront ensuite définies selon différentes méthodes, prenant en compte les incertitudes totales. Une discussion sur le choix de ces méthodes sera enfin proposée ainsi que l'influence des incertitudes dans le calcul final.

#### Evaluation des masses évènementielles de polluants 11.2.

Nous présentons ci-après les données de masses d'entrée et sortie et donnons leurs incertitudes élargies<sup>3</sup> (IC 95%). La comparaison est qualitative dans un premier temps. Nous présenterons ultérieurement, au moment de l'évaluation de l'efficacité, des méthodes permettant la comparaison de ces masses d'entrée et sortie qui intègrent explicitement les incertitudes<sup>4</sup>.

#### 11.2.1. Masses de MES

Les masses moyennes évènementielles en MES ont été déterminées en entrée et en sortie du bassin à partir des volumes prélevés. Les incertitudes présentées tiennent compte des incertitudes globales liées à l'échantillonnage, la conservation et l'analyse (Cf. chapitre 8).

Les masses en entrée s'échelonnent de 86 ± 30 kg (campagne D) à 3876 ± 1331 kg (campagne J) avec une valeur médiane de 1064 ± 368 kg.

Les masses en sortie sont comprises entre  $30 \pm 10 \text{ kg}$  (campagne F) et  $857 \pm 294$  (campagne I) avec une masse médiane de 338 ± 116 kg.

En tenant compte des incertitudes relatives élargies (IC à 95%), on remarque que la majorité des masses en sortie sont bien inférieures aux masses en entrée en MES (Figure 11-1).

Cette étude montre une fois de plus l'efficacité des bassins de retenue-décantation à piéger les particules.

 $<sup>^3</sup>$  Les incertitudes élargies seront présentées sous la forme  $\pm$   $\Delta x$ . Cette forme est possible car les masses suivent des distributions normales (conditions vérifiées) ainsi les intervalles de confiance sont centrés sur les valeurs moyennes.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Contrairement à un certain nombre d'études nous n'avons pas eu recours aux tests statistiques (T-Test ou Wilcoxon apparié) car ils ne tiennent compte que de la variabilité des résultats d'une campagne à l'autre mais n'intègrent pas les incertitudes explicitement.

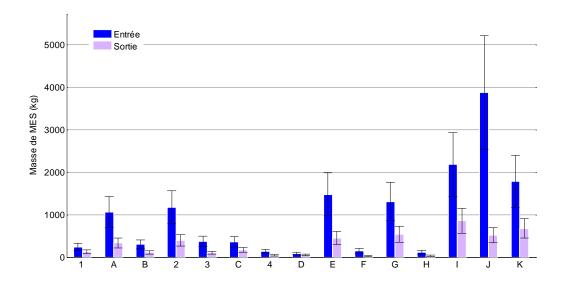


Figure 11-1. Comparaison des masses évènementielles de MES en entrée et sortie (et incertitudes élargies avec IC à 95%)

En comparant les masses obtenues dans cette étude aux masses déterminées à partir de mesures de turbidité et sur les évènements pluvieux d'une période plus longue (2004-2010), on remarque que nos données sont cohérentes et non exceptionnelles.

Tableau 11-1. Comparaison des masses évènementielles de MES (en kg) pour les 15 évènements avec les données de masses évènementielles de MES obtenues à l'aide des turbidités acquises en continu

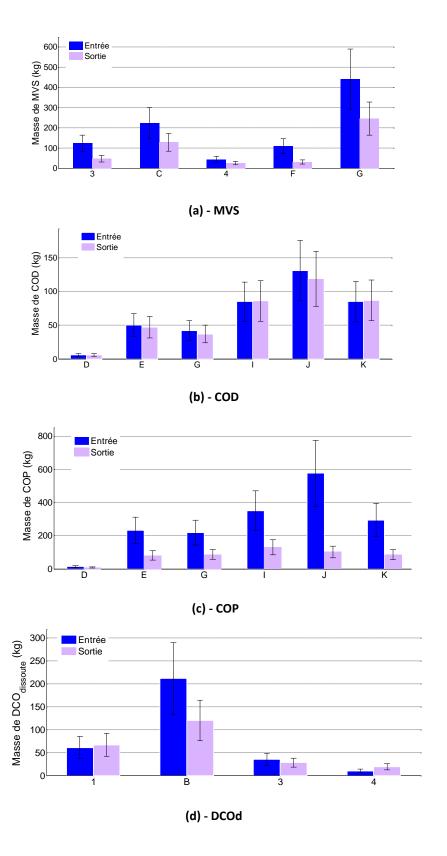
Entrée	Sortie	Référence
86 ± 30 – 3 876 ± 1 331	30 ± 10 - 857 ± 294	2011-2012 (14 évènements)
(1 064) 34%	(338) 34%	Cette étude
0 ± 5 – 6 557.8 ± 144	0.2 ± 1 – 6 828.4 ± 124	2004-2010
(366.4) 30%	(235.4) 39%	Gonzalez-Merchan 2012

(min – max [médiane] incertitude relative élargie médiane)

### 11.2.2. Masses de MVS, DCO et Carbone organique

Les masses de MVS, DCO et carbone organique dissous et particulaire ont été calculées en entrée et en sortie à l'échelle évènementielle (voir Figure 11-2).

Chapitre 11 : Efficacité évènementielle



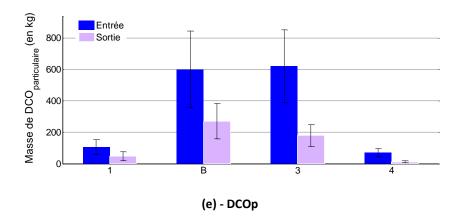


Figure 11-2. Comparaison des masses évènementielles en entrée et sortie (en kg) de (a) MVS, (b) COD, (c) COP, (d) DCOp

Même si le nombre de campagnes est limité, on observe que les masses de COP sont bien différentes entre l'entrée et la sortie de même que les masses de MVS et DCO particulaire mais sur un nombre limité de campagnes. Le bassin semble avoir un impact limité sur le carbone organique dissous et la DCO dissoute. Ceci est confirmé par les masses de DCO acquises par mesure de turbidité sur les évènements pluvieux entre 2004 et 2010, et qui sont du même ordre de grandeur en entrée et en sortie (cf Tableau 11-2).

Tableau 11-2. Comparaison des masses évènementielles de DCO totale (en kg) pour les 4 évènements avec les données de masses évènementielles de DCO totale obtenues à l'aide des turbidités acquises en continu (min – max (médiane))

Entrée	Sortie	Référence
80.4 ± 30.4 - 813.9 ± 301.7	31.4 ± 11.7 – 390.4 ± 144.5	2011-2012 (4 évènements)
(429.5) 37%	(186.4) 37%	Cette étude
0 ± 2 – 5 254.9 ± 537	2.5 ±1 – 5 999.4 ± 585	2004-2010
(379.4) 30%	(322.1) 31%	Gonzalez-Merchan 2012

# 11.2.3. Masses de micropolluants

Les masses évènementielles totales des micropolluants et les incertitudes relatives élargies (IC à 95%) ont été déterminées à partir des concentrations moyennes évènementielles et des volumes écoulés.

Le détail des masses Entrée/Sortie par évènement et par substance est présenté en annexe 11. Les paragraphes ci-dessous proposent une synthèse par famille.

# 11.2.3.1. Les éléments traces métalliques et élements majeurs

Le Tableau 11-3 donne les masses évènementielles des différents ETM étudiés ainsi que les incertitudes relatives élargies associées.

De manière générale, en comparant les masses médianes on observe une diminution de la masse des ETM entre l'entrée et la sortie. On notera toutefois une variabilité inter-évènementielle (comme le montre la Figure 11-3 pour le Cd) ce qui ne permet pas de conclure sur une diminution systématique des masses par campagne.

Les masses obtenues en entrée du site pour le Cd, Ni ou Pb sont du même ordre de grandeur que les masses obtenues lors d'une étude antérieure sur le même site avec des volumes écoulés comparables, compris entre 2 310 et 19 842 m³. (Cd : 0.5 - 5 g ; Ni : 17 - 371 g ; Pb : 24 – 230 g) (Becouze-Lareure 2010).

Tableau 11-3. Masses évènementielles en ETM et élements majeurs et incertitudes relatives élargies médianes (IC à 95%)

	$\mathit{MME}_{t_F}$	$\Delta MME_{t_E}$	$MME_{t_S}$	$\Delta MME_{t_S}$
	Min-max	$\overline{MME_{t_E}}$	Min-max	$\overline{MME_{t_S}}$
	[Médiane] (g)	(%)	[Médiane] (g)	(%)
As	11-32 [25]	34	7-16 [10]	34
Cd	1-12 [5]	34	1-6 [2]	34
Cr	111-214 [160]	34	19-65 [43]	34
Cu	29-1557 [551]	35	24-310 [200]	34
Ni	14-194 [107]	35	12-63 [32]	34
Pb	15-584 [249]	35	6-112 [66]	34
Zn	380-9 992 [3 776]	34	884-2 208 [1 579]	34
Pt	0-0.93 [0.14]	35	0.00-0.14 [0.00]	29
Co	35-200 [98]	34	0-38 [12]	33
Мо	0-531 [226]	34	38-160 [81]	34
Sr	647-1 786 [1 176]	34	327-1 163 [625]	34
V	35-139 [70]	34	15-71 [36]	34
Ва	526-9 436 [1 301]	34	203-608 [330]	34
Ti	306-748 [584]	34	71-222 [151]	33
Αl	11 699-32 796 [23 411]	34	2 879-12 098 [7 029]	33
Fe	21 284-65 197 [43 955]	33	5 283-13 561 [10 363]	33
Mn	797-2 465 [1 704]	34	233-582 [432]	33
Ca	243 393-681 863 [462 218]	34	122 388-416 092 [229 707]	34
Na	42 001-63 688 [50 485]	34	29 512-47 297 [41 942]	34
K	13 488-37 220 [19 446]	34	7 230-31 268 [13 930]	34
Mg	10 654-30 146 [21 187]	34	4 293-15 228 [8 647]	33
Р	2 270-10 020 [7 607]	34	814-9 644 [1 737]	34

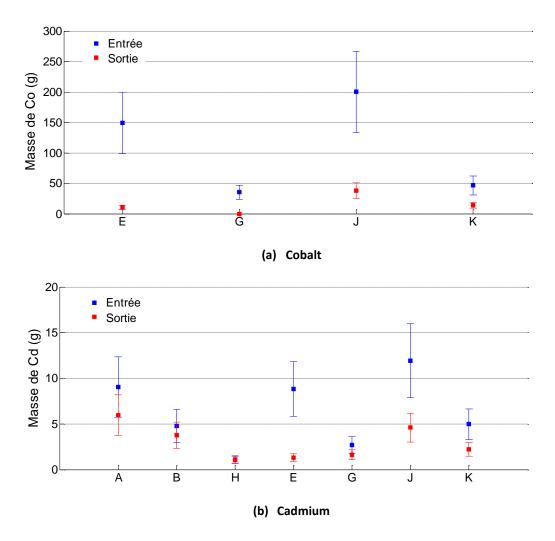


Figure 11-3. Masses évènementielles de (a) Cobalt et (b) Cadmium en entrée et sortie

# 11.2.3.2. <u>Les HAPs</u>

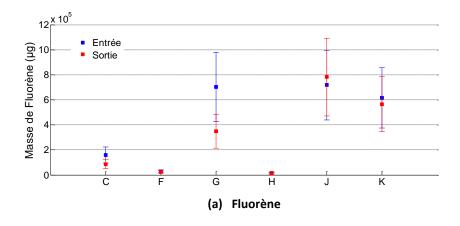
Le Tableau 11-4 donne les masses évènementielles des différents HAPs étudiés ainsi que les incertitudes relatives élargies associées.

De même que pour les ETM, on remarque que les masses médianes en HAPs en sortie sont plus faibles que les masses d'entrée notamment à partir du Phénanthrène, avec pour certains composés comme le Indeno(1,2,3-cd)pyrène ou le Benzo(g,h,i)perylène un abattement complet de la masse pour une majorité d'évènements échantillonnés.

Tableau 11-4. Masses évènementielles en HAPs et incertitudes relatives élargies médianes (IC à 95%)

	$MME_{t_F}$	$\Delta MME_{t_E}$	$MME_{t_s}$	$\Delta MME_{t_S}$
	Min-max	$\overline{MME_{t_E}}$	Min-max	$\overline{MME_{t_S}}$
	[Médiane] (mg)	(%)	[Médiane] (mg)	(%)
Nap	129-46 424 [1 081]	43	102-39 162 [779]	43
Acy	0-101 [33]	38	0-99 [22]	38
Ace	11-999 [270]	45	10-390 [175]	42
Flu	13-717 [387]	40	16-782 [218]	41
Phe	61-2 831 [1 066]	42	39-1400 [586]	38
Α	21-347 [49]	41	0-146 [11]	18
Flh	71-2 644 [1 066]	55	25-860 [591]	52
Pyr	68-2 328 [1 075]	47	32-931 [577]	45
BaA	32-1 796 [498]	60	10-724 [236]	60
Chr	28-994 [558]	74	7-304 [152]	74
BbF	40-1 839 [775]	65	14-691 [406]	65
BkF	18-1 084 [272]	42	4-283 [169]	42
BaP	7-584 [292]	42	0-267 [77]	41
IP	0-1 797 [333]	42	0-413 [0]	42
Bper	71-845 [421]	42	0-329 [0]	41

La Figure 11-4 présente les masses évènementielles en entrée et en sortie pour le Fluorène (HAP léger – 3 cycles aromatiques) et le Benzo(g,h,i)pérylène (HAP lourd – 6 cycles). On remarque une variabilité interévènementielle importante en entrée pour les deux composés (campagnes F et H plus faibles) bien que les caractéristiques pluviométriques et les taux de couverture des évènements soient différents. Compte tenu des incertitudes, le Fluorène (léger) est moins bien abattu que le Benzo(g,h,i)pérylène (lourd), ce qui a déjà été observé.



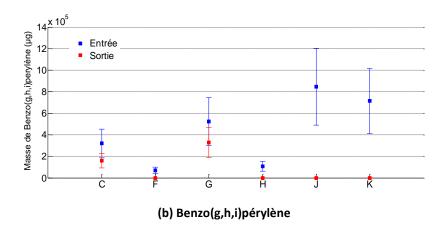


Figure 11-4. Masses de (a) Fluorène et (b) Benzo(g,h,i)pérylène en entrée et sortie - 6 évènements

# 11.2.3.3. <u>Les APs, APEOs et Bisphénol A</u>

Le Tableau 11-5 donne les masses évènementielles des différents APs, APEOs et Bisphénol A ainsi que les incertitudes relatives élargies associées.

Les masses évènementielles en 4-OP et 4-NP sont présentées sur la Figure 11-5. En prenant compte des incertitudes relatives élargies, il ne semble pas y avoir de différence entre l'entrée et la sortie pour ces substances.

Il en est de même pour le Bisphénol A et les APEO mais ceux-ci ayant été étudiés uniquement sur 2 campagnes, on ne peut conclure à un réel impact du bassin.

Tableau 11-5. Masses évènementielles en AP, APEO et Bisphénol A et incertitudes relatives élargies médianes (IC à 95%)

	$MME_{t_E}$	$\Delta MME_{t_E}$	$MME_{t_S}$	$\Delta MME_{t_S}$
	Min-max	$\overline{MME_{t_E}}$	Min-max	$\overline{MME_{t_S}}$
	[Médiane] (mg)	(%)	[Médiane] (mg)	(%)
BPA	3 646-8 824	43	3 069-7 801	43
NPEC1	2 716-4 912	40	43-4 491	71
4-OP	38-642 [223]	36	33-606 [177]	35
OP1EO	92-317	79	172-225	59
OP2EO	76-113	44	36-62	44
4-NP	767-12 023 [1 788]	40	528-8 424 [1 117]	37
NP1EO	2676-5 325	44	1 136-4 042	43
NP2EO	1 285-2 623	45	535-1 658	45

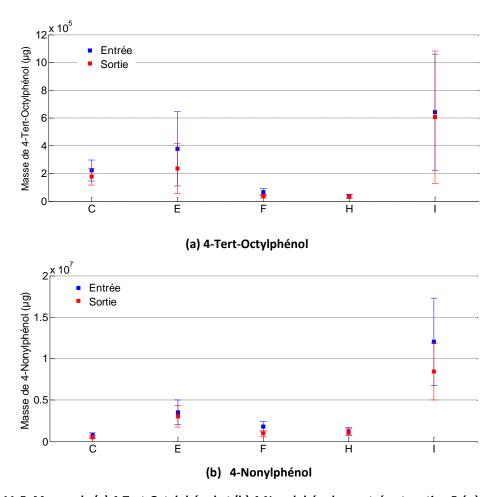


Figure 11-5. Masses de (a) 4-Tert-Octylphénol et (b) 4-Nonylphénol en entrée et sortie - 5 évènements

# 11.2.3.4. Les PBDEs

Les masses évènementielles en PBDEs acquises au cours de 2 campagnes sont présentées dans le Tableau 11-6. Là encore, il ne semble pas y avoir d'impact global du bassin sur ces substances. Toutefois, des campagnes complémentaires et un approfondissement du travail sur les incertitudes analytiques sont nécessaires.

Tableau 11-6. Masses évènementielles en PBDEs et incertitudes relatives élargies médianes (IC à 95%)

	$m{MME_{t_E}}$ (mg)	$\frac{\Delta MME_{t_E}}{MME_{t_E}}$ (%)	MME <sub>ts</sub> (mg)	$\frac{\Delta MME_{t_S}}{MME_{t_S}}$ (%)
B28	0.1-12	40	0.1-3	40
B47	67-100	100	54-95	93
B99	0-36	132	2-24	82
B100	11-57	41	7-18	40
B153	0-28	43	0-6	43
B183	15-56	74	9-10	74
B209	1 806-1 868	70	609-463	67

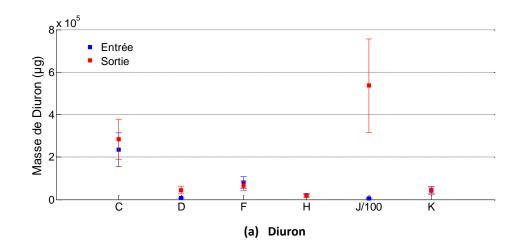
# 11.2.3.5. <u>Les pesticides</u>

Les masses évènementielles en pesticides sont synthétisées dans le Tableau 11-7. De manière générale, les masses obtenues en sortie sont similaires (voire supérieures) aux masses en entrée. L'absence d'effet du bassin est confirmée pour le Diuron et Isoproturon comme le montre la Figure 11-6. Le Glyphosate présente des résultats un peu différents car il semble mieux retenu que les autres pesticides. On remarquera cependant qu'il n'en va pas de même pour l'AMPA qui est un de ces produits de dégradation qui semble être relargué. Le glyphosate pourrait alors être retenu puis dégradé sous forme d'AMPA et relargué. Ces résultats doivent être confirmés mais ils montrent l'intérêt à rechercher les substances et leurs produits de dégradation.

A noter que les masses de Diuron obtenues en entrée sont inférieures aux masses obtenues lors d'une étude antérieure sur le même site, qui étaient comprises entre 70 et 1884 mg (Becouze-Lareure 2010).

Tableau 11-7. Masses évènementielles en pesticides et incertitudes relatives élargies médianes (IC à 95%)

	$MME_{t_E}$	$\Delta MME_{t_E}$	$MME_{t_S}$	$\Delta MME_{t_S}$
	Min-max	$MME_{t_E}$	Min-max	$MME_{t_S}$
	[Médiane] (mg)	(%)	[Médiane] (mg)	(%)
Atr	2-7 [6]	34	2-7 [6]	33
Sim	0-200 [13]	34	0-149 [21]	33
Chlor	0-5 [4]	34	0-4 [3]	33
Chlorf	0-2 [0]	34	0-2 [0]	33
Di	8-469 [62]	36	17-53 633 [55]	36
Isop	1-108 [37]	37	1-669 [37]	37
Ald	-	-	0-0.02 [0]	42
Ahex	-	-	0-3 [0]	33
DDDpp	-	-	0-184 [0]	41
Gly	0-3 814 [52]	61	0-99 [22]	42
AM	0-2 886 [39]	53	0-2 917 [113]	53
GIA	0-687 [78]	41	0-38 [0]	42
Mec	0-5 [0]	42	0-2 [0]	41
24M	0-75 [5]	40	0-24 [2]	0
Car	54-474 [285]	40	57-8 598 [402]	41



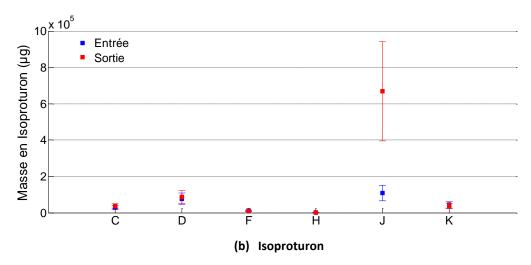


Figure 11-6. Masses de (a) Diuron et (b) Isoproturon en entrée et sortie 6 évènements

On remarque sur la Figure 11-6 que les masses de Diuron et Isoproturon en sortie lors de la campagne J sont (i) très largement supérieures aux valeurs obtenues en entrée et (ii) très importantes par rapport aux masses obtenues également en sortie lors des autres campagnes.

On peut supposer un relargage de pesticides dû à un évènement très long (pluie de 31 heures) et un volume écoulé très grand ( $40.653 \pm 1.707 \text{ m}^3$ ).

# 11.2.4. Fraction dissous/particulaire

La répartition dissous/particulaire a été étudiée en entrée et en sortie. Les résultats présentés ci-après ont été obtenus à partir de la répartition particulaire en entrée  $F_{p_E}$  et en sortie  $F_{p_S}$  selon la relation définie au chapitre 8.

La Figure 11-7 présente les comparaisons entre les fractions particulaires en entrée et sortie de certains micropolluants. Trois tendances ont été observées :

- (i) Les éléments traces métalliques (Cd, Cu, Ni, Zn, Pb), HAPs et le PBDE B209 sont essentiellement présents sous forme particulaire en entrée comme en sortie (Cf. Figure 11-7).

  Le Cadmium est avec le Zinc le métal dont la répartition dissous / particulaire est la plus variable.

  Le Cadmium par exemple peut présenter des fractions particulaires allant de moins de 10 % jusqu'à plus de 90 % aussi bien en entrée qu'en sortie. Le plomb reste sans surprise le plus particulaire des métaux lourds (plus de 90 % en entrée et 80% en sortie) (Cf. Figure 11-7(a)).
  - Plus les HAPs sont lourds plus ils sont sous forme particulaire. La Figure 11-7(b) montre bien la différence entre le Fluorène (3 cycles) par rapport au Pyrène (4 cycles) par exemple. Pour les HAPs lourds (BbF, BkF, BaP ou encore Bper), les fractions massiques particulaires sont comprises entre 95 et 100 % en entrée et 94 et 100 % en sortie.
- (ii) Les alkylphénols sont à moitié dissous et à moitié particulaire en entrée et en sortie (Figure 11-7 (c)).
- (iii) L'Isoproturon, le Diuron, Carbendazime, AMPA et Bisphénol A sont dissous à la fois en entrée et en sortie du bassin (Cf. Figure 11-7 (c) et (d)).

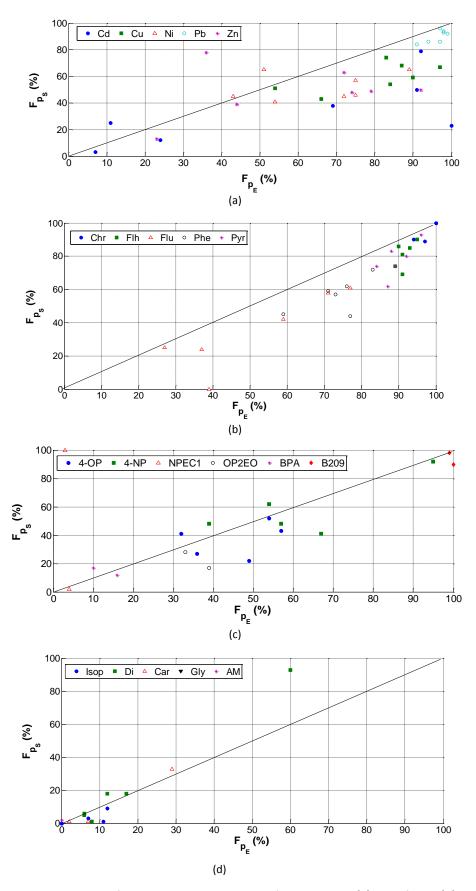


Figure 11-7. Comparaison des répartitions particulaires Entrée-Sortie pour (a) les métaux, (b) les HAPs, (c) AP, APEO, BPA et B209 et (d) les pesticides.

Ces distributions observées sont cohérentes avec les observations de la littérature. En effet, il est à présent admis que les métaux lourds et HAPs sont fixés aux particules (Gromaire-Mertz *et al.* 1999 ; Zgheib *et al.* 2011), les HAPs présentant un coefficient octanol-eau *Kow* élevé. Le PBDE B209, peu étudié, présente également un log *Kow* élevé (autour de 9).

Pour certains élements traces métalliques cependant (comme le Strontium), les répartitions dissousparticulaire varient en fonction des campagnes (cf Figure 11-8) et pourraient s'expliquer par la solubilité variable de ces composés dans l'eau.

La répartition des alkylphénols est probablement liée à la structure chimique de ces composés et leur faible hydrophobicité due à une fonction alcool. Concernant les pesticides et le Bisphénol A, les fractions dissoutes sont cohérentes avec leurs propriétés physico-chimiques et leur solubilité élevée.

Etant donné le faible nombre de campagnes, on ne peut conclure sur le Glyphosate puisqu'il a été retrouvé soit totalement dissous soit totalement particulaire.

Enfin, l'étude menée en parallèle à l'exutoire de deux bassins versants résidentiels (Pin Sec et Sucy-en-Brie) a bien confirmé que la répartition dissous-particulaire n'est pas site-dépendante mais dépend des propriétés physico-chimiques des polluants étudiés (Gasperi *et al.* 2013).

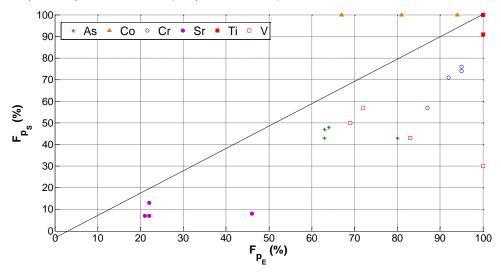


Figure 11-8. Comparaison des répartitions particulaires Entrée-Sortie d'élements traces métalliques

# 11.3. Efficacités massiques évènementielles

Dans ce paragraphe, on se propose d'estimer les efficacités massiques évènementielles du bassin pour chaque substance. Une large part est accordée aux incertitudes, considérées comme essentielles dans l'interprétation du fonctionnement global du bassin de retenue.

# 11.3.1. Méthodes choisies pour l'estimation de l'efficacité évènementielle

# 11.3.1.1. Comparaison des efficacités en lien avec leur incertitude

La première méthode choisie (<u>notée M1</u>) est liée à la définition même de l'efficacité (voir chapitre 8). On définit, pour chaque substance et chaque campagne une efficacité totale  $EME_t$  accompagnée de son incertitude  $\Delta(EME_t)^5$ .

Si  $\Delta(EME_t)/EME_t \leq 1$  (condition exprimée en incertitude relative élargie qui sera celle utilisée dans notre cas) alors l'efficacité a été évaluée (on parlera d'efficacité avérée). Sinon, on considère que le bassin n'a pas d'effet sur les masses du polluant étudié.

A noter que l'efficacité n'a pas été calculée si la masse évènementielle en entrée est nulle (le polluant n'a pas été détecté) et que la masse en sortie est faible mais différente de zéro (détecté en sortie). Dans ce cas précis, soit les échantillons ont été contaminés (durant la période d'échantillonnage ou d'analyse chimique) soit les polluants ont été remis en suspension à partir des sédiments accumulés (puisque le bassin a été curé pour la dernière fois en 2006).

# 11.3.1.2. Comparaison des masses et incertitudes

Une deuxième méthode (<u>notée M2</u>), déclinée en deux sous-méthodes (M2a et M2b) a été utilisée et consiste à comparer directement les masses d'entrée et sortie  $MME_{t_E}$  et  $MME_{t_S}$  ainsi que leurs incertitudes  $u(MME_{t_E})$  et  $u(MME_{t_S})$ .

Le principe de ces méthodes est présenté sur la Figure 11-9. On peut constater que les conditions de la méthode M2a sont plus drastiques que celles de la M2b.

Christel Sébastian 191

\_

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> L'incertitude  $\Delta(EME_t)$  a été calculée à partir de l'intervalle de confiance à 95% défini par la méthode de Monte-Carlo (largeur de l'intervalle divisée par 2). Cette considération a été utilisée en référence aux présentations usuelles des grandeurs avec leurs incertitudes  $x \pm \Delta x$  et surtout parce qu'elle induit une différence mineure de 1% à 3% avec les valeurs min et max de l'IC.

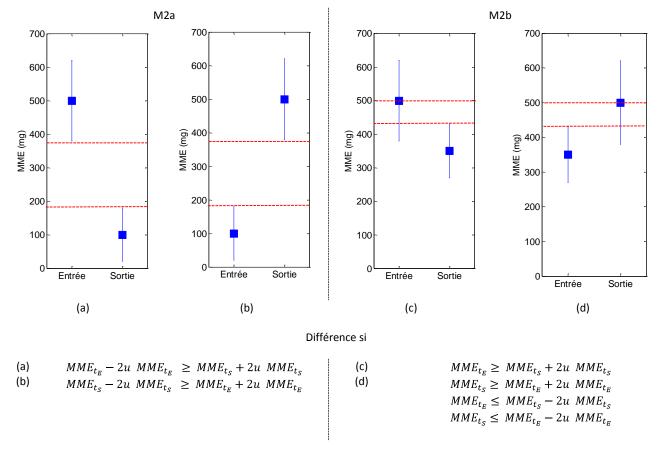


Figure 11-9. Comparaison des masses entrée et sortie par la méthode M2

Dans la suite du paragraphe, les efficacités seront donc systématiquement évaluées à partir des méthodes M1, M2a et M2b.

# 11.3.2. Efficacité de rétention des MES

Le Tableau 11-8 rassemble l'ensemble des efficacités massiques évènementielles  $EME_t$  calculées à partir des 15 campagnes sur les MES.

On observe que les efficacités sont variables, comprises entre  $32 \pm 34 \%$  (campagne D) et  $86 \pm 7 \%$  (campagne J) avec une valeur médiane de  $64 \pm 18 \%$ .

En appliquant les méthodes M1, M2a et M2b aux incertitudes globales, on peut conclure que le bassin a un impact positif puisque les efficacités sont pratiquement toujours avérées (sauf pour la campagne D par les méthodes M1 et M2a et la campagne 1 par la méthode M2a qui est toutefois restrictive).

Tableau 11-8. Efficacités massiques évènementielles vis-à-vis des MES, masses d'entrée et sortie avec leur incertitude élargie et impact du bassin selon M1, M2a et M2b

Compagne	E	M E	(0/)	MA	1 C	(g)	MA	1 C	(g)	Impact			
Campagne	E	ч E <sub>t</sub>	(%)	IVI IV	LE t	<sub>E</sub> (g)	IVI IV	LE t	<sub>s</sub> (g)	M1	M2a	M2b	
1	47	±	28	243 248	±	89 558	125 274	±	43 278	Χ		Х	
Α	67	±	16	1 064 108	±	367 685	337 606	±	115 996	Χ	Χ	Χ	
В	61	±	19	301 822	±	102 463	115 152	±	38 527	Χ	Χ	Χ	
2	65	±	17	1 174 524	±	390 250	399 086	±	133 289	Χ	Χ	Χ	
3	72	±	14	369 542	±	123 151	101 600	±	33 851	Х	Χ	Χ	
С	50	±	24	357 623	±	120 992	173 174	±	57 901	Х	Χ	Χ	
4	64	±	18	136 139	±	46 642	47 572	±	15 925	Х	Χ	Χ	
D	32	±	34	86 477	±	30 395	56 567	±	19 527			Х	
E	68	±	16	1 479 130	±	511 306	450 755	±	155 221	Х	Χ	Х	
F	80	±	10	152 373	±	51 770	29 706	±	9 956	Х	Х	Χ	
G	57	±	21	1 308 044	±	450 450	539 997	±	185 477	Х	Х	Χ	
Н	70	±	15	118 921	±	42 085	34 403	±	11 962	Х	Х	Χ	
1	59	±	20	2 181 565	±	751 214	856 771	±	293 514	Х	Х	Χ	
J	86	±	7	3 876 209	±	1 330 726	520 427	±	178 142	Х	Х	Χ	
K	61	±	20	1 780 725	±	612 947	677 382	±	232 044	Х	Χ	Χ	
Min	32	±	34	86 477	±	30 395	29 706	±	9 956				
Max	86	±	7	3 876 209	±	1 330 726	856 771	±	293 514				
Médiane	64	±	18	369 542	±	123 151	173 174	±	57 901				

#### X: impact

On peut remarquer que même si l'évènement H n'est pas représentatif de l'évènement dans sa totalité (puisque seulement 5% ont été prélevés en entrée – cf Chapitre 10), l'efficacité de rétention du bassin est assez élevée ( $70 \pm 15\%$ ) donc, cet évènement sera étudié dans la suite du travail car le bassin a quand même eu un impact sur les particules.

De même il ne semble pas y avoir de lien entre les efficacités et les volumes prélevés ou écoulés.

En effet, les évènements I, J, K présentent les volumes prélevés en entrée les plus importants (21 728  $\pm$  956 m<sup>3</sup>, 38 495  $\pm$  1 540 m<sup>3</sup> et 15 538  $\pm$  748 m<sup>3</sup>) mais les efficacités ne sont pas pour autant les plus importantes (59  $\pm$  20 %, 86  $\pm$  7 % et 61  $\pm$  20%).

# 11.3.3. Efficacité de rétention des MVS, DCO et Carbone organique

De la même manière que pour les MES, l'efficacité de rétention des MVS, de la DCO et du carbone organique dissous et particulaire a été évaluée.

# 11.3.3.1. <u>Matières Volatiles en Suspension</u>

D'après les résultats présentés dans le Tableau 11-9, le bassin a un impact sur les MVS avec une efficacité massique évènementielle médiane de l'ordre de 43 ± 28 %.

Les matières volatiles en suspension peuvent être assimilées à la masse de matière organique sous forme particulaire. Aussi, le piégeage des MVS est une information intéressante quant aux capacités de stockage de la matière organique du bassin.

Tableau 11-9. Efficacités massiques évènementielles vis-à-vis des MVS, masses d'entrée et sortie avec leur incertitude élargie et impact du bassin selon M1, M2a et M2b

Campagna	EW	7 E	(0/)	MA	ıc	(g)	ММ	E	(a)	Impact			
Campagne	EM	I E t	(%)	IVI IV	<sub>E</sub> (g)	ММ	$E_{t_S}$	(8)	M1	M2a	M2b		
3	61	±	19	123 216	±	41 172	46 824	±	16 005	Χ	Χ	Х	
С	41	±	29	224 000	±	76 127	128 431	±	43 678	Х		Χ	
4	39	±	30	42 898	±	14 645	25 457	±	8 558	Х		Χ	
F	72	±	14	109 010	±	37 177	29 705	±	9 970	Х	Χ	Χ	
G	43	±	28	441 607	±	149 335	244 908	±	82 321	Х		Χ	
min	39	±	30	42 898	±	14 645	25 457	±	8 558				
max	72	±	14	441 607	±	149 335	244 908	±	82 321				
médiane	43	±	28	123 216	±	41 172	46 824	±	16 005				

X: impact

#### 11.3.3.2. Demande Chimique en Oxygène

L'effet du bassin sur la demande chimique en oxygène a été évalué sur 4 campagnes (voir Tableau 11-10). L'ouvrage présente un impact positif sur la DCO totale (valeur médiane de  $55 \pm 25$  %) dû à l'effet du bassin sur la DCO particulaire (valeur médiane de  $61 \pm 23$  %).

# 11.3.3.3. <u>Carbone organique</u>

L'évaluation de l'effet du bassin sur le COD par les 3 méthodes permet de conclure sur l'absence d'effet de l'ouvrage puisqu'aucune campagne n'a montré une efficacité avérée (voir Tableau 11-11). Par contre, le COP semble bien retenu avec une valeur médiane d'efficacité de 63 ± 19 % obtenue sur 6 campagnes.

Tableau 11-10. Efficacités massiques évènementielles vis-à-vis de la DCOtotale et DCOdissoute, masses d'entrée et sortie avec leur incertitude élargie et impact du bassin selon M1, M2a et M2b

	6	F 3.4		(0/)	14.14	7 T.	(-)	1/1	4 F	(-)	Impact			
	Campagne	EM	$E_t$	(%)	IVI IV	I E t	<sub>E</sub> (g)	IVI IV	IE t	<sub>s</sub> (g)	М1	M2a	M2b	
	1	28	±	40	167 435	±	65 606	115 813	±	42 962			Х	
	В	50	±	27	813 899	±	301 678	390 393	±	144 486	Χ		Χ	
ale	3	67	±	18	656 354	±	243 454	208 127	±	77 016	Χ	Χ	Χ	
DCO totale	4	59	±	22	80 430	±	30 433	31 431	±	11 712	Х	Χ	Χ	
DC	min	28	±	40	80 430	±	30 433	31 431	±	11 712				
	max	67	±	18	813 899	±	301 678	390 393	±	144 486				
	médiane	55	±	25	411 894	±	154 530	161 970	±	59989				
	1	-14	±	63	61 462	±	24 108	67 368	±	24 987				
•	В	41	±	32	211 875	±	78 441	119 620	±	44 228	Х		Χ	
oute	3	16	±	45	35 294	±	13 105	28 363	±	10 496				
OCO dissoute	4	-100	±	109	10 048	±	3 810	19 301	±	7 204			Х	
000	min	-100	±	109	10 048	±	3 810	19 301	±	7 204				
	max	41	±	32	211 875	±	78 441	119 620	±	44 228				
	médiane	1	±	54	48 378	±	18 607	47 865	±	17 741				
	1	51	±	37	105 975	±	47 819	48 409	±	27 503	Х		Χ	
ē	В	53	±	28	602 180	±	243 392	270 774	±	112 337	Χ		Χ	
culai	3	70	±	17	621 122	±	233 374	179 818	±	68 796	Χ	Χ	Χ	
particulaire	4	82	±	13	70 375	±	27 486	12 132	±	7 364	Χ	Х	Х	
рсо р	min	51	±	37	70 375	±	27 486	12 132	±	7 364				
Ŏ	max	82	±	13	621 122	±	233 374	270 774	±	112 337				
	médiane	61	±	23	354 077	±	140 596	114 114	±	48 149				

X : impact

Tableau 11-11. Efficacités massiques évènementielles vis-à-vis du COD et COP, masses d'entrée et sortie avec leur incertitude élargie et impact du bassin selon M1, M2a et M2b

	6	r.v.	r	(0/)	1// 1/	1 T.	(-)	3.4.3.4	T.	(-\		Impac	t
	Campagne	E IV	Et	(%)	IVI IV	LE t	<sub>E</sub> (g)	MM	E ts	(8)	M1	M2a	M2b
	D	7	±	47	6 406	±	2 249	5 743	±	1 981			
	E	3	±	49	49 967	±	17 271	46 893	±	16 130			
	G	9	±	45	42 276	±	14 561	37 151	±	12 746			
	I	-5	±	53	84 744	±	29 189	86 090	±	29 504			
COD	J	6	±	47	130 908	±	44 960	118 626	±	40 687			
-	K	-6	±	53	85 458	±	29 502	87 282	±	29 965			
	min	-6	±	53	6 406	±	2 249	5 743	±	1 981			
	max	9	±	45	130 908	±	44 960	118 626	±	40 687			
	médiane	5	±	48	67 356	±	23 230	66 492	±	22 817			
	D	33	±	34	13 577	±	4 767	8 814	±	3 046			Х
	E	64	±	18	233 162	±	80 467	80 778	±	27 844	Χ	Χ	Χ
	G	59	±	21	218 513	±	75 442	86 689	±	29 730	Х	Χ	Χ
	I	61	±	19	349 872	±	120 478	131 277	±	45 033	Х	Χ	Χ
SOP	J	82	±	9	577 293	±	198 797	103 346	±	35 433	Χ	Χ	Χ
	K	70	±	15	295 282	±	101 711	85 908	±	29 535	Х	Χ	Χ
	min	33	±	34	13 577	±	4 767	8 814	±	3 046			
	max	82	±	9	577 293	±	198 797	131 277	±	45 033			
	médiane	63	±	19	264 222	±	91 089	86 298	±	29 633			

X: impact

Aussi, comme dans le cas de la demande chimique en oxygène, MES et MVS, on peut conclure sur l'efficacité du bassin à retenir les polluants traditionnels liés aux particules.

# 11.3.4. Efficacité de rétention des micropolluants

# 11.3.4.1. <u>Efficacités massiques évènementielles totales</u>

Dans un premier temps, les efficacités massiques évènementielles totales  $EME_t$  validées par la méthode M1 (basée sur la comparaison des valeurs d'efficacité à son incertitude élargie) sont présentées par famille de substances. L'influence du choix de la méthode (M1, M2a ou M2b) sera discutée par la suite.

# Les éléments traces métalliques et élements majeurs

De manière générale, on remarque dans un premier temps que l'ensemble des substances recherchées a été retenue par le bassin au cours d'une campagne au minimum (voir Tableau 11-12).

Parmi les 6 ETM les plus suivis (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn), les efficacités considérées sont en général supérieures à 50% et ne montrent pas de variabilité inter-évènementielle importante si on considère les incertitudes élargies

associées. Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que les données de la littérature sur le même type d'ouvrage (Hares et Ward 1999 ; Chebbo 1992) mais les efficacités relatives au Cadmium et Plomb semblent toutefois plus élevées. Par exemple, (Jacopin 1999) présente une efficacité moyenne de 30% pour le Pb et (Pettersson 1999) ou (Moy et al. 2003) des efficacités moyennes de 11% et 5% pour le Cadmium sur un bassin en eau.

Pour les autres ETM, recherchés sur 4 campagnes, les efficacités sont également élevées, excepté pour le Molybdène au cours de la campagne K, où la masse de sortie est supérieure à la masse d'entrée et pour lequel l'incertitude est grande.

Tableau 11-12. Efficacités massiques évènementielles totales retenues avec leur incertitude élargie selon la méthode M1 – ETM et élements majeurs

	Campagne	EM	$E_t$	(%)		Campagne	EM	$E_t$	(%)		Campagne	EM	$E_t$	(%)
	E	85	±	7		E	98	±	1		E	90	±	5
C٩	G	38	±	30	Do	G	44	±	27	т:	G	54	±	22
Cd	J	60	±	19	Ва	J	63	±	18	Ti	J	75	±	12
	K	54	±	22		K	56	±	21		K	52	±	23
	Α	59	±	22		E	71	±	14		E	90	±	5
	В	49	±	27	۸۵	G	36	±	31	Al	G	47	±	25
Cu	E	91	±	5	As	J	56	±	21	AI	J	62	±	18
Cu	G	45	±	27		K	37	±	31		K	52	±	23
	J	74	±	13		Е	93	±	3		Е	92	±	4
	K	51	±	24	Co	G	100	±	0	Fe	G	52	±	23
	Α	46	±	28	CO	J	80	±	9	re	J	80	±	10
	В	55	±	23		К	69	±	15		K	56	±	21
NI:	Е	86	±	7		Е	86	±	7		Е	90	±	5
Ni	G	77	±	11	C	G	84	±	8	NAn	G	53	±	23
	J	66	±	17	Cr	J	71	±	14	Mn	J	74	±	13
	K	52	±	24		K	40	±	29		K	53	±	23
	А	63	±	19		G	85	±	7	Ca	Е	70	±	42
	E	88	±	6	Мо	J	93	±	4	Na	K	34	±	34
Zn	G	48	±	25		K	-573	±	328	K	Е	45	±	27
	J	71	±	14	Pt	G	100	±	0		Е	78	±	11
	K	57	±	21	Pί	K	85	±	7	Mg	J	48	±	25
***************************************	А	75	±	15		Е	62	±	18		K	53	±	23
	В	50	±	27	Sr	J	33	±	33	Р	Е	89	±	6
	Н	49	±	45		K	46	±	26	Ρ	J	75	±	12
Pb	E	92	±	4		Е	72	±	14					
	G	51	±	24	٧	J	47	±	26					
	J	73	±	13		K	41	±	29					
	K	59	±	20										

#### ▶ Les HAPs

Les efficacités massiques évènementielles validées par la méthode M1 concernent 14 HAPS sur 16 (Tableau 11-13). Le Dibenzo(a,h)anthracene n'a jamais été détecté et les efficacités relatives au Naphtalène ne sont pas avérées.

De même que pour les ETM, les valeurs sont élevées, proches ou supérieures de 50%. On notera toutefois que les incertitudes sont également importantes pour certaines substances comme le Benzo(a)anthracène ou Chrysène contrairement au Benzo(k)Fluoranthène, Benzo(a)Pyrène, Indeno(1,2,3-cd)pyrène ou Benzo(g,hi)perylène.

Ces efficacités importantes peuvent être expliquées par le fait que les HAPs peuvent être éliminés par un grand nombre de processus décrits par (Scholes *et al.* 2005a): décantation, précipitation, adsorption sur les sédiments ou MES, photolyse... autant de phénomènes pouvant intervenir dans l'ouvrage. Ils sont par ailleurs très particulaires pour les plus lourds et donc très clairement plus à même de décanter.

Tableau 11-13. Efficacités massiques évènementielles totales retenues avec leur incertitude élargie selon la méthode M1 - HAPs

	Campagne	ЕМ	$E_t$	(%)		Campagne	EM	$IE_t$	(%)		Campagne	ЕМ	$E_t$ (	(%)
Λ αι τ	F	100	±	0		С	48	±	37		С	58	±	26
Acy	Н	100	±	0		F	62	±	25		F	82	±	11
Ace	F	42	±	36	Pyr	Н	50	±	34	BkF	Н	76	±	15
Ace	J	67	±	22		J	57	±	29		J	74	±	16
Flu	С	42	±	34		K	62	±	27		K	50	±	31
гiu	G	48	±	30		С	46	±	46		С	54	±	28
	С	45	±	32		F	71	±	28	BaP	F	100	±	0
Phe	F	47	±	30	BaA	G	52	±	51	Dar	Н	100	±	0
PHE	G	41	±	34		Н	65	±	32		J	100	±	0
	J	48	±	30		J	54	±	42		С	100	±	0
	С	100	±	0		F	69	±	35		F	100	±	0
Α	G	100	±	0	Chr	Н	70	±	36	IP	G	100	±	0
	Н	58	±	24	CIII	J	86	±	16		J	100	±	0
	F	66	±	26		K	68	±	45		K	39	±	38
Flh	Н	61	±	31		F	66	±	34		С	47	±	32
1 1111	J	64	±	28	BbF	Н	62	±	40		F	100	±	0
	K	53	±	38		J	48	±	45	Bper	Н	100	±	0
											J	100	±	0
											K	100	±	0

# Les alkylphénols et alkylphénols éthoxylates

D'après le Tableau 11-14, les alkylphénols 4-Tert-Octylphénol et 4-Nonylphénol ont été retenus uniquement au cours de la campagne F (alors qu'ils étaient suivis sur 5 campagnes). Seul l'OPEO a été retenu sur les 2 campagnes d'étude le concernant. Les valeurs d'efficacités sont proches de 50% excepté pour le NPEC1 qui présente une efficacité proche de 100%. On remarque également que le Bisphénol A n'a pas été retenu selon la méthode M1.

Cependant, des campagnes complémentaires sont nécessaires pour confirmer ces informations.

Tableau 11-14. Efficacités massiques évènementielles totales retenues avec leur incertitude élargie selon la méthode M1 – APs et APEOs

	Campagne	EM	$E_t$	(%)
4-OP	F	43	±	28
4-NP	F	44	±	28
NPEC1	E	98	±	2
OP2EO	Е	50	±	37
UPZEU	I	42	±	38
NP1EO	E	55	±	29
NP2EO	Е	56	±	30

#### ▶ Les PBDEs

Les PBDEs ont été étudiés sur 2 campagnes. L'effet du bassin sur ces composés a été uniquement constaté sur la campagne I pour les PBDEs B28, B47, B100, B153 et B183. Les efficacités sont assez élevées excepté pour B47 avec une masse de sortie supérieure à la masse d'entrée (Tableau 11-15).

Les efficacités relatives du B209 sont proches de 50%.

Tableau 11-15. Efficacités massiques évènementielles totales retenues avec leur incertitude élargie selon la méthode M1 – PBDEs

	Campagne	EM	$E_t$	(%)
B28	I	74	±	15
B47	l	-501	±	371
B100	l	67	±	20
B153	I	79	±	13
B183	I	83	±	28
B209	E	52	±	46
D209	I	54	±	33

# Les pesticides

Les efficacités relatives aux pesticides, lorsqu'elles sont validées par la méthode M1, sont négatives pour le Diuron, Isoproturon ou Carbendazime. Cependant, un effet positif du bassin a été constaté sur le Mécoprop, 2,4-MCPA, Glyphosate ou encore Glyphosate Ammonium avec des incertitudes élargies relativement faibles (Tableau 11-16).

Tableau 11-16. Efficacités massiques évènementielles totales retenues avec leur incertitude élargie selon la méthode M1 - pesticides

	Campagne	EM	$E_t$ (	%)
Di	D	-484	±	340
וט	J	-11 893	±	7 119
Isop	J	-549	±	383
Mec	K	68	±	20
24M	D	55	±	28
24101	K	66	±	20
Car	J	-3 066	±	1 880
Gly	G	56	±	27
Giy	J	97	±	4
GIA	E	100	±	0
GIA	G	49	±	32

# Conclusion sur les efficacités massiques évènementielles totales

Etant donné la méthode de validation des efficacités choisie, le bassin confirme un impact positif sur les ETM et HAPs de manière globale. Les effets sur les alkylphénols, alkylphénols éthoxylates et PBDEs ont besoin d'être confirmés mais il semblerait que les PBDEs soient plus retenus que les alkylphénols, notamment le plus répandu B209. L'absence d'efficacité ou les efficacités négatives pour le Diuron et Isoproturon semblent être liées au caractère dissous de ces derniers. Les efficacités positives associées aux autres pesticides restent également à confirmer.

Afin de mieux comprendre sur quelle phase le bassin va agir, les efficacités massiques évènementielles dissoute et particulaire ont été déterminées.

# 11.3.4.2. <u>Efficacités sur les phases dissoute et particulaire</u>

Les efficacités massiques évènementielles dissoutes  $EME_d$  et particulaires  $EME_p$  ont été évaluées pour chaque campagne et substance. Les résultats validés par la méthode M1 sont présentés avec leur incertitude relative élargie avec un intervalle de confiance à 95%.

#### Les éléments traces métalliques et élements majeurs

Les efficacités massiques évènementielles  $EME_d$  et  $EME_p$  du Cadmium, Nickel, Cuivre, Zinc et Plomb sont présentées dans le Tableau 11-17.

D'après les résultats, le bassin semble agir sur la phase dissoute du Nickel et dans une moindre mesure le Pb et Zn. Les valeurs des efficacités massiques évènementielles liées à la phase particulaire sont toutefois plus élevées pour l'ensemble des substances.

Tableau 11-17. Efficacités massiques évènementielles dissoutes et particulaires sur le Cd, Ni, Cu, Zn et Pb avec leur incertitude élargie

	Dissou	ıs				Particulaire								
	Campagne	E	M E (%)			Campagne	ЕМ	$E_p$	(%)		Campagne	ЕМ	$E_p$	(%)
	В	57	±	24		Α	66	±	19		Α	76	±	14
Ni	E	54	±	23		В	63	±	21		В	54	±	26
INI	G	49	±	25	Cd	E	92	±	4		Н	70	±	46
	J	34	±	32	Ca	G	86	±	7	Pb	E	92	±	4
Pb	E	39	±	30		J	66	±	17		G	51	±	25
PU	G	39	±	30		K	75	±	13		J	76	±	12
Zn	Α	60	±	22		Α	74	±	15		K	61	±	20
						В	67	±	19		Α	67	±	19
					Cu	E	93	±	3		В	63	±	21
					Cu	G	58	±	21	Zn	E	93	±	3
						J	83	±	9	211	G	54	±	23
						K	61	±	20		J	82	±	9
						Α	59	±	24		K	72	±	14
						В	52	±	27					
					Ni	E	90	±	5					
					INI	G	86	±	7					
						J	79	±	11					
						K	63	±	19					

Les efficacités massiques évènementielles sur les phases dissoutes et particulaires des autres éléments traces et élements majeurs sont présentées en annexe 12. Le constat est le même que précédemment : pour certaines substances y compris des majeurs comme Fe, Mn, Mg ou P, le bassin a un effet sur la phase dissoute des substances mais pour la totalité, l'efficacité sur la phase particulaire est plus importante.

# Les HAPs

Concernant les HAPs, aucune efficacité sur la fraction dissoute n'a été validée, excepté pour l'Acénaphtène sur une campagne ( $EME_d=47\pm32$  %). Les efficacités massiques évènementielles sur la phase particulaire sont proches des efficacités massiques évènementielles totales ce qui s'explique pour les HAPs lourds par leur détection uniquement en phase particulaire (Benzo(a)Anthracène, Benzo(a)pyrène par exemple) (cf Tableau 11-18). L'efficacité sur la phase particulaire est là encore très bonne.

Tableau 11-18. Efficacités massiques évènementielles particulaires sur les HAPs avec leur incertitude élargie

						Particula	aire							
	Campagne	EM.	$E_p$	(%)		Campagne	$E_p$	(%)		Campagne	EM.	$E_p$	(%)	
Acy	F	100	±	0		F	71	±	25		С	58	±	26
ACY	Н	100	±	0	Flh	Н	65	±	32		F	82	±	11
Ace	J	100	±	0	FIII	J	73	±	25	BkF	Н	76	±	15
	С	63	±	23		K	60	±	38		J	74	±	16
Flu	G	58	±	26		С	50	±	37		K	50	±	31
	Н	100	±	0		F	66	±	25		С	54	±	28
	С	55	±	31	Pyr	Н	58	±	32	BaP	F	100	±	0
	F	59	±	28		J	68	±	23	Dar	Н	100	±	0
Phe	G	49	±	36		K	67	±	25		J	100	±	0
	Н	48	±	37		С	47	±	46		С	100	±	0
	J	70	±	21	BaA	Н	65	±	32		F	100	±	0
	С	100	±	0	DdA	J	56	±	43	IP	G	100	±	0
Α	G	100	±	0		K	55	±	48		J	100	±	0
	Н	100	±	0		F	69	±	35		K	39	±	38
					Chr	Н	60	±	36		С	47	±	32
					CIII	J	85	±	16		F	100	±	0
						K	78	±	45	Bper	Н	100	±	0
						F	68	±	34		J	100	±	0
					BbF	Н	63	±	40		K	100	±	0
						J	58	±	45					

# Les alkylphénols et alkylphénols éthoxylates

D'après le Tableau 11-19, les efficacités sur les phases dissoute et particulaire sont comparables sur la même campagne pour l'OP2EO, le NP1EO ou encore le NP2EO. Ces valeurs proches confirment la coexistence des deux phases pour ces composés.

Concernant les alkylphénols, les valeurs d'efficacité ne permettent pas de conclure sur l'effet du bassin sur une phase plutôt que sur l'autre. Il n'y a pas de tendance générale. Par exemple l'efficacité sur la phase dissoute du 4-OP est validée sur une campagne (F) alors que pour la campagne C, l'efficacité sur la phase particulaire est constatée.

Tableau 11-19. Efficacités massiques évènementielles dissoutes et particulaires sur les Aps et APEOs avec leur incertitude élargie

	Dissous					Particulai	re		
	Campagne	EM.	$E_d$	(%)		Campagne	EN	$IE_p$	(%)
4-OP	F	50	_	24	4-OP	С	38	_	33
4-NP	F	52	±	24	4-NP	I	46	±	37
NPEC1	E	100	±	0	OP2EO	E	68	±	46
OP2EO	E	45	±			I	72	-	27
NP1EO	E	48	±	35		E	61		38
NP2EO	E	43	±	41	NP1EO	I	65	±	36
					NP2EO	E	71		34
					INPZEU	I	69	±	30

# Les PBDEs

De même que pour les alkyphénols éthoxylates, les efficacités sur les phases dissoute et particulaire sont du même ordre pour le B28, B100 et B153, sur une campagne. L'efficacité totale du B09 semble être liée à l'efficacité particulaire comme le montre le Tableau 11-20.

Tableau 11-20. Efficacités massiques évènementielles dissoutes et particulaires sur les PBDEs avec leur incertitude élargie

	Dissous	5				Particula	ire		
	Campagne	EM	$E_d$	(%)		Campagne	EM	$E_p$	(%)
B28	l		±	16	B28	l	72	±	18
B100	l	65	±	21	B100	Е	42	±	36
B153	1	79	±	13	D100	l	81	±	12
					B153	<u> </u>	78	±	17
					B183	Е	105	±	90
					D103	l	78	±	28
					B209	Е	60	±	46
				5203	Ì	76	±	31	

# Les pesticides

Le calcul des efficacités dissoutes et particulaires du Diuron n'a pas permis de déterminer des efficacités avérées pour ce composé sur l'une ou l'autre des phases.

L'efficacité sur la phase dissoute du 2,4-MCPA a été montrée pour deux campagnes (de la même façon que l'efficacité totale) du fait du caractère dissous du composé. De la même manière, l'efficacité particulaire vis-àvis du Mécoprop est due à sa détection en phase particulaire uniquement.

Les efficacités sur la phase dissoute des pesticides sont marquées pour le Glyphosate, Glyphosate ammonium sur une campagne (Tableau 11-21) car ces composés n'ont pas été détectés en sortie de l'ouvrage. Rappelons que le glyphosate aurait pu être dégradé en d'autres produits comme l'AMPA puis relargué.

Enfin, une efficacité avérée sur la phase particulaire a été montrée pour l'Isoproturon, ce qui n'est pas apparu lors du calcul de l'efficacité totale.

Tableau 11-21. Efficacités massiques évènementielles dissoutes et particulaires sur les pesticides avec leur incertitude élargie

	Dissou	s				Particula	ire		
	Campagne	EM.	$E_d$	(%)		Campagne	EM.	$E_p$	(%)
24M	D	55	±	28	Isop	D	54	±	29
	K	61		23	Mec	K	68	±	20
Gly	J	100	±	0	Car	K	53	±	29
GIA	E	100		0	Gly	G	56	±	27
						E	100	±	0
					GIA	G	49	±	32

# > Conclusion sur les efficacités massiques évènementielles dissoute et particulaire

L'étude des efficacités massiques évènementielles sur les phases dissoute et particulaire apporte des informations complémentaires à l'étude des efficacités totales. En effet, on remarque que pour certaines substances, des efficacités par phase ont pu être estimées alors que les efficacités totales n'avaient pas été validées. Ces résultats confirment certaines conclusions antérieures sur la prédominance de l'efficacité particulaire pour les ETMs ou HAPs. Les efficacités sur le dissous et particulaire coexistent pour les alkylphénols et des campagnes complémentaires s'avèrent nécessaires pour les alkylphénols éthoxylates et PBDEs. Des efficacités sur la phase particulaire ont été observées pour certains pesticides, mais sur trop peu de campagne à ce jour.

#### 11.3.5. Discussion sur la méthode d'évaluation des efficacités

Jusqu'à présent, les valeurs des efficacités totales et incertitudes ont été proposées à partir de la méthode de validation M1. On constate que sur 254 calculs potentiels d'efficacité vis-à-vis des micropolluants, 157 valeurs ont été jugées significatives par la méthode M1 choisie soit 62%, les autres valeurs indiquant que compte tenu des incertitudes, l'efficacité n'est pas avérée.

On peut comparer le nombre de campagnes par substance concluant à un effet (positif ou négatif) du bassin sur les substances, c'est-à-dire comparer les méthodes M1, M2a et M2b décrites précédemment (voir paragraphe 11.3.1).

Le Tableau 11-22 regroupe l'ensemble des résultats par famille.

Comme nous l'avions déjà mentionné, on remarque de manière générale que la méthode M2a est plus restrictive que les deux autres, puisqu'un nombre moins important de campagnes par substance montre un impact avéré du bassin (40%). La méthode M2b quant à elle est moins restrictive et donne un nombre d'impacts plus important (78%). La méthode M1 choisie jusqu'alors est donc un bon compromis.

Pour plusieurs composés, le nombre de campagnes indiquant un impact significatif du bassin de retenuedécantation est le même quelle que soit la méthodologie utilisée. Par exemple, le bassin a toujours un impact positif sur le Titane, le Fer ou le Manganèse (métaux majeurs), le Platine, Cobalt, Molybdène ou B153.

Au contraire, aucune campagne n'a montré d'effet (rétention ou relargage) sur le Carbone Organique Dissous, Bisphénol A, B99, Chlorfenvinphos et Atrazine.

Pour d'autres composés, c'est assez variable en fonction de la substance. De grandes différences ont été observées. Par exemple le bassin a une efficacité positive avérée sur le Sodium dans 25% des campagnes selon la méthode M1, dans 50% des campagnes selon M2b et dans 0% selon M2a. Pour ce composé, les résultats ne sont pas suffisants pour conclure sur un comportement général de l'ouvrage.

Cependant, nous pouvons considérer que si plus de 50% des campagnes présentent une efficacité avérée sur une substance, quelle que soit la méthode employée, le bassin a effectivement un impact sur ce composé.

C'est le cas pour les MES, la demande chimique en oxygène totale, le carbone organique particulaire pour les paramètres traditionnels, Phosphore, Magnésium, Zinc, Cuivre, Nickel, Barym, Chrome, Aluminium, Arsenic, Plomb pour les éléments traces métalliques, Anthracène, Benzo(a)pyrene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(g,h,i)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene pour les HAPs.

NPEC1, B100, Mécoprop, Glyphosate et Glyphosate ammonium ont été échantillonnés sur peu de campagnes ce qui ne permet pas de conclure même si les efficacités totales sont positives. Elles donnent une première tendance.

Les effets positifs sur les ETM et les HAPs lourds sont cohérents avec les données de la littérature et les propriétés de tels composés.

Enfin, la comparaison des trois méthodes sur l'évaluation de l'efficacité montre l'importance des incertitudes sur l'interprétation de résultats expérimentaux.

Tableau 11-22. Pourcentage ou nombre de campagnes avec un impact du bassin avéré (efficacité ou masses totales)

		•	
	M1	M2a	M2b
s S	0% (COD)	0% (DCOd, COD)	
Paramètres traditionnels	25% (DCOd)	40% (MVS)	0% (COD)
ımè tior	75% (DCOt)	50% (DCOt)	50% (DCOd)
ara adi:	87% (MES)	83% (COP)	100% (MES, MVS, DCOt, COP)
4 5	100% (MVS)	87% (MES)	
	25% (Na, K, Ca)	0% (Na, K)	25% (K)
JIS	50% (P)	25% (Sr, V, Ca)	50% (Na)
aje.	57% (Cd)	43% (Cd)	71% (Cd)
ETM et ents ma	75% (Sr, V, Mg)	50% (As, P, Mg)	75% (Sr, P)
.Τ. nts	83% (Zn)	57% (Cu)	87% (Cu, Ni)
ETM et elements majeurs	87% (Cu, Ni)	71% (Ni, Pb, Zn)	100% (As, Co, Cr, Mo, Pt, Ti, V
ele	100% (As, Co, Cr, Mo, Pt, Ti, Al,	75% (Cr, Al, Ba)	Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Ba, Pb, Zn)
	Fe, Mn, Ba, Pb)	100% (Co, Mo, Pt, Ti, Fe, Mn)	
	0% (Nap)	0% (Nap, Flu, Phe, BaA, BbF)	17% (Nap)
	33% (Ace, Flu)	17% (Ace, Flh, Chr)	33% (Ace, Flu)
S	40% (Acy)	33% (Pyr)	40% (Acy)
HAPs	50% (A, BbF)	40% (Acy)	67% (A)
I	67% (Phe, Flh, BaA, Chr, BaP)	50% (A, BaP)	83%(BkF, BaP)
	83% (Pyr, BkF, Bper)	67% (BkF, Bper)	100% (Phe, Flh, Pyr, BaA, Chr,
	100% (IP)	83% (IP)	BbF, IP, Bper)
<b>→</b> `			0/2 (BPA, B47, B99*)
3P/	0/2 (BPA, OP1EO, B99*)	0% (4-OP, 4-NP, BPA, OP1EO,	20% (4-OP)
)s, l Es	20% (4-OP, 4-NP)	OP2EO, NP1EO, NP2EO, B47,	1/2 (NPEC1, OP1EO, NP1EO,
APEOs, PBDEs	1/2 (NPEC1, NP1EO, NP2EO, B28,	B99*, B183, B209)	B28, B183)
Ắ⊸	B47, B100, B183)	1/2 (NPEC1, B28, B100)	60% (4-NP)
APs, APEOs, BPA, PBDEs	2/2 (OP2EO, B153*, B209)	1/1 (B153*)	2/2 (OP2EO, Np2EO, B100,
4			B153*, B209)
S	0% (Chlorf*, Atr, Sim, Chlor, AM)	0% (Chlorf*, Atr, Sim, Chlor)	0%(Chlorf*, Atr)
g	17% (Isop <sup>\$</sup> )	17% (Isop)	33% (Di, Isop, Car)
Pesticides	33% (Di <sup>\$</sup> , Car <sup>\$</sup> )	33% (Di, Car)	50% (Chlor, AM)
Pes	100% (Mec*, 24M, Gly, GlA)	50% (24M, Gly, GIA, AM)	100% (Sim, 24M, Gly, GIA,
	100/0 (INICO , 2-INI, OIY, OIA)	100% (Mec*)	Mec*)

<sup>\*</sup> une seule campagne retenue

\$ efficacité négative

# 11.3.6. Influence des incertitudes

Les incertitudes associées aux valeurs d'efficacité sont issues de calculs impliquant incertitudes liées aux volumes et incertitudes liées aux concentrations. Celles-ci ont été définies au chapitre 8.

On peut étudier l'influence du choix de ces incertitudes (notées I1, I2 et I3) sur le nombre de campagnes indiquant un impact du bassin. La méthode M1 a été choisie pour étudier cette influence (Tableau 11-23).

- Le jeu d'incertitudes l1 correspond au jeu choisi pour les calculs d'efficacité précédents.
- Le jeu d'incertitudes 13 ne prend en compte que les incertitudes d'analyse comme c'est souvent le cas.
- Le jeu d'incertitudes I2 est un jeu intermédiaire qui fait fi de la couverture incomplète des évènements pluvieux.

Sources		I1 (%)	12 (%)	13 (%)
Collecte	Δμ <sub>s</sub> /μ <sub>s</sub>	32	30	0
Nombre échantillons élementaires	$\Delta\mu_1/\mu_1$	3	3	0
Volume élementaire	$\Delta\mu_2/\mu_2$	20	20	0
Méthode composition sous-échantillons	$\Delta\mu_3/\mu_3$	2	2	0
Equipement de prélèvement	$\Delta\mu_4/\mu_4$	20	20	0
Débit moyen	Δμ <sub>5</sub> /μ <sub>5</sub>	10	10	0
Couverture incomplète évènement	$\Delta\mu_6/\mu_6$	10	0	0
Conservation	$\Delta\mu_c/\mu_c$	10	10	0
Analyse	$\Delta\mu_a/\mu_a$	Définies	à partir de tests de rép	étabilité

Tableau 11-23. Influence des incertitudes sur les calculs d'efficacité

Pour la moitié des substances, le choix du jeu d'incertitudes n'a pas d'impact sur le pourcentage de campagnes présentant un impact significatif. Cela concerne essentiellement Ca, Cu, Ni, As, Co, Cr, Mo, Pt, Ti, Al, Fe, Mn, Ba, HAPs (Ace, Flu, BkF, IP), Bisphenol A, PBDEs (B28, B99, B153, B183, B209), alkylphenol ethoxylates (OP1EO, NP1EO, OP2EO) et pesticides (Chlorf, Car, Mec, Gly, GIA, 24M).

Les résultats concernant les autres micropolluants sont présentés sur la Figure 11-10. En considérant uniquement les incertitudes sur les analyses chimiques (I3) pour ces composés, le nombre de campagnes avec des résultats significatifs est évidemment plus important que pour les jeux d'incertitudes I1 et I2. Ce résultat indique que les données de la littérature sont surestimées quand l'incertitude analytique est la seule prise en considération. Dans notre cas, la couverture incomplète de l'évènement ne joue pas un rôle principal dans l'évaluation des incertitudes et les résultats entre les jeux I1 et I2 sont similaires. Nous avions effectivement contrôlé que la couverture des évènements étudiés était acceptable.

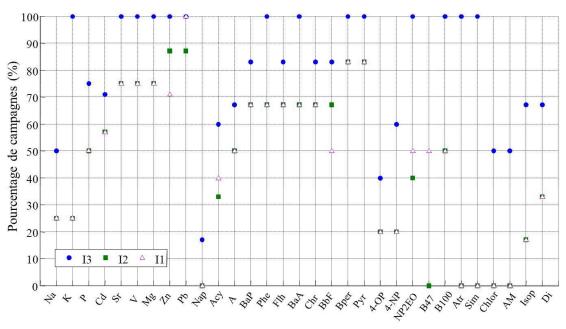


Figure 11-10. Pourcentage de campagnes présentant un impact significatif du bassin pour les substances pour lesquelles il existe une différence entre les jeux I1, I2 et I3

# 11.4. Efficacité massique pluri-évènementielle

Le calcul de l'efficacité massique totale pluri-évènementielle  $EMP_r$  peut être réalisé à partir de la relation :

$$EMP_{t} = (1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} CME_{S_{i}} V_{S_{i}}}{\sum_{i=1}^{N} CME_{E_{i}} V_{E_{i}}}).100$$

Avec  $CME_{E_i}$ ,  $CME_{S_i}$  et  $V_{E_i}$ ,  $V_{S_i}$  les concentrations de polluant et volumes prélevés au cours de l'évènement i, respectivement en entrée et en sortie du bassin de retenue-décantation et N le nombre d'évènements étudiés.

Il a été choisi d'appliquer cette relation aux paramètres étudiés au cours de 5 évènements minimum. Un nombre inférieur de campagnes étant jugés insuffisant pour mener à bien un tel calcul.

Le calcul de l'incertitude sur l'efficacité massique total pluri-évènementielle  $u(EMP_t)$  a été réalisé par l'application de la LPI sur les paramètres de l'Eq. 11-1 et en supposant que les évènements soient indépendants. Etant donné qu'il s'agit d'une première approche, cette méthode a été privilégiée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11-24.

On observe que les efficacités massiques pluri-évènementielles n'indiquent pas de tendances très différentes des efficacités massiques évènementielles médianes définies au paragraphe 11.3.4.1. Les incertitudes sont évidemment plus faibles.

L'efficacité liée au carbone organique dissous n'est toujours pas validée, si l'on considère la méthode M1. Les tendances sont les mêmes pour les MES, MVS, COD et COP.

Les efficacités liées aux ETM sont supérieures à 50% de même pour les HAPs (sauf le Naphtalène, l'Acénaphtylène ou encore le Fluorène). L'effet du bassin sur le 4-Tert-Octylphénol, sur 5 campagnes, n'est pas avéré. Concernant le 4-Nonylphénol, la faible valeur obtenue ( $27 \pm 20\%$ ) confirme le faible impact du bassin visà-vis de cette substance, mi-dissoute, mi-particulaire. Les efficacités pluri-évènementielles négatives sur le Diuron et Isoproturon sont cohérentes avec les efficacités massiques évènementielles. Les incertitudes pour ces deux substances restent grandes.

Tableau 11-24. Efficacités massiques pluri-évènementielles et incertitude élargie (IC à 95%)

	N	E.	$MP_t$ (	%)		N	E	$MP_t$ (	%)		N	El	ИР <sub>t</sub> (%	)
MES	15	69	±	4	Nap	6	12	±	59	BbF	6	56	±	15
MVS	5	49	±	10	Acy	6	17	±	20	BkF	6	60	±	9
COD	6	4	±	16	Ace	6	46	±	14	BaP	6	60	±	10
COP	6	71	±	5	Flu	6	18	±	18	IP	6	86	±	6
Cd	7	53	±	8	Phe	6	44	±	12	Bper	6	81	±	6
Cu	7	72	±	4	Α	6	62	±	11	4-OP	5	19	±	39
Ni	7	65	±	5	Flh	6	58	±	11	4-NP	5	27	±	20
Pb	7	76	±	4	Pyr	6	57	±	10	Di	6	-6216	±	2613
Zn	7	68	±	4	BaA	6	56	±	15	Isop	6	-209	±	104
	•	•			Chr	6	71	±	11			•		

# 11.5. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, les masses moyennes totales évènementielles en micropolluants ont été présentées en entrée et sortie de l'ouvrage. Par une comparaison qualitative sur l'ensemble des campagnes, on observe bien une diminution des masses en sortie pour les ETM, HAP et PBDE B109 et pas de diminution pour les AP, APEO, Bisphénol A, autre PBDE et pesticides. Certains pesticides semblent même pouvoir être relargués comme l'AMPA (produit de dégration du glyphosate) ou le carbendazime.

Ces efficacités pourraient être expliquées par la répartition dissous/particulaire. L'étude des masses en phase dissoute et particulaire a montré trois tendances générales en entrée comme en sortie : (i) une fraction particulaire majoritaire (cas des ETM et B209), (ii) une fraction dissoute principale (pesticides et Bisphénol A) et (iii) une coexistence des deux fractions (alkylphénols). Ces observations sont cohérentes avec les données de la littérature disponibles.

Les efficacités massiques évènementielles totales ont ensuite été quantifiées en prenant en compte explicitement les incertitudes selon trois méthodes plus ou moins restrictives. L'efficacité dite « avérée » du bassin a été montré pour les MES, le COP, la majorité des ETM et HAP, quelle que soit la méthode utilisée.

Le choix d'une méthode intermédiaire a permis de mettre en avant l'efficacité du bassin vis-à-vis du B209, quelques pesticides et alkylphénols éthoxylates mais à partir d'un faible nombre de campagnes. L'efficacité massique évènementielle totale par rapport aux alkylphénols est variable, ce qui est confirmé par le calcul des efficacités en phase dissoute et particulaire.

L'importance de la prise en compte des incertitudes a été montrée dans ce chapitre.

Enfin, le calcul d'efficacité massique pluri-évènementielle a permis de confirmer les résultats obtenus à l'échelle évènementielle, à savoir un abattement des MES, ETM et HAP et un piégeage variable des AP.

Chapitre 11 : Efficacité évènementielle

# **Chapitre 12 : Caractérisation des sédiments**

12.1.	Introduction	212
12.2.	Caractérisation physique	212
12.2.1	. Rappel des points étudiés et des campagnes	212
12.2.2	. Matières sèches et matières volatiles	213
12.2.3	. Granulométrie	216
12.2.4	. Masse volumique apparente et masse volumique des particules	217
12.2.5	. Synthèse de la caractérisation physique des sédiments accumulés	218
12.3.	Teneurs en micropolluants dans les sédiments accumulés	218
12.3.1	. Les éléments traces métalliques et élements majeurs	219
12.3.2	. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	221
12.3.3	. Les alkylphénols, alkylphénols éthoxylates et Bisphénol A	223
12.3.4	. Les PBDEs	225
12.3.5	. Les pesticides	226
12.3.6	. Synthèse sur la teneur en micropolluants dans les sédiments accumulés	228
12.4.	Teneur en micropolluants dans les sédiments piégés au cours d'un évènement	229
12.4.1	. Sédiments piégés lors d'une pluie	229
12.4.2	. Comparaison des masses de polluants	230
12.5.	Conclusions du chapitre	231

# **Chapitre 12: Caractérisation des sédiments**

# 12.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de proposer une caractérisation des sédiments accumulés dans le bassin de retenue depuis 2006 en matière de micropolluants. En effet, la connaissance des caractéristiques des sédiments est nécessaire lors des opérations de curage afin de choisir les filières de traitement et prétraitement les plus adaptées et peu de travaux ont été menés sur leur contenu en micropolluants.

Pour cela il est nécessaire au préalable de les caractériser d'un point de vue physique et physico-chimique. Ceci fera l'objet d'une première partie. Nous aborderons ensuite le contenu en micropolluants. Les résultats relatifs à l'analyse de la colonne de sédiments dans sa totalité seront présentés. Cependant, une étude ponctuelle sur différentes couches a également été réalisée dans le cadre du projet BR-TOX, avec pour objectif de caractériser en parallèle les sédiments d'un point de vue chimique et écotoxique. Trois couches ont été étudiées sur un même point ainsi que la surface de différents points. Les résultats chimiques relatifs à cette unique campagne préliminaire sont présentés en annexe 14. Ils ne montrent pas de différence majeure entre les couches.

Dans ce chapitre, l'évolution temporelle et spatiale des teneurs en polluants sera également examinée de manière sommaire.

La caractérisation chimique de sédiments piégés au cours d'un évènement pluvieux est aussi abordée.

# 12.2. Caractérisation physique

Pour analyser le contenu en micropolluants des sédiments, nous les avons, dans un premier temps, caractérisés physiquement. Nous avons analysé globalement la répartition spatiale et examiné leur évolution temporelle sur la durée de notre expérimentation qui s'est échelonnée de juillet 2010 à novembre 2012 (29/07/2010 - 16/11/2012).

# 12.2.1. Rappel des points étudiés et des campagnes

Comme présenté dans la partie II chapitre 6, la Figure 12-1 rappelle les 15 points où des échantillons ont été prélevés.

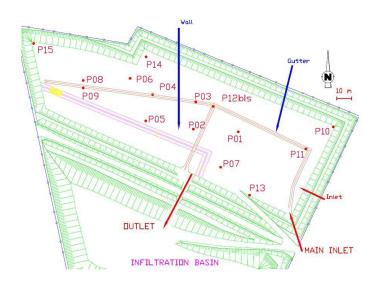


Figure 12-1. Localisation des points étudiés

Tableau 12-1. Campagnes, points et paramètres suivis

	date	Points étudiés	Paramètres physico-chimiques	Micropolluants
I	29/07/2010	P04	Х	-
П	06/09/2010	P01	X	-
Ш	29/11/2010	P01 à P15	X	-
IV	18/01/2010	P01, P02, P05, P07, P15	X	-
V	08/03/2011	P01, P02, P05, P07, P15	X	-
VI	31/03/2011	P01, P02, P03, P04	X	-
VII	14/06/2011	P02	X	X
VIII	17/10/2011	P12bis, témoin	X	-
IX	14/03/2012	P02, P04, P05, P07	X	X
Χ	09/07/2012	P02	X	X
ΧI	16/11/2012	P01	X	-

Le Tableau 12-1 récapitule les campagnes, points et paramètres suivis. Les micropolluants ont été étudiés lors de trois campagnes sur des points choisis à la suite de campagnes préliminaires visant à évaluer les paramètres physico-chimiques plus traditionnellement étudiés.

Pour rappel, l'épaisseur de sédiments la plus importante (à l'extérieur de la cunette de temps sec) a été identifiée au point P02 (supérieure à 30 cm). D'autres points remarquables ont été mentionnés : les points P03, P04 sont situés dans la cunette, le point P12bis est localisé dans la fosse à hydrocarbures et le point P15 à proximité immédiate de la géomembrane plastique et est très éloigné de l'entrée. Les points P01 et P07 sont situés plus près de l'entrée du site.

#### 12.2.2. Matières sèches et matières volatiles

Les matières sèches (MS) et matières volatiles (MV) ont été étudiées en (x, y) et en profondeur (z) et leur variabilité temporelle suivie.

Les teneurs en matières sèches s'expriment en pourcentage de matière humide ou brute (MB) alors que les teneurs en matières volatiles sont exprimées en pourcentage de matières sèches (MS).

Les résultats sur des échantillons moyens prélevés sur toute la profondeur sont présentés en détail dans les Tableau 12-2 et Tableau 12-3.

Pour caractériser les répartitions des MS et MV, deux coefficients ont été utilisés : le coefficient de variabilité temporelle (*CVT*) et le coefficient d'hétérogénéité spatiale (*CHS*) respectivement définis par :

$$CVT = \frac{Ecart type P_i sur x campagnes}{Moyenne P_i sur x campagnes}.100$$
 Eq. 12-1

$$CHS = \frac{Ecart type P_{j} sur y po int s}{Moyenne P_{j} sur y po int s}.100$$
 Eq. 12-2

Avec  $\,P_i\,$  la teneur en MS ou MV pour le point i et  $\,P_j\,$  la teneur en MS ou MV sur l'évènement j

Tableau 12-2. Teneur en MS (% MB) par campagne et point et incertitude élargie (IC à 95%)

		Ш			IV			٧			VI		,	VII		'	/III		IX			Х			ΧI			CVT
date	29/1	1/20	010	18/	01/2	011	08/0	)3/20	011	31/0	3/20	)11	14/0	14/06/2011		17/10/2011		14/03/2012			09/07/2012			16/11/2012				
P01	56	±	3	53	±	9	45	±	7	56	±	1		-			-			-			-		55	±	2	9%
P02	56	±	3	55	±	2	53	±	4	55	±	1	61	±	1		-		57	±	3	56	±	1		-		4%
P03	56	±	3		-			-		53	±	1		-			-			-			-			-		4%
P04	49	±	3		-			-		44	±	1		-			-		60	±	5		-			-		16%
P05	62	±	3	59	±	3	75	±	2		-			-			-		65	±	2		-			-		11%
P06	57	±	3		-			-			-			-			-			-			-			-		-
P07	58	±	3	50	±	19	63	±	3		-			-			-		65	±	3		-			-		11%
P08	57	±	3		-			-			-			-			-			-			-			-		-
P09	58	±	3		-			-			-			-			-			-			-			-		-
P10	68	±	4		-			-			-			-			-			-			-			-		-
P11	84	±	5		-			-			-			-			-			-			-			-		-
P12bis	22	±	1		-			-			-			-		42	±	3		-			-			-		45%
P13	69	±	4		-			-			-			-			-			-			-			-		-
P14	56	±	3		-			-			-			-			-			-			-			-		-
P15	47	±	3	43	±	9	47	±	4		-			-			-			-			-			-		5%
témoin		-			-			-			-			-		98	±	3		-			-			-		-
CHS	23%			12%			22%			1	1%		-			-			6%			-				-		-

Tableau 12-3. Teneur en MV (% MS) par campagne et point et incertitude élargie (IC à 95%)

		IV			٧		VII				VIII			IX			Х			CVT		
date	18/	01/20	11	08/	03/20	11	14/	06/20	11	17/	10/20	14/0	03/20	12	09/0	07/20	12	16/				
P01	18	±	5	32	±	4		-		-			-				-		15	±	3	42%
P02	21	±	4	19	±	5	19	±	3		-		20	±	3	20	±	3		-		4%
P03		-			-			-			-			-			-			-		-
P04		-			-			-			-		17	±	6		-			-		-
P05	18	±	5	13	±	5		-			-		15	±	4		-			-		16%
P06		-			-			-			-			-			-			-		-
P07	18	±	5	17	±	5		-			-		16	±	4		-			-		6%
P08		-			-			-			-			-			-			-		-
P09		-			-			-			-			-			-			-		-
P10		-			-			-			-			-			-			-		-
P11		-			-			-			-			-			-			-		-
P12bis		-			-			-		35	±	35		-			-			-		-
P13		-			-			-			-			-			-			-		-
P14		-			-			-			-			-			-			-		-
P15	38	±	4	39	±	3		-			-			-			-			-		2%
témoin		-			-			-		0.8	±	6		-			-			-		-
CHS	39% 46%						-			-		:	13%			-			-			

De manière générale, en considérant l'ensemble des points échantillonnés et campagnes, on constate que les teneurs en matières sèches sont supérieures à 50 % de MB (comprises entre  $43 \pm 9$  % et  $75 \pm 2$  % pour les points P01, P02, P05, P07 et P15). Un point témoin, échantillonné à proximité immédiate du site présente une teneur de MS de référence de l'ordre de 98% de MB.

Il y a également une bonne stabilité de ce paramètre dans le temps (du moins à l'échelle de notre expérimentation). Pour ces points, le *CVT* est toujours inférieur à 15 % (Cf Figure 12-2) excepté pour le point P12bis, qui est toutefois un point spécifique (sédiments de la fosse à hydrocarbures).

Les teneurs moyennes en matières volatiles (assimilées à la matière organique) sont comprises entre 15 et 39 %. Le point P15 qui est localisé à l'extrémité Nord-Ouest du site présente la plus grande teneur (39 %) mais il ne semble pas être alimenté comme les autres. Il reçoit en effet des résidus issus d'une route à proximité et ruisselant jusqu'à ce point lors d'épisodes pluvieux. Globalement, les valeurs sont proches de 20 % ce qui est cohérent avec les résultats d'études antérieures menées sur le même site (Torres 2008 ; Yan 2013).

En comparaison, la MV d'un point témoin localisé à proximité du site et non soumis aux apports du bassin indique une teneur en MV de l'ordre de 0.8% de MS. Les sédiments du bassin sont donc assez organiques, ce qui est normal compte tenu des apports pluvieux auxquels ils sont soumis et dont ils sont issus.

La littérature rapporte des ordres de grandeur assez semblables (Ruban *et al.* 2005 ; Aires *et al.* 2003). Les sédiments étudiés sont donc assez typiques des sédiments rencontrés dans les bassins de retenue de ce type.

En matière de variabilité temporelle (Cf. Figure 12-2), seul le point P01 présente un CVT élevé (42%) due à une valeur importante (32  $\pm$  4%) sur la campagne V, les autres sont inférieurs à 20%.

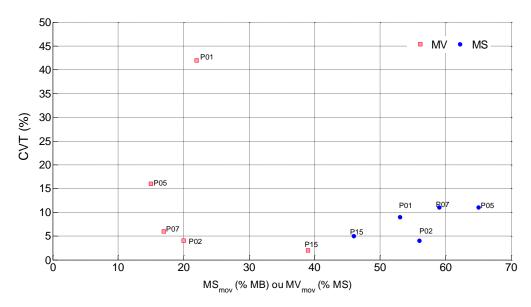


Figure 12-2. Coefficient de variabilité temporelle en fonction de la MS ou MV moyenne pour les points P01, P02, P05, P07 et P15 les plus souvent échantillonnés

L'hétérogénéité spatiale est plus forte que la variabilité temporelle, les points n'étant pas sollicités de la même manière et avec la même fréquence. Néanmoins le coefficient d'hétérogénéité spatiale *CHS*, est peu élevé pour les MS (toujours inférieur à 23 % comme l'indique le Tableau 12-2).

CHS est plus élevé pour les MV (compris entre 13 et 46 % selon les campagnes). Cela est également cohérent compte tenu des apports et de l'hydrodynamique du bassin (tous les points ne sont pas « équitablement » sollicités). Les valeurs élevées du CHS pour les campagnes IV et V (respectivement 39 et 46 %) sont en partie liées aux valeurs relevées au point P15 qui est soumis à des sollicitations externes du bassin. Ce point est très atypique comme nous l'avons déjà évoqué. Si on excepte ce point, le coefficient CHS est alors égal à 7% et 41% pour les campagnes IV et V.

#### 12.2.3. Granulométrie

Seules les particules dont la taille est inférieure à  $1600~\mu m$  ont été étudiées dans ce travail de thèse car globalement la granulométrie des sédiments est fine et que notre intérêt se porte sur les fines particules sur lesquelles les micropolluants peuvent se fixer.

Cependant, une étude récente menée sur le site de Django Reinhardt sur le principe du tamisage humide a mis en évidence que les sédiments récupérés en entrée du site (à proximité du point P13 par exemple) pouvaient être assimilés à du gravier, et qu'autour de la cunette de temps sec, des dépôts limoneux ont plutôt été identifiés.

Concernant l'étude granulométrique fine, les points P01, P02, P04, P05, P07 et P15 ont été étudiés (car ils constituent des points fortement sollicités d'un point de vue hydrodynamique) ainsi que le point témoin. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 12-4.

Tableau 12-4. Diamètres D50, D10 et D90 (μm) et coefficient de variation (%) sur les échantillons mov	Tableau 12-4. Diamètres D5	). D10 et D90 (um) et coefficient de variation (	(%) sur les échantillons mover
---	----------------------------	--	--------------------------------

		٧			VII			VIII			IX			Х			ΧI	
date	08/03/2011		11	1	14/06/2011 17/10/2011			14/03/2012		09/07/2012		16/11/2012						
	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90	D10	D50	D90
P01	5 (7)	37 (2)	174 (19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8 (15)	47 (13)	247 (22)
P02	6 (1)	40 (3)	296 (40)	8 (27)	50 (24)	202 (34)	-	-	-	5 (4)	33 (2)	130 (9)	8 (6)	56 (6)	381 (14)	-	-	-
P04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4 (1)	27 (1)	82 (4)	-	-	-	-	-	-
P05	8 (8)	39 (5)	110 (7)	-	-	-	-	-	-	5 (5)	32 (4)	123 (13)	-	-	-	-	-	-
P07	5 (1)	30 (1)	94 (2)	-	-	-	-	-	-	5 (3)	33 (2)	111 (2)	-	-	-	-	-	-
P15	12 (11)	104 (13)	928 (15)	-	-	-	_	_	-	_	-	-	_	-	-	_	-	-
témoin	-	-	-	-	-	_	326 (2)	543 (2)	941 (7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

On observe que les diamètres médians D50 sont proches ou inférieurs à 50  $\mu$ m excepté pour le point P15 (104  $\mu$ m) et le témoin (543  $\mu$ m) ce qui confirme la nature différente des apports sur ces deux points par rapport aux points P01, P02, P04, P05 et P07. Les valeurs retrouvées sont cohérentes avec des données antérieures (Yan 2013). Le coefficient de variabilité temporelle *CVT* pour le point P02 qui a été le plus souvent échantillonné est de l'ordre de 23 % ce qui indique une faible variabilité. Pour les autres points étudiés sur 2 campagnes les valeurs sont proches.

L'ensemble des valeurs est comparable aux données de la littérature présentant un diamètre médian compris entre 20 et 40  $\mu$ m (Roger *et al.* 1998 ; Jacopin, 1999 ; Durand 2003).

#### 12.2.4. Masse volumique apparente et masse volumique des particules

La densité apparente du sol  $\rho_a$  a été étudiée sur les points P01, P02, P04, P05 et P07 et les résultats sont présentés dans le Tableau 12-5.

Tableau 12-5. Densité apparente du sol  $\rho_a$  (kg.m $^3$ ) et incertitude élargie sur les points P01, P02, P04, P05 et P07

	ı	II	IV	V	VII	IX	Х	
date	29/07/2010	06/09/2010	18/01/2011	08/03/2011	14/06/2011	14/03/2012	09/07/2012	
P01	-	717 ± 89	-	-	-	598 ± 76	-	
P02	-	-	769 ± 96	-	694 ± 87	776 ± 97	532 ± 66	
P04	536 ± 67	-	_	-	-	583 ± 74	-	
P05	-	-	-	-	-	688 ± 86	-	
P07	-	-	-	964 ± 667	-	667 ± 84	-	

De manière générale, les masses volumiques apparentes du sol sont supérieures à 500 kg.m<sup>-3</sup> (comprises entre 536 et 964 kg.m<sup>-3</sup> avec une moyenne de 684 kg.m<sup>-3</sup>). Pour le point PO2 ayant été le plus souvent échantillonné, on peut calculer son *CVT*, il est de l'ordre de 16 % ce qui est relativement faible. De même, le *CHS* calculé à partir des résultats de la campagne IX indique une hétérogénéité spatiale de 12%, également faible.

A titre de comparaison, la masse volumique apparente mesurée sur les sédiments présents à la surface du bassin d'infiltration situé à l'aval du bassin de retenue-décantation était comprise entre 630 et 765 kg.m<sup>-3</sup> d'après une étude précédente (Gonzalez-Merchan 2012), valeurs qui sont donc du même ordre de grandeur.

La masse volumique des particules solides  $\rho_s$  n'a été évaluée qu'au cours de deux campagnes sur le point P01 : une réalisée par nos soins et une par (Yan 2013). On remarque que les valeurs obtenues sont peu variables et sont comparables aux résultats observés dans la littérature sur les ouvrages de retenue (Jacopin *et al.* 1999 ; Hoa 2006) ou dans le compartiment infiltration situé en aval du site d'étude (Tableau 12-6).

Nature de l'ouvrage $\rho_s$  (kg.m $^{-3}$ )RéférenceBassin de retenue-décantation $2 410 \pm 58$ Cette étude (P01)(Django Reinhardt)2 250-2525Yan 2013Bassin infiltration<br/>(Django Reinhardt) $2 335 \pm 2 - 2720 \pm 3$ Gonzalez-Merchan 2012

Tableau 12-6. Masse volumique des particules solides  $\rho_s$  (kg.m<sup>-3</sup>)

## 12.2.5. Synthèse de la caractérisation physique des sédiments accumulés

L'étude des caractéristiques physiques des sédiments accumulés a montré des teneurs en matières sèches et volatiles assez homogènes temporellement et spatialement, excepté pour le point P15 sollicité par une source externe du bassin.

Les diamètres médians des particules sont constants compte tenu des coefficients de variation associés aux mesures. Les masses volumiques apparentes et des particules sont cohérentes avec les données de la littérature sur ce type de matrice.

Globalement les sédiments étudiés sont assez représentatifs des sédiments des bassins de retenue de ce type si on compare les caractéristiques à celles d'études antérieures.

## 12.3. Teneurs en micropolluants dans les sédiments accumulés

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les teneurs en micropolluants dans les sédiments accumulés à partir d'échantillons moyens constitués sur toute la colonne du sédiment.

Comme présenté au Tableau 12-1, 4 points ont fait l'objet d'analyse en micropolluants : le point PO2 a été étudié trois fois (campagne VII, IX et X) et les points PO4, PO5 et PO7 sur une campagne (campagne IX). Ainsi, l'évolution/variabilité temporelle et spatiale a pu être étudiée, et ce par famille de polluants.

Pour chaque famille de micropolluants, le plan suivant sera appliqué :

- Présentation des résultats au point PO2 sur les trois campagnes et comparaison avec les données bibliographiques.
- Comparaison des teneurs entre les 4 points P02, P04, P05 et P07 au cours de la même campagne.

Les résultats sont présentés, dans la mesure du possible, avec les incertitudes élargies définies pour un intervalle de confiance de 95%.

L'ensemble des résultats relatifs aux teneurs en micropolluants pour les différentes campagnes est donné à l'annexe 14.

Pour mémoire, une étude similaire menée des différentes couches de sédiments est présentée en annexe 13.

#### 12.3.1. Les éléments traces métalliques et élements majeurs

Les cinq ETM principaux (Cd, Cu, Zn, Ni et Pb) ont été étudiés au niveau du point P02 sur 3 campagnes distinctes. Ils ont tous été détectés et quantifiés dans les sédiments accumulés comme ils l'étaient dans les apports au bassin. Les teneurs sont élevées comparées aux données de la norme hollandaise (presque toujours supérieures aux valeurs d'intervention pour le Cuivre et le Zinc) et toujours supérieures aux valeurs cibles (cf Tableau 12-7). Elles sont également supérieures aux données de la littérature sur les bassins en eau (notamment pour le Cadmium, le Cuivre, le Plomb et le Zinc) mais plus faibles que les teneurs obtenues sur un bassin sec (Petavy et al. 2009), notamment pour le Plomb et le Zinc.

Tableau 12-7. Teneurs en ETM au point P02 et comparaison avec des références bibliographiques (mg.kg<sup>-1</sup> MS)

	Ce travail (min-max)	NMHSPE, 2000 Valeur cible – Valeur d'intervention	Marsalek & Marsalek 1997	Färm, 2002	Petavy et al. 2009
			Bassin en eau	Bassin en eau	Bassin enherbé – Bassin sec
Cd	2.5 ± 1 - 5.5 ± 2	0.8-12	=	0.85	1.1-2.6
Cu	174 ± 39 – 269 ± 38	36-190	20-80	78	281-247
Ni	45 ± 10 – 75 ± 11	35-210	-	53	31-107
Pb	97 ± 22 – 245 ± 35	85-530	39-149	45	305-357
Zn	927 ± 207 – 1 704 ± 226	140-720	112-406	269	1 526-1 949

D'après la Figure 12-3, et en tenant compte des incertitudes globales (calculées à partir des incertitudes analytiques et l'incertitude liée à la conservation des échantillons), on remarque que les teneurs sont les plus élevées lors de la campagne IX. Cette campagne fait suite à un évènement pluvieux important (6.5 mm sur 9.6 h) et a pu contribuer à un important apport en ETM au niveau de ce point. Cet apport peut être lié directement

au bassin versant (lessivage des chaussées, rejet industriel) ou à une remise en suspension et déplacement de sédiments au sein du bassin de retenue ayant conduit à une accumulation des polluants en ce point.

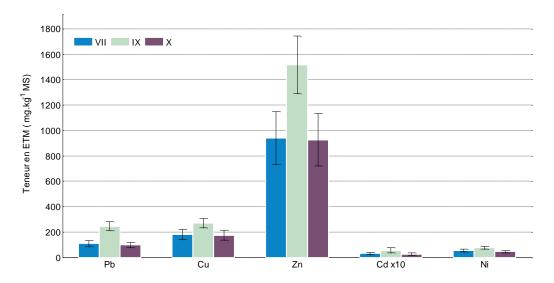
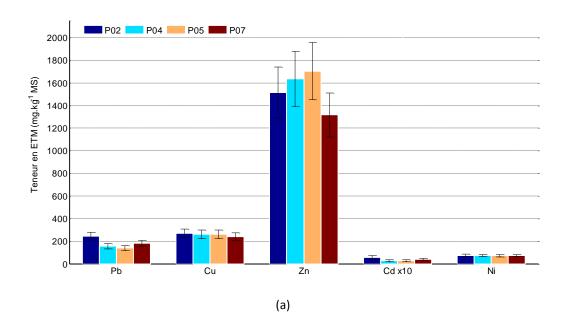


Figure 12-3. Teneur en ETM dans les sédiments accumulés au point P02 (en mg.kg<sup>-1</sup> MS)

La variabilité spatiale a pu être étudiée sur l'ensemble des ETM recherchés sur les points P02, P04, P05 et P07 (Figure 12-4). Il n'apparaît pas de différence notable entre les quatre points étudiés, si l'on tient compte des incertitudes globales. Dans la littérature, la variabilité spatiale dépend des sites étudiés semble liée à la granulométrie des sédiments (Durand 2003).



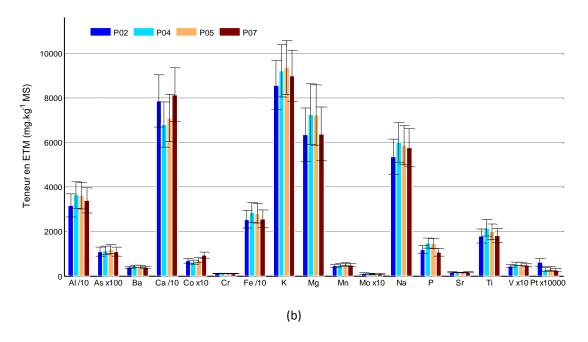


Figure 12-4. Comparaison des teneurs en ETM et élements majeurs sur les points P02, P04, P05 et P07 – campagne IX

#### 12.3.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

De même que pour les ETM, les HAPs ont été étudiés au point P02, sur 3 campagnes (Figure 12-5).

Le Dibenzo(a,h)anthracene n'a jamais été détecté dans les sédiments accumulés (comme dans les échantillons de RUTP).

Le tableau ci-dessous donne les teneurs en quelques HAPs légers (Phénanthrène, Fluoranthène et Benzo(a)Anthracène) et lourds (Benzo(a)Pyrène et Indeno(1,2,3-cd)pyrène).

Tableau 12-8. Teneurs en HAPs au point P02 et comparaison avec des références bibliographiques (μg.kg-1 MS)

	Ce travail (min-max)	NMHSPE, 2000 Valeur cible – Valeur d'intervention	Durand 2003	Petavy 2007	Bressy 2010
			Bassin enherbé	Bassin sec	Dépôts de canalisation de stockage
Phe	93 ± 32 – 226 ± 78	-	313	1 112	-
Flh	111 ± 54 – 256 ± 126	-	670	<	-
BaA	53 ± 14 – 121 ± 33	-	<	<	-
BaP	$0 \pm 0 - 50 \pm 14$	-	<	<	-
IP	$19 \pm 5 - 30 \pm 8$	-	<	413	-
∑10 HAPs*	470 ± 205 – 1 020 ± 452	1 000-40 000	-	-	-
∑13 HAPs**	571 ± 243 – 1 210 ± 482	-	-	-	5 800-21 000

<sup>&</sup>lt; inférieure à la limite de détection

<sup>\*</sup>A, BaA, BkF, BaP, Chr, Phe, Flh, IP, Nap, Bper

<sup>\*\*</sup> les 16 HAPs moins Nap, Acy et Ace

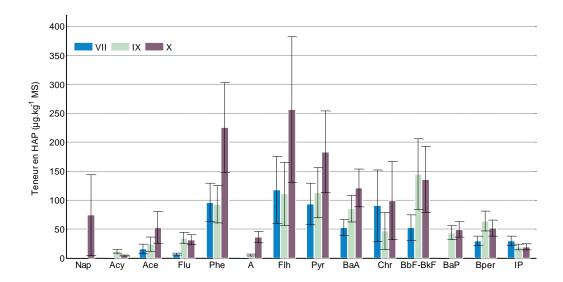


Figure 12-5. Teneur en HAPs dans les sédiments accumulés au point P02 (en μg.kg<sup>-1</sup> MS)

Les incertitudes globales élargies sont élevées pour certaines substances, essentiellement dues aux incertitudes analytiques évaluées par tests de répétabilité. Malgré ces valeurs importantes, il semblerait qu'il y ait des différences entre les campagnes. Globalement la dernière campagne semble donner les teneurs les plus fortes pour la plupart des HAPs étudiés.

La valeur cible de la norme hollandaise pour la somme des 10 HAPs<sup>6</sup> (1 000 μg.kg<sup>-1</sup> MS) a été dépassée sur la campagne X (1 020 μg.kg<sup>-1</sup> MS) mais la valeur d'intervention (40 000 μg.kg<sup>-1</sup> MS) n'a jamais été atteinte.

En comparaison avec les données bibliographiques sur des bassins secs ou des dépôts de canalisation, les teneurs obtenues dans notre cas d'étude sont inférieures.

Les teneurs en HAPs obtenues lors de la campagne IX ont été comparées entre les 4 points P02, P04, P05 et P07 (voir annexe 14 et Figure 12-6).

Les incertitudes sont les plus importantes pour le Naphtalène (puisque l'incertitude analytique sur la phase particulaire est de l'ordre de 93%). De manière générale, comme pour les ETM, on n'observe pas de variabilité spatiale entre ces points. Cependant, on pourrait supposer que le point P04 situé dans la cunette de temps sec soit plus sollicité par des apports en HAPs provenant du bassin versant par temps sec (rejet industriel) mais ce n'est pas flagrant compte tenu des incertitudes.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> A, BaA, BbF, BkF, Bper, Chr, Flh, IP, Nap, Phe

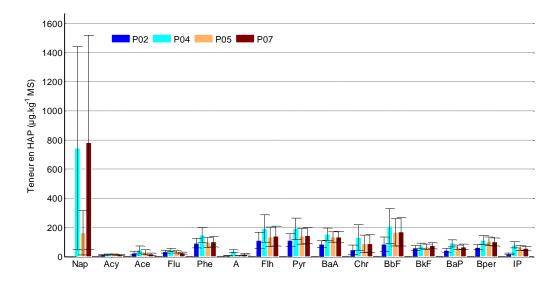


Figure 12-6. Comparaison des teneurs en HAPs sur les points P02, P04, P05 et P07 – campagne IX

#### 12.3.3. Les alkylphénols, alkylphénols éthoxylates et Bisphénol A

Les alkylphénols 4-Nonylphénol et 4-Tert-Octylphénol ont été étudiés au point P02 lors de trois campagnes. On les retrouve dans les sédiments de même qu'on les trouvait dans les eaux alimentant le bassin.

Le Tableau 12-9 compare les teneurs obtenues aux données bibliographiques sur des sédiments de nature différente. Les teneurs en 4-Nonylphénol, si elles apparaissent élevées par rapport aux recommandations canadiennes sur les sédiments marins ou d'eau douce, sont comparables aux données obtenues sur des sédiments de rivière ou fleuve.

Les teneurs en 4-Tert-Octylphénol sont bien inférieures aux teneurs mesurées dans des dépôts de canalisation mais se situent dans la gamme des valeurs des sédiments de fleuve ou rivière. On notera toutefois la variabilité inter-campagnes (synthèse de Cladière 2012) et spatiale (Micic et Hofmann 2009) obtenue dans la littérature et qui confirme le comportement complexe de cette famille de composés.

D'après la Figure 12-7 et compte tenu des incertitudes il ne semble pas y avoir de variabilité temporelle pour le 4-Octylphénol contrairement au 4-Nonylphénol qui présente une teneur très faible lors de la première campagne VII et beaucoup plus élevé pour les autres. Cette augmentation importante entre la campagne VII et IX peut s'expliquer par un apport important du bassin versant en ce point ou des dégradations qui ont pu avoir lieu antérieurement à la première campagne par rapport aux suivantes.

Tableau 12-9. Teneurs en APs au	point P02 et comparaison avec des	références bibliographiques (µg.kg-1 MS)

	Ce travail (min-max)	Recomman canadier		Micic et Hofmann 2009	Synthèse de Cladière 2012	Bressy 2010
		Sédiments marins	Sédiment eau douce	Sédiments de fleuve	Sédiments de rivières	Dépôts de canalisation de stockage
4-NP	83 ± 17 – 3 047 ± 1 256	1 000*	1 400*	<loq 2="" 830<="" td="" –=""><td>20-72 000</td><td>4 900-9 800</td></loq>	20-72 000	4 900-9 800
4-OP	38 ± 5 - 81 ± 10	-	-	<loq -="" 35<="" td=""><td>1-2 230</td><td>670-770</td></loq>	1-2 230	670-770

<sup>\*</sup>NP et NP ethoxylates

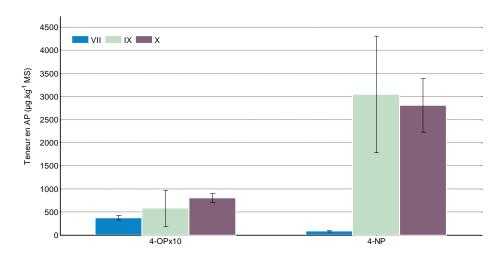


Figure 12-7. Teneur en APs dans les sédiments accumulés au point P02 (en μg.kg<sup>-1</sup> MS)

L'étude des 4 points P02, P04, P05 et P07 ne montre pas de variabilité spatiale très marquée excepté pour le 4-NP dont la teneur est plus faible au point P07 et plus forte en P02 et l'OP1EO qui n'a pas été retrouvé au point P04 et P05 qui sont moins sollicités (cf Figure 12-8 et annexe 14 pour le détail des résultats).

Les teneurs importantes en 4-Nonylphénol par rapport au 4-Tert-Octylphénol sont proportionnelles aux teneurs en alkylphénols éthoxylés. Ces derniers sont les précurseurs des alkylphénols, donc les teneurs élevées en nonylphénols éthoxylés sont en lien avec des teneurs élevées en nonylphénols et des faibles teneurs en octylphénols éthoxylés sont à mettre en relation avec les teneurs en 4-Tert-Octylphénol.

Les teneurs plus élevées en 4-Nonylphénol au point PO2 peuvent s'expliquer par le caractère hydrophobe de ce composé et la couche de sédiments stabilisé en ce point.

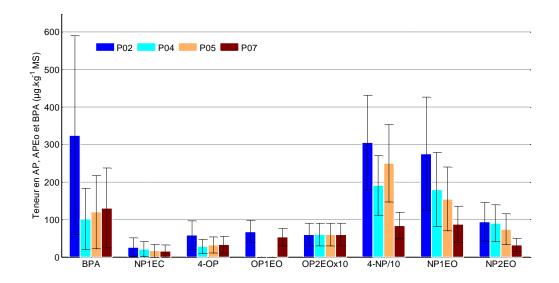


Figure 12-8. Comparaison des teneurs en APs, APEos et BPA sur les points P02, P04, P05 et P07 campagne IX

#### 12.3.4. Les PBDEs

Les PBDEs ont uniquement été recherchés lors de la campagne IX. Les résultats sont disponibles en annexe 14, au Tableau 12-10 et sur la Figure 12-9. Le B205 n'a jamais été détecté, de même que dans les RUTP, alors que le B154 qui n'a pas été retrouvé lors des campagnes menées sur les RUTP a été quantifié dans les sédiments accumulés.

Tableau 12-10. Teneurs en PBDE au point P02 et comparaison avec des références bibliographiques (μg.kg<sup>-1</sup> MS)

	Ce travail (min-max)	Edder et al. 2008	Mariani et al. 2008	Jung 2009
			Sédiments de lac	
B28	0.10 ± 0.03	<0.016-0.152	0.57.10 <sup>-4</sup> – 0.034	-
B100	0.5 ± 0.1	<0.007-1.269	0.0035-0.25	-
B209	536 ± 342	1.52-90.7	<0.010-24.52	17-26

On remarque que les teneurs en B28 et B100 sont dans la même gamme que les données de la littérature disponibles sur les sédiments de lacs alors que les teneurs en B209 obtenues dans les sédiments du bassin sont très largement supérieures.

Les incertitudes globales très élevées (liées aux incertitudes analytiques importantes notamment pour le B99) ne permettent pas de conclure quant à une variabilité spatiale des PBDEs. Seul B28 semble varier selon les points. La teneur en B209 ne présente pas d'écart important entre les 4 points mais reste le PBDE le plus présent comme dans les RUTP. Rappelons que c'est celui qui est le plus répandu dans l'environnement.

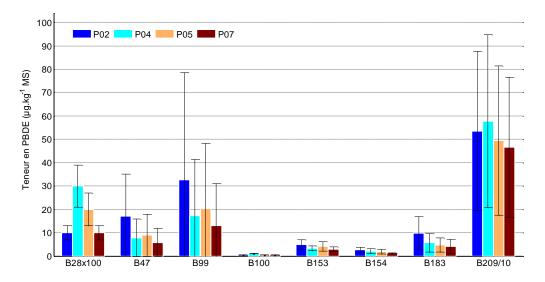


Figure 12-9. Comparaison des teneurs en PBDEs sur les points P02, P04, P05 et P07 – campagne IX

#### 12.3.5. Les pesticides

L'évolution temporelle des teneurs en Diuron, Endosulfan alpha, Aldrine, Isodrine, Chrofenvinphos, Isoproturon et Dieldrine a été étudiée sur le point PO2 au cours des campagnes VII, IX et X. Parmi ces substances, seul le Diuron, l'Isoproturon et l'Aldrine ont été détectés sur une campagne au moins.

Les teneurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 12-11.

On peut comparer les occurrences de détection dans les sédiments accumulés à l'occurrence dans les RUTP. Nous avons vu au chapitre 10 que le Diuron et l'Isoproturon ont toujours été détectés en entrée sur 6 campagnes.

L'Aldrine n'a jamais été trouvé en entrée mais une fois en sortie sur la campagne D (05/01/2012). On remarque d'après le Tableau 12-11, qu'il a été détecté sur les sédiments une fois avec une valeur dépassant la valeur cible des normes hollandaises. Il est difficile d'interpréter de manière sure de tels comportements. On pourrait supposer la présence d'Aldrine dans les sédiments du bassin à l'image de la campagne IX qui aurait pu être relargué au cours d'évènements pluvieux suivants. Mais rien ne nous permet de l'affirmer, les mesures n'étant pas continues et l'Aldrine étant peu mobile par lixiviation. Comme il a une forte tendance à être transformé au contact d'un sol en Dieldrine (Bisson *et al.* 2011), la teneur élevée est peut-être liée tout simplement à un apport ponctuel récent. Quelle que soit les conclusions, cela corrobore la présence de ce composé même si elle est sporadique. Ceci est d'autant plus étonnant que c'est un pesticide interdit depuis 1994 avec des stocks qui auraient dû être détruits.

Tableau 12-11. Teneurs en pesticides au point P02 (en μg.kg<sup>-1</sup> MS)

	VII	IX		Х	NMHSPE, 2000	Durand 2003	Gasperi et al. 2009
date	14/06/2011	14/03/201	14/03/2012 09/07/2012 Valeur cible		Bassin enherbé	Sédiments de fleuve	
Di	2.25 ± 0.4	90 ± 2	4	1.25 ± 0.2	-	-	30
Isop	<	10 ± 3	}	<	-	-	-
Ald	<	570 ± 15	3	<	0.06	<	-

< inférieur à LOD

De manière générale, les teneurs sont les plus importantes pour la campagne IX.

On observe que les teneurs en Diuron sont très variables entre les trois campagnes sur le même point avec une teneur maximale lors de la campagne IX. Il n'existe pas de période spécifique d'application de ce composé qui peut être utilisé en tant qu'herbicide agricole (de mars à juin), herbicide urbain (avril à octobre) mais également en tant qu'agent antisalissure dans les peintures. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur la teneur en Diuron dans les sédiments de bassin de retenue-décantation. Toutefois, on peut comparer les teneurs obtenues aux valeurs estimées dans un bassin d'infiltration n'ayant aucun prétraitement mais recueillant des eaux d'un petit bassin versant de 2.5 ha actif (Datry *et al.* 2003) qui atteignaient 200 µg.kg<sup>-1</sup> MS. On peut les comparer aussi à celles du bassin d'infiltration situé en aval de notre site d'étude (présentant des concentrations allant de 3 à 25 µg.kg<sup>-1</sup> - moyenne 9 µg.kg<sup>-1</sup> MS sur 10 points observé au mois de mai - Herbreteau 2008 ) ou encore aux boues de station d'épuration (10 µg.kg<sup>-1</sup> MS) (Choubert et *al.* 2011).

Nos résultats figurent tantôt dans la fourchette basse (Campagne VII et X) tantôt dans une fourchette moyenne (Campagne IX).

La grande variabilité temporelle est explicable par les périodes auxquelles ont lieu les campagnes et qui peuvent correspondre ou non aux pratiques d'application du produit mais également à la dégradation et transformation possible de ce composé. Herbreteau (2008) a montré sur l'ouvrage d'infiltration en aval de notre bassin que les produits de dégradation pouvaient être plus importants en concentration que le produit lui-même. Les sédiments présentaient en effet des concentrations en DCPMU sur 10 points variant de 6.5 à 50 μg.kg<sup>-1</sup> MS (moyenne 17 μg.kg<sup>-1</sup> MS) alors que le Diuron s'échelonnait de 3 à 25 μg.kg<sup>-1</sup> (moyenne 9 μg.kg<sup>-1</sup> MS). Ainsi la non-détection du Diuron sur certaines campagnes cache-t-elle la présence de ces produits de dégradation tout aussi nocifs.

Lors de la campagne IX, 30 pesticides ont été recherchés et 10 ont été détectés au moins une fois sur le point P02, P04, P05 ou P07. Seul le Diuron et l'Isoproturon ont été retrouvés sur l'ensemble des 4 points (cf Figure 12-10).

On remarque que les teneurs en Diuron sont très élevées aux points P05 et P07 comparées aux points P02 et P04. Ces deux derniers points sont situés à proximité immédiate de la cunette de temps sec et donc les premiers points sollicités lors d'un évènement pluvieux. Ces points sont également plus souvent en eau. Le lessivage des sédiments est peut-être plus fréquent entraînant des concentrations moindres.

Des écarts importants ont également été constatés pour l'Aldrine, essentiellement quantifié au point P02 qui est le plus sollicité. L'Aldrine reste peu mobile par lixiviation au contact des sédiments, contrairement au Diuron qui lui est mobile dans les sols (Brignon et Gouzi 2007), comme le Carbendazime (PPDB 2013) dont les teneurs sont également les plus élevées aux points les moins sollicités (P05 et P07).

Le diflufénicanil, qui est un herbicide a été détecté sur les points P02, P05 et P07 alors qu'il n'avait pas été détecté sur les échantillons de RUTP. Sa présence peut s'expliquer lui aussi par un apport ponctuel et par le potentiel d'adsorption de ce composé dans les sédiments qui est significatif, avec un coefficient d'adsorption  $K_{oc}$  de l'ordre de 1989 l.kg<sup>-1</sup> selon (INERIS 2006b). A noter que ce composé a déjà été retrouvé dans les RUTP à l'exutoire d'un bassin versant, de type résidentiel, muni d'un réseau séparatif (Gasperi *et al.* 2013).

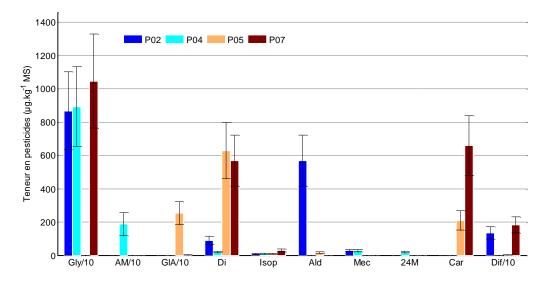


Figure 12-10. Comparaison des teneurs en pesticides sur les points P02, P04, P05 et P07 – campagne IX

## 12.3.6. Synthèse sur la teneur en micropolluants dans les sédiments accumulés

Les micropolluants détectés et quantifiés dans les sédiments accumulés sont similaires aux micropolluants retrouvés dans les échantillons de RUTP en entrée et/ou en sortie, excepté pour le B154 et l'herbicide Diflufénicanil, que l'on peut expliquer par leur degré de persistance dans les sédiments (capacité d'adsorption élevée) à la suite d'un apport par les RUTP ou les rejets de temps sec issus du bassin versant. De manière générale, peu de pesticides ont été détectés ce qui est cohérent avec leur caractère faiblement particulaire.

Les teneurs en ETM et HAPs sont assez élevées comparées aux valeurs guides de même que le 4-Nonylphénol.

Une variabilité inter-campagnes a été constatée pour la totalité des substances de manière plus ou moins marquée. Pour les ETM et pesticides, on remarque que les teneurs sont importantes à la suite d'un évènement pluvieux assez long alors que la teneur en HAPs est quant à elle plus élevée lors de la campagne suivante. On ne peut donc conclure formellement sur la période d'échantillonnage optimale, étant donné la nature aléatoire des apports (cas de l'Aldrine).

Le point P02 a été largement échantillonné car il présentait la couche de sédiments la plus élevée et est l'un des points le plus sollicité par les apports. Or, il apparaît que les teneurs en MP en ce point n'étaient pas systématiquement les plus importantes ce qui suppose une dynamique complexe de contamination des polluants au sein du bassin. Malgré les incertitudes totales élevées, le point P02 semble toutefois le plus pollué en 4-Nonylphénol, Bisphénol A et Aldrine.

On peut noter tout de même qu'il existe une assez bonne homogénéité spatiale des sédiments dans les zones d'accumulation préférentielle des sédiments du bassin en termes de caractéristiques physiques, de teneurs en ETM, en HAPs. Les variabilités sont liées aux alkylphénols et aux pesticides dont le comportement en termes de transfert et/ou transformations sont complexes et peu explorés dans ce type de matrice jusqu'à maintenant.

# 12.4. Teneur en micropolluants dans les sédiments piégés au cours d'un évènement

#### 12.4.1. Sédiments piégés lors d'une pluie

Une campagne a été menée sur les sédiments collectés par des pièges à sédiments. Une première souscampagne a permis d'étudier les teneurs en ETM et une deuxième en micropolluants organiques. Les résultats présentés ci-après concernent uniquement la fraction particulaire des polluants.

Les incertitudes globales élargies à l'intervalle de confiance à 95% ont été calculées à partir des incertitudes analytiques et de conservation.

Les résultats obtenus sont dans la gamme des teneurs mesurées sur le même site en utilisant des pièges similaires lors d'une étude antérieure (Cf. Tableau 12-12 et Tableau 12-13) pour les ETM et HAPs en commun (Torrès 2008).

Les teneurs en pesticides sont quant à elles très faibles voire nulles excepté pour le Diuron (Cf. Tableau 12-13).

On note également une teneur importante en 4-Nonylphénol, du même ordre que dans les sédiments accumulés.

Tableau 12-12. Teneur en Ni, Pb, Cu, Zn et Cd dans les pièges à sédiments (en mg.kg<sup>-1</sup> MS)

_	Poin pi	t PO ège	2 -	Min-max sur 12 pièges (Torrès 2008)
Ni	42	±	9	Non mesuré
Pb	113	±	25	100-400
Cu	487	±	109	100-400
Zn	1806	±	404	500-2200
Cd	2	±	0.4	2-14

Tableau 12-13. Teneur en micropolluants organiques dans les pièges à sédiments (en μg.kg<sup>-1</sup> MS)

	Point P	02 -	- piège	Min-max sur 12 pièges (Torrès 2008)		Point P	02 -	piège	Min-max sur 12 pièges (Torrès 2008)
Nap	62.8	±	58.7	Non mesuré	Atr 0.0 ± 0.0		0.0	Non mesuré	
Ace	50.8	±	26.4	Non mesuré	Di	151.0	±	27.2	Non mesuré
Flu	0.0	±	0.0	Non mesuré	Chlorf	0.2	±	0.0	Non mesuré
Phe	794.9	±	274.1	Non mesuré	Isop	0.0	±	0.0	Non mesuré
Flh	1203.0	±	589.9	500-3500	Sim	0.0	±	0.0	Non mesuré
Pyr	1245.9	±	477.5	Non mesuré	Chlor	0.5	±	0.1	Non mesuré
BaA	685.0	±	349.3	Non mesuré	4-OP	59.9	±	7.7	Non mesuré
Chr	514.1	±	348.3	Non mesuré	4-NP	3202.0	±	659.3	Non mesuré
BbF	872.1	±	496.1	100-1600					
BkF	246.2	±	66.3	Non mesuré					
BaP	303.5	±	81.7	100-1200					
IP	336.7	±	90.7	Non mesuré					
Bper	529.8	±	142.7	Non mesuré					

#### 12.4.2. Comparaison des masses de polluants

Une campagne a été menée à la fois sur les RUTP en entrée, en sortie du bassin et sur des sédiments collectés dans un piège, au niveau du point PO2.

Les ETM ont été analysés sur ces trois systèmes. En entrée et sortie, un échantillon moyen a été constitué conformément à la méthodologie utilisée dans les campagnes micropolluants entrée/sortie décrite dans les parties précédentes. Les sédiments (mélange eau-particules) ont été directement récupérés et une partie a été analysée à la fois en phase dissoute et particulaire.

On a choisi de comparer la masse de particules récupérées dans les pièges, à partir des concentrations en fraction particulaire et du volume des pièges, aux masses obtenues en entrée et en sortie sur le même volume de pièges.

Les résultats sont présentés sur la Figure 12-11 ci-après.

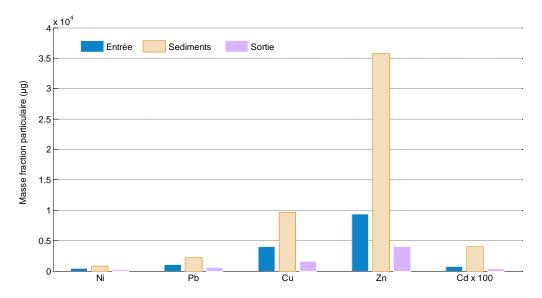


Figure 12-11. Comparaison des masses particulaires du Ni, Pb, Cu, Zn et Cd (en μg)

La méthode est grossière puisqu'elle ne considère qu'un point d'analyse (P02), censé représenter l'ensemble des points de la surface du bassin de retenue. Ce point est toujours sollicité puisqu'il se trouve au bord de la cunette qui reçoit les eaux de temps sec comme les eaux de pluie. Les sédiments s'y accumulent de manière importante. Ce point conduit donc probablement à sur-estimer les masses piégées.

On remarque effectivement que les masses de polluants en phase particulaire dans les pièges sont importantes comparées aux masses en entrée estimées à partir du même volume. Elles sont même très importantes : les masses d'ETM dans les sédiments piégés sont 2 à 5 fois plus importantes qu'en entrée. Cette observation pourrait aussi confirmer les phénomènes de remise en suspension évoqués précédemment.

### 12.5. Conclusions du chapitre

Ce chapitre a permis de proposer une caractérisation des sédiments présents dans un ouvrage de retenue des eaux pluviales.

Les résultats sur les paramètres traditionnels (MS, MV, granulométrie et masse volumique) ont montré que les sédiments étudiés étaient comparables à ceux d'autres sites d'étude. De ce point de vue, les sédiments de notre recherche sont apparus assez représentatifs. Une étude minéralogique serait à présent nécessaire afin de mieux caractériser la composition des sédiments et évaluer le potentiel d'agrégation, augmentant le piégeage de polluants (El Mufleh 2011). L'étude du rôle de la matière organique dans cette matrice est également envisageable (Badin 2009).

Toujours en termes de caractérisation physique ou physico-chimique, on constate également une bonne stabilité temporelle et spatiale. Pour une stratégie d'échantillonnage cela peut être intéressant car la caractérisation physique et physico-chimique dépend peu de la période et du point de prélèvement.

Il en est à peu près de même si l'on s'intéresse aux teneurs en ETM et HAPs lorsque l'on prélève dans les zones d'accumulation de sédiments. Cependant durant un évènement des remises en suspension ou plus généralement des mouvements peuvent avoir lieu.

Pour les autres micropolluants, les tendances sont différentes et difficilement exploitables en l'état des données. On constate des variabilités inter-campagnes plus ou moins importantes, dépendantes des polluants étudiés, des apports des évènements pluvieux et de la composition des sédiments déjà en place.

Globalement les sédiments sont contaminés en ETM, en HAPs avec des teneurs supérieures aux valeurs cibles et pour certains composés (Cuivre et Zinc) dépassant les valeurs d'intervention des normes hollandaises. La contamination est bien présente également en matière de PBDE (surtout pour le B209 le plus utilisé), pour le 4-Nonylphénol et le Bisphénol A.

De manière générale, peu de pesticides ont été détectés ce qui est cohérent avec leur caractère faiblement particulaire et qui laisse penser qu'ils ont été entrainés par l'eau. Quand ils sont détectés, les tendances sont moins nettes que pour les autres polluants car ils dépendent des campagnes. Le Diuron ou l'Isoproturon par exemple contaminent les sédiments mais ce, sur une campagne seulement. Cela peut être normal car dépendant des périodes d'application que l'on ne maîtrise pas toujours. Cela dépend également des transformations qui s'opèrent sur les substances. On ne peut donc que recommander pour une étude plus pointue sur les pesticides d'analyser la substance et ses produits de dégradation, ce que nous n'avons pas fait systématiquement.

Cette étude montre également la présence de certaines substances non détectées en entrée mais présents dans les sédiments (e.g. Aldrine ou Diflufénicanil ou PBDE B154). Cette étude montre une fois de plus la circulation de pesticides interdits comme l'Aldrine (depuis 1994). Les sédiments urbains de bassin de retenue peuvent être, de ce point de vue, des « organes de contrôle » des politiques de réglementation des substances lorsqu'elles sont réputées être véhiculables par les eaux pluviales.

A des fins opérationnelles si l'on veut avoir une idée correcte de la présence ou du niveau de contamination en pesticides, il est impératif de réaliser plusieurs campagnes à différentes périodes de l'année, ce qui n'est pas le cas pour les métaux et les HAP où une campagne peut-être suffisante.

On notera enfin que les incertitudes sont élevées notamment pour les HAPs, Alkylphénols et PBDEs.

Chapitre 13 : Peut-on proposer un modèle d'efficacité adapté au site d'étuc	le ?

# Chapitre 13 : Peut-on proposer un modèle d'efficacité adapté au site d'étude ?

13.1.	introdu	iction	234
13.2.	Modèle	es statistiques	234
13.2	2.1. Choi:	x des variables en fonction des caractéristiques des campagnes	234
13.2	2.2. Iden	tification de variables explicatives et estimation des efficacités	235
	13.2.2.1.	Méthode	235
	13.2.2.2.	Résultats	236
13.3.	Modèle	es empiriques d'abattement par décantation	240
13.3	3.1. Mod	èle simplifié	240
	13.3.1.1.	Utilisation de la fraction particulaire des micropolluants	240
	13.3.1.2.	Modèle global de décantation (US-EPA)	245
13.3	3.2. Mod	èle à base de description des cinétiques : STUMP	248
	13.3.2.1.	Présentation du modèle et principes utilisés	248
	13.3.2.2.	Choix des paramètres d'entrée en fonction du site d'étude	251
	13.3.2.3.	Vérification des masses de MES	252
	13.3.2.4.	Vérification des masses de micropolluants	253
13.4.	Conclu	sions du chapitre	256

## Chapitre 13 : Peut-on proposer un modèle d'efficacité adapté au site d'étude ?

#### 13.1. Introduction

Après avoir déterminé expérimentalement l'efficacité d'un bassin de retenue-décantation des eaux pluviales, par le calcul des masses de micropolluants en entrée et sortie de l'ouvrage, et après avoir caractérisé physiquement et chimiquement les sédiments accumulés, nous avons ensuite mené une réflexion sur l'utilisation possible de ces éléments pour l'élaboration d'un modèle de prédiction de l'efficacité.

Etant donné le nombre de données disponibles qui plus est sur un seul site, l'objectif de ce chapitre n'est pas de proposer un nouveau modèle mais de vérifier la pertinence de modèles existants appliqués à notre cas d'étude. Nous recherchons donc plutôt à vérifier si les ordres de grandeur sont reproduits. Pour cela nous avons testé 3 types de modèles différents :

- des modèles statistiques simples permettant d'identifier de potentielles variables expliquant les efficacités ;
- des modèles empiriques d'abattement par décantation. Ont été testés: un modèle basé sur les efficacités en matière de MES couplées aux fractions particulaires des polluants et un modèle d'abattement de l'US-EPA utilisant les efficacités selon des classes de vitesses de chute des particules;
- un modèle fondé sur la définition de cinétiques d'abattement physique, physico-chimique et biologique (STUMP) dans les compartiments air, eau et sédiments.

Pour chaque modèle, les efficacités expérimentales avérées (c'est-à-dire respectant la méthode M1 – cf Chapitre 8 pour la méthode) ont été systématiquement comparées aux efficacités calculées à partir des modèles choisis. Si les efficacités modélisées sont situées dans la gamme d'incertitudes des efficacités déterminées expérimentalement, on peut conclure positivement sur l'utilisation de ce modèle pour le polluant considéré.

## 13.2. Modèles statistiques

L'objectif de cette partie est d'identifier quelles variables peuvent expliquer statistiquement les efficacités massiques totales à l'échelle évènementielle.

# 13.2.1. Choix des variables en fonction des caractéristiques des campagnes

La première étape de ce travail consiste à sélectionner un premier jeu de variables susceptibles d'expliquer le comportement de l'ouvrage vis-à-vis des polluants. L'idée a été d'examiner des variables relativement simples à évaluer ou suivre, ce qui rendrait la prévision plus facile.

Dans cet esprit une liste de 17 variables a été proposée et est présentée dans le Tableau 13-1.

Variable	Unité	Abréviation	Variable	Unité	Abréviation
Efficacité massique évènementielle vis-à-vis des MES	%	EME <sub>MES</sub>	Hauteur maximum dans le bassin	m	H <sub>max</sub>
Nombre de jours depuis le 01/01/2010	jours	J	Durée de la vidange	S	D <sub>v</sub>
Durée de la pluie	h	Dp	Durée de l'évènement en entrée	S	D <sub>E</sub>
Hauteur totale précipitée	mm	Ht	Température moyenne d'eau	°C	$T_{eau}$
Durée de temps sec	jours	DTS	pH moyen	unité pH	рН
Intensité moyenne	mm.h <sup>-1</sup>	lm	Débit maximum en entrée	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	Q <sub>maxE</sub>
Intensité maximale (au pas de temps de 5 minutes)	mm.h <sup>-1</sup>	lmax5	Turbidité maximum en entrée	NTU	Tu <sub>maxE</sub>
Volume prélevé en entrée	m <sup>3</sup>	V -	Temps de séjour moven*	c	Ts

Tableau 13-1. Liste des variables choisies

m

Pour illustrer les caractéristiques et les corrélations des variables entre elles sur les campagnes, on présente à l'annexe 15 une représentation en Analyse en Composantes Principales.

## 13.2.2. Identification de variables explicatives et estimation des efficacités

#### 13.2.2.1. Méthode

Hauteur moyenne dans le bassin

L'objectif de cette analyse est d'étudier conjointement les efficacités massiques évènementielles totales en micropolluants ou paramètres traditionnels (MES, MVS, COP) et les variables proposées précédemment afin d'évaluer les corrélations éventuelles.

Nous aurions pu réaliser une étude statistique classique (régression multiple) et juger de sa qualité par l'intermédiaire d'un coefficient de détermination. Cependant cela revenait à prendre l'ensemble des données pour caler un modèle de régression sans « validation ». Une deuxième solution aurait pu consister à prendre une partie des données et à vérifier le modèle sur la seconde partie. Cependant notre échantillon étant souvent faible cela aurait été la plupart du temps non pertinent. Un compromis entre les deux a consisté à utiliser une méthode de validation croisée. Elle reste toutefois, elle aussi, assez grossière en raison des faibles échantillons de valeurs. Elle sera donc à exploiter de manière très indicative.

La méthode, qui a été également utilisée par (Sun et Bertrand-Krajewski 2012 ou Dembélé 2010) sur des problèmes similaires, consiste à sélectionner la « meilleure » combinaison au sein d'un ensemble défini de m variables (m =17 dans notre cas). Pour cela, on considère successivement des sous-ensembles de combinaisons à j variables (à 1 variable puis 2, puis 3, ...jusqu'à m variables). Pour une combinaison particulière à j variable(s), on applique la méthode de validation croisée LOOCV (Leave-One-Out Cross Validation - Rudemo 1982) consistant à caler le modèle de régression sur les données d'efficacités obtenues lors des n campagnes de mesures. Le calage se fait en réalité sur n-1 campagnes (une campagne étant enlevée du lot de calage et servant à la validation). Ce processus est appliqué n fois de manière à ce que chaque campagne soit sortie du lot et serve à valider le calage obtenu sur les n-1 autres. La qualité de chaque calage est mesurée par le coefficient de NASH (NS) et la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) (Root Mean Square Error) définis par :

<sup>\*</sup>Le temps de séjour moyen a été calculé à partir des données de hauteurs d'eau mesurées directement dans le bassin et de la relation hauteur-volume.

Chapitre 13 : Peut-on proposer un modèle d'efficacité adapté au site d'étude ?

$$NS = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^{n} (y_i - y_i)^2}$$
 Eq. 13-1 
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (Y_i - y_i)^2}$$
 Eq. 13-2

Avec

n le nombre de valeurs observées

 $y_i$  la  $i^{\text{eme}}$  valeur observée

 $Y_i$  la  $i^{\rm eme}$  valeur ajustée par la méthode des moindres carrés

y la moyenne des *n* valeurs observées

Le coefficient de NASH est déterminé pour le calage (NS cal) et pour la validation (NS val). Le RMSE est également évalué pour la validation.

La sélection de la meilleure combinaison de variables explicatives est liée à un coefficient de NASH (NS val) proche de 1 et RMSE proche de 0 (dans notre cas NS val  $\geq 0.80$  et  $RMSE \leq 5$  %).

Nous avons ajouté une contrainte sur le nombre de variables qui doit être inférieur au nombre de campagnes considérées. Nous avons exploité les résultats par polluant et pour ceux dont le nombre de valeurs d'efficacités avérées était supérieur ou égal à 5 (Cf. Tableau 13-2), ce qui a exclu les pesticides, alkylphénols et PBDEs. La méthode ne sera pas donc pas suffisante, quels que soient les résultats pour l'exploitation de l'ensemble de nos données.

Tableau 13-2. Liste des polluants étudiés dont le nombre de valeurs d'efficacités avérées est supérieur à 5 (nombre n de données)

Polluants traditionnels	n	ETM	n	НАР	n
MES*	14	Cu	6	Pyr	5
MVS	5	Zn	5	BaA	5
СОР	5	Pb	7	BkF	5
		Ni	6	Bper	5
				IP	5

<sup>\*</sup>les variables explicatives n'intègrent dans ce cas pas la variable  $EME_{MES}$  qui est la variable expliquée

#### 13.2.2.2. Résultats

Nous présentons au Tableau 13-3 les résultats relatifs au meilleur jeu de variables au sens défini précédemment.

L'ensemble des résultats concernant les meilleures combinaisons d'une, deux, trois ... variables est présenté en annexe 16. On remarquera que les variables ne sont pas obligatoirement conservées lorsqu'on augmente le nombre de variables de la combinaison.

Tableau 13-3. Synthèse des z variables explicatives retenues par polluant

(z est le nombre de variables de la combinaison retenue)

	EMEMES	ſ	Ор	Ŧ	DTS	E	lmax5	V <sub>pE</sub>	<b>H</b> moy	<b>H</b> max	٥	٥	Teau	I	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS	RMSE	NS	
	EMI	7	۵	I	[	_	<u>E</u>	>	Ŧ.	Ŧ	۵		T	Hd	å	Tu,	T	cal	KIVISE	val	Z
MES	-	Χ		Χ	Χ	Χ						Χ	Χ	Χ			Χ	0.973	3.6	0.832	8
MVS						Χ						Χ						0.999	1.798	0.976	2
СОР	Χ	Χ																0.992	1.388	0.958	2
Zn																Χ	Χ	0.997	2.911	0.921	2
Pb							Χ			Χ	Χ							0.998	2.58	0.932	3
Cu						Χ					Χ				Χ			0.999	1.316	0.991	3
Ni					Χ		Χ									Χ		1	0.34	0.999	3
Pyr							Χ		Χ							Χ		1	0.344	0.996	3
BaA				Χ								Χ						0.991	2.323	0.914	2
BkF	Х														Χ			0.999	1.168	0.989	2
Bper								Χ	Х		Χ			Χ				1	0.132	1.000	4
IP						Χ					Χ				Х	Χ		1	0.052	1.000	4

L'efficacité vis-à-vis des MES est expliquée par un nombre important de variables. On remarque que les efficacités en COP, Zn, BkF, Ni, IP et Pyr font intervenir soit l'efficacité vis-à-vis des MES soit la turbidité, ce qui est cohérent. Pb qui est l'un des métaux les plus particulaires n'en dépend pas statistiquement. Par contre, il présente la durée de vidange parmi les variables explicatives qui est aussi une information en faveur de la décantation des polluants liée à leur caractéristique particulaire. C'est également le cas pour Cu, Bper et IP, pour lesquelles la fraction particulaire moyenne estimée est respectivement de 84 %, 100% et 100%.

Les intensités maximales en 5 ou 2 min sont souvent présentes dans les combinaisons.

Nous présentons ensuite le calcul des efficacités à l'aide des régressions obtenues et les comparons aux efficacités expérimentales. Si les efficacités obtenues par calage sont dans l'intervalle de confiance des efficacités expérimentales, nous les jugerons proches.

Tableau 13-4. Comparaison des EME<sub>t</sub> expérimentales et calculées par le modèle statistique (a) MES, (b) MVS et COP, (c) Cu, Zn, Pb, Ni, (d) Pyr, BaA et BkF

(a)

			E	ME <sub>t</sub>	
Campagne	Exp	érime (%)	ental	Modèle (%)	Acceptable
1	47	±	28	49	Х
Α	67	±	16	66	Х
В	61	±	19	60	Х
2	65	±	17	66	Х
3	72	±	14	71	Х
С	50	±	24	47	Х
4	64	±	18	64	Х
E	80	±	10	81	Х
F	57	±	21	61	Х
G	70	±	15	68	Х
Н	59	±	20	61	Х
1	86	±	7	86	х
J	61 ±		20	62	х
K	47	±	28	49	х

(b)

	M\	/S			СОР		
	El	ΜE <sub>t</sub>			EME <sub>1</sub>	:	
Camp.	Exp. (%)	Mod. (%)	Acc.	Camp.	Exp. (%)	Mod. (%)	Acc.
3	<b>61</b> ± 19	62	Х	E	<b>64</b> ± 18	64	Х
С	<b>41</b> ± 29	41	Х	G	<b>59</b> ± 21	58	Х
4	<b>39</b> ± 30	38	Х	1	<b>61</b> ± 19	62	Х
F	<b>72</b> ± 14	71	Х	J	<b>82</b> ± 9	82	Х
G	<b>43</b> ± 28	44	Х	K	<b>70</b> ± 15	70	Х

	(c)															
	Cu				Zn				Pb					Ni		
-	C. $EME_t$ Mod. Acc		A	(	EME		A ==		EME		A ==			EME	ī	^
C.	Exp. (%)	Mod. (%)	ACC.	C.	Exp. (%)	Mod. (%)	Acc.	C.	Exp. (%)	Mod. (%)	Acc.	C.	Ex	p. (%)	Mod. (%)	Acc.
Α	<b>59</b> ± 22	59	Х	Α	<b>63</b> ± 19	64	Х	Α	<b>75</b> ± 14	75	Х	Α	46	± 28	46	Х
В	<b>49</b> ± 27	49	х	Е	<b>88</b> ± 6	88	Х	В	<b>50</b> ± 27	48	Х	В	55	± 23	55	Х
Е	<b>91</b> ± 5	92	х	G	<b>48</b> ± 25	48	Х	Н	<b>49</b> ± 45	49	Х	E	86	± 7	86	Х
G	<b>45</b> ± 27	46	Х	J	<b>71</b> ± 14	71	Х	Е	<b>92</b> ± 4	92	Х	G	77	± 11	77	Х
J	<b>74</b> ± 13	74	Х	К	<b>57</b> ± 21	55	Х	G	<b>51</b> ± 24	52	Х	J	66	± 17	66	Х
K	<b>51</b> ± 24	51	х					J	<b>73</b> 13	73	Х	K	52	± 24	52	Х
								K	<b>59</b> 20	60	Х					

	(d)														
	Pyr				ВаА	L			BkF						
	EME	t			EME <sub>t</sub>				$EME_t$						
C.	Exp. (%)	Mod. (%)	Acc.	C.	Exp. (%)	Mod. (%)	Acc.	C.	Exp. (%)	Mod. (%)	Acc.				
С	48 ± 37	48	Х	С	46 ± 46	45	Х	С	58 ± 26	59	Х				
F	62 ± 25	62	Х	F	71 ± 28	71	Х	F	82 ± 11	82	Х				
Н	50 ± 34	50	Х	G	52 ± 51	54	Х	Н	76 ± 15	75	Х				
J	57 ± 29	57	Х	Н	65 ± 32	65	Х	J	74 ± 16	74	Х				
K	62 ± 27	62	Χ	J	54 ± 42	54	Χ	K	50 ± 31	50	Х				

Les efficacités expérimentales relatives à l'IP et le Bper n'ont pu être comparées aux efficacités mesurées par le modèle car les masses de polluants ont été totalement abattues sur 4 campagnes sur 5 soit une efficacité égale à 100% pour ces campagnes et un nombre insuffisant de données pour déterminer les coefficients de corrélation relatifs à 4 variables explicatives.

Pour les autres micropolluants étudiés, à partir des comparaisons réalisées, on remarque que le modèle choisi par polluant est bien vérifié systématiquement. Ainsi, à partir de variables faciles d'acquisition, on peut estimer l'efficacité du bassin vis-à-vis d'éléments traces métalliques ou HAPs.

Toutefois, ces méthodes statistiques nécessitent des échantillons importants ce qui n'est pas le cas ici, ce qui exclut les polluants les plus intéressants car les moins étudiés ou dont les efficacités n'ont pas pu être validées par la méthode choisie comme les pesticides, alkylphénols ou PBDEs. De plus la procédure est probablement dépendante du site. En tout cas nous n'avons pas réalisé de test pour vérifier la possible transposabilité des variables et des régressions à un autre site.

Il a été remarqué que l'efficacité massique évènementielle liée aux MES ou la turbidité joue un rôle statistique sur les polluants étudiés dans cette partie. Ils témoignent tous deux du comportement général des particules. Dans notre étude, la fraction particulaire des micropolluants a été évaluée expérimentalement. Ces deux aspects seront développés au paragraphe suivant.

## 13.3. Modèles empiriques d'abattement par décantation

#### 13.3.1. Modèle simplifié

#### 13.3.1.1. <u>Utilisation de la fraction particulaire des micropolluants</u>

L'objectif de cette partie est de vérifier si un modèle simple relatif à la décantation des polluants sous forme particulaire peut être proposé et donner un ordre de grandeur acceptable de l'efficacité totale du bassin de retenue vis-à-vis des micropolluants qui pourrait être transposé et vérifié dans d'autres cas.

Le modèle étudié est celui proposé par (Dechesne 2002) mettant en lien l'efficacité massique évènementielle vis-à-vis des polluants à l'efficacité massique évènementielle de rétention des MES.

$$EME_{t_i} = F_{p_i}.EME_{MES}$$
 Eq. 13-3

Avec

 $EME_{t_i}$  L'efficacité massique évènementielle totale de rétention du polluant i (en %)

 $F_{p_i}$  La fraction particulaire du polluant i en entrée du bassin de retenue/ décantation

 $\mathit{EME}_{\mathit{MES}}$  L'efficacité massique évènementielle de rétention des MES (en %)

La méthode est élémentaire voire simpliste. Elle ne modélise potentiellement que les processus de décantation et suppose que l'abattement n'est lié qu'à la phase particulaire. Elle présente cependant l'avantage de ne pas demander trop d'informations (des informations sur les efficacités en MES en entrée faciles à collecter et une idée de la fraction particulaire du polluant). Cela laisse présager que le modèle pourrait fonctionner pour les polluants qui ont des fractions particulaires plutôt fortes et relativement stables d'un évènement à l'autre.

La méthode permet enfin de calculer l'efficacité pour tous les polluants et de la comparer à l'efficacité expérimentale.

Les Tableau 13-5, Tableau 13-6 et Tableau 13-7 présentent les résultats expérimentaux (notés Exp.) et modélisés (notés Mod.) et permettent de juger de la pertinence du modèle (case cochée Acc) par substance et campagne.

Tableau 13-5. Modèle simplifié – Comparaison des  $EME_t$  expérimentales et calculées – ETM et élements majeurs

	C.		Ехр. (%)		Mod. (%)	Acc		C.		кр. %)		Mod. (%)	Acc		C.		Exp. (%)		Mod. (%)	Acc
	Е	85	±	7	63			Е	98	±	1	68			Е	90	±	5	70	
Cd	G	38	±	30	59	Х	Ва	G	44	±	27	42	Х	Ti	G	54	±	22	59	Х
Cu	J	60	±	19	80		Da	J	63	±	18	66	Χ	''	J	75	±	12	87	Х
	K	54	±	22	43	Χ		K	56	±	21	45	Χ		K	52	±	23	62	Х
	Α	59	±	22	57	Х		Е	71	±	14	55			Е	90	±	5	70	
	В	49	±	27	41	Х	As	G	36	±	31	37	Х	Al	G	47	±	25	59	Х
Cu	E	91	±	5	67		AS	J	56	±	21	55	Χ	Ai	J	62	±	18	87	
Cu	G	45	±	27	49	Х		K	37	±	31	40	Χ		K	52	±	23	62	Х
	J	74	±	13	78	Х		Е	93	±	3	66			Ε	92	±	4	69	
	K	51	±	24	54	Χ	Co	G	100	±	0	59		Го	G	52	±	23	59	Х
	Α	46	±	28	37	Χ	Со	J	80	±	9	70		Fe	J	80	±	10	85	Х
	В	55	±	23	26			K	69	±	15	41			K	56	±	21	61	Х
NI:	Е	86	±	7	62			Ε	86	±	7	66			E	90	±	5	64	
Ni	G	77	±	11	44		<b>C</b> *	G	84	±	8	56		М	G	53	±	23	55	Х
	J	66	±	17	62	Х	Cr	J	71	±	14	79	Χ	n	J	74	±	13	83	Х
	K	52	±	24	46	Х		K	40	±	29	54	Χ		K	53	±	23	58	Х
	Α	63	±	19	30			G	85	±	7	14		Ca	E	70	±	42	39	Х
	Е	88	±	6	64		М	J	93	±	4	55		Na	K	34	±	34	5	Х
Zn	G	48	±	25	42	Χ	0	K	-573	±	32 8	62		К	E	45	±	27	30	Х
	J	71	±	14	69	Х	2	G	100	±	0	59			E	78	±	11	57	
	K	57	±	21	46	Х	Pt	K	85	±	7	0		M g	J	48	±	25	52	Х
	Α	75	±	15	67	Х		Е	62	±	18	32		ъ	K	53	±	23	23	Х
	В	50	±	27	56	Х	Sr	J	33	±	33	19	Χ		Е	89	±	6	66	
	Н	49	±	45	67	Х		K	46	±	26	13		Р	J	75	±	12	65	Х
Pb	Е	92	±	4	69			Е	72	±	14	58	Χ						•	
	G	51	±	24	57	Χ	٧	J	47	±	26	87								
	J	73	±	13	84	Χ		K	41	±	29	43	Χ							
	K	59	±	20	60	Χ		· 				• 								

Tableau 13-6. Modèle simplifié – Comparaison des  $EME_t$  expérimentales et calculées - HAPs

	C.		Exp. (%)		Mod. (%)	Acc		C.		Exp. (%)		Mod. (%)	Acc		C.		Exp. (%)		Mod (%)	Acc
Δ σ	F	100	±	0	81			С	48	±	37	49	Х		С	58	±	26	52	Х
Acy	Н	100	±	0	71			F	62	±	25	68	Х		F	82	±	11	81	Х
A	F	42	±	36	34	Х	Pyr	Н	50	±	34	63	Х	BkF	Н	76	±	15	71	Х
Ace	J	67	±	22	57	Х		J	57	±	29	76	Х		J	74	±	16	87	Х
- Flor	С	42	±	34	19	Х		Κ	62	±	27	57	Х		K	50	±	31	62	Х
Flu	G	48	±	30	45	Х		С	46	±	46	52	Х		С	54	±	28	52	Х
	С	45	±	32	39	Х		F	71	±	28	81	Х	BaP	F	100	±	0	81	
Dha	F	47	±	30	48	Х	BaA	G	52	±	51	59	Х	ВаР	Н	100	±	0	71	
Phe	G	41	±	34	42	Х		Н	65	±	32	71	Х		J	100	±	0	87	
	J	48	±	30	67	Х		J	54	±	42	87	Х		С	100	±	0	52	
	С	100	±	0	52			F	69	±	35	81	Х		F	100	±	0	81	
Α	G	100	±	0	59		Ch	Н	70	±	36	71	Х	IP	G	100	±	0	59	
	Н	58	±	24	41	Х	Chr	J	86	±	16	87	Х		J	100	±	0	87	
	F	66	±	26	72	Х		Κ	68	±	45	60	Х		K	39	±	38	62	Х
FIL	Н	61	±	31	65	Х		F	66	±	34	81	Х		С	47	±	32	52	Х
Flh	J	64	±	28	79	Х	BbF	Н	62	±	40	71	Х		F	100	±	0	81	
	K	53	±	38	58	Х		J	48	±	45	87	Х	Bper	Н	100	±	0	71	
	•	=			•	•		•	•			•	•		J	100	±	0	87	
															K	100	±	0	62	

Tableau 13-7. Modèle simplifié - Comparaison des  $EME_t$  expérimentales et calculées - AP, APEO, PBDE et pesticides

						PCStit							
	C.	Ex	p. (%	<b>6</b> )	Mod. (%)	Acc		C.	Exp	). (%	)	Mod. (%)	Acc
4-OP	F	43	±	28	26	Х	Di	D	-484	±	340	21	
4-NP	F	44	±	28	32	Х	DI	J	-11893	±	7119	7	
NPEC1	E	98	±	2	2		Isop	J	-549	±	383	9	
00350	E	50	±	37	23	Х	Mec	K	68	±	20	62	Х
OP2EO	I	42	±	38	23	Х	2414	D	55	±	28	0	
NP1EO	E	55	±	29	28	Х	24M	K	66	±	20	11	
NP2EO	Е	56	±	30	34	Х	Car	J	-3066	±	1880	6	
B28	I	74	±	15	17		Clu	G	56	±	27	59	Х
B47	I	-501	±	371	57		Gly	J	97	±	4	1	
B100	I	67	±	20	5		CIA	Е	100	±	0	6	
B153	I	79	±	13	38		GIA	G	49	±	32	59	Х
B183	I	83	±	28	61	Х							
P200	E	52	±	46	69	Х							
B209	I	54	±	33	61	Х							

En étudiant les substances une à une, on remarque, pour la majorité des ETM et HAPs, que les résultats fournis par le modèle simple présenté sont compris dans l'intervalle de confiance à 95% des valeurs mesurées expérimentalement. Elles sont toutefois sous-estimées pour le Cobalt, le Molybdène ou encore le Platine pour les métaux, de même que l'Acénaphtylène, le Benzo(g,h,i)perylène, le Benzo(a)pyrène ou encore l'Indeno(1,2,3-cd)pyrène pour les HAPs car ceux-ci n'ont pas été retrouvés en sortie de l'ouvrage.

Pour les autres substances, le manque de données ne permet pas de conclure sur l'adéquation du modèle bien qu'il semble convenir pour les alkylphénols éthoxylates (OP2EO, NP1EO, NP2EO) et le PBDE B209, composé présentant une forte capacité d'adsorption aux particules.

Ces résultats laissent présager que le modèle pourrait fonctionner pour les polluants qui ont des fractions particulaires les plus fortes et relativement stables d'un évènement à l'autre.

Nous avons ensuite, pour toutes les campagnes prises ensemble, examiné la concordance des efficacités calculées par  $F_{p_i}$ . $EME_{MES}$  et expérimentales à l'aide d'un coefficient de détermination  $r^2$ . Etant donné le nombre de campagnes réalisées, seuls les ETM et HAPs seront considérés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13-8 ci-après.

Tableau 13-8. Coefficient de détermination entre les efficacités massiques évènementielles totales pour les ETM, élements majeurs et HAPs

	nombre de points considérés	r²		nombre de points considérés	r²		nombre de points considérés	r²
Cd	4	0.059	Cr	4	0.091	Phe	4	0.503
Cu	6	0.625	Мо	3	0.374	Flh	4	0.715
Ni	6	0.405	Sr	3	0.486	Pyr	5	0.174
Pb	6	0.387	٧	3	0.000	BaA	5	0.362
Zn	5	0.404	K	4	0.219	Chr	4	0.845
As	4	0.872	Ti	4	0.339	BbF	3	0.104
Co	4	0.292	Αl	4	0.109	BkF	5	0.605
Mg	3	0.233	Fe	4	0.468	BaP	4	0.826
Ва	4	0.655	Mn	4	0.241	IP	5	0.050
						Bper	5	0.557

Malgré le faible nombre de points considérés lié aux valeurs d'efficacité avérées, on observe qu'il existe bien une corrélation entre  $F_{p_i}.EME_{MES}$  et  $EME_t$  pour le Cuivre, l'Arsenic et le Baryum pour les ETM et le Phénanthrène, le Fluoranthène, Chrysène, Benzo(k)Fluoranthène, Benzo(a)pyrène et Benzo(g,h,i)perylène pour les HAPs ( $r^2 > 0.5$ ).

Les corrélations entre l'efficacité massique vis-à-vis des ETM ou HAPs et l'efficacité massique vis-à-vis des MES à l'échelle évènementielle vont dans le sens du comportement de ces polluants dans les RUTP, fortement particulaires et liés aux MES. Elle est cependant décevante pour le Plomb très particulaire et bien compréhensible pour Cadmium dont les fractions particulaires présentent une variabilité importante.

La corrélation directe entre  $EME_{MES}$  et  $EME_t$  a également été étudiée. Elle ne s'avère pas très bonne pour les ETM (avec  $r^2 \le 0.4$  quel que soit le composé) et correcte pour certains HAPs (Chrysène : 0.849,

Benzo(k)Fluoranthène : 0.605). Ces observations vont dans le sens que les fractions particulaires ne sont pas très stables d'un évènement à l'autre pour les ETM contrairement aux HAPs.

On peut par ailleurs vérifier que l'efficacité évènementielle calculée par  $F_{p_i}.EME_{\it MES}$  est plus proche de l'efficacité particulaire expérimentale même si d'un point de vue opérationnel il est plus intéressant de chercher une mesure de l'efficacité globale.

$$EME_{p_i} = F_{p_i}.EME_{MES}$$
 Eq. 13-4

Avec

 $EME_{p_i}$  L'efficacité massique évènementielle particulaire de rétention du polluant i (en %)  $F_{p_i}$  la fraction particulaire du polluant i en entrée du bassin de retenue/ décantation  $EME_{MES}$  L'efficacité massique évènementielle de rétention des MES (en %)

Les résultats présentés dans le Tableau 13-9 indiquent un nombre non négligeable d'ETM et HAPs pour lesquels Eq. 13-4 est vérifiée (r² > 0.5). Parmi les ETM, le Cuivre, Nickel, Zinc, Baryum, Arsenic, Vanadium, Strontium sont concernés, de même que les métaux majeurs comme le Calcium, Magnésium et Phosphore.

Les efficacités massiques évènementielles particulaires du Phénanthrène, Fluoranthène, Pyrène, Chrysène, Benzo(k)Fluoranthène, Benzo(a)pyrène et Benzo(g,h,i)perylène sont également corrélées avec l'efficacité massique évènementielle des MES.

L'annexe 17 présente l'ensemble des comparaisons des  $\mathit{EME}_{\scriptscriptstyle p}$  expérimentales et calculées.

Tableau 13-9. Coefficient de détermination – Efficacités massiques évènementielles particulaires pour les ETM, élements majeurs et HAPs

	nombre de points considérés	r²		nombre de points considérés	r²		nombre de points considérés	r²
Cd	6	0.238	٧	4	0.615	Flu	3	0.093
Cu	6	0.525	Cr	4	0.054	Phe	5	0.517
Ni	6	0.646	Sr	3	0.546	Flh	4	0.910
Pb	7	0.449	Ti	4	0.326	Pyr	5	0.607
Zn	6	0.510	Αl	4	0.109	BaA	4	0.206
Ва	4	0.772	Fe	4	0.488	Chr	4	0.784
As	4	0.869	Mn	4	0.401	BbF	3	0.104
Co	4	0.410	Ca	4	0.732	BkF	5	0.605
			Mg	4	0.520	BaP	4	0.826
			Р	3	0.574	IP	5	0.050
				•		Bper	5	0.557

Ces résultats mettent en avant que l'étude de la fraction particulaire ainsi que la détermination de l'efficacité massique évènementielle liée aux MES sont suffisantes pour estimer l'efficacité massique de rétention totale ou particulaire de certains ETM et HAPs à l'échelle évènementielle.

#### 13.3.1.2. <u>Modèle global de décantation (US-EPA)</u>

Le modèle précédent, basé sur l'évaluation de l'efficacité du bassin vis-à-vis des MES, porteurs de certains polluants, peut être approfondie par la vérification du modèle de l'US-EPA, qui permet de s'affranchir d'une mesure en entrée et sortie des masses de MES.

Pour rappel, il donne l'efficacité selon la relation :

$$E_d = \sum_i F_i . E_i = \sum_i F_i . \left[ 1 - (1 + \frac{V_i}{n.Q/A})^{-n} \right]$$
 Eq. 13-5

Avec

 $F_i$  la fraction de masses des particules de classe i de vitesse de chute éliminées dans des conditions dynamiques

 $V_i$  la vitesse de sédimentation d'une particule (m.s $^{ ext{-}1}$ ) de classe i

Q le débit traversier de l'ouvrage (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

A la surface de décantation de l'ouvrage ( $m^2$ )

n le facteur de turbulence

Deux niveaux du modèle ont été abordés : (i) utilisation d'une unique valeur de vitesse de chute, qui est la valeur médiane estimée à partir des mesures *in-situ* ( $V_{50}$ ), (ii) utilisation de classes de vitesse de chute moyennes également définies expérimentalement.

La relation étudiée dans un premier temps est :

$$E_d = 1 - (1 + \frac{V_{50}}{n \cdot Q/A})^{-n}$$
 Eq. 13-6

Avec  $V_{\rm 50}$  la vitesse de chute médiane égale à 1.5.10 $^{\text{-4}}$  m.s $^{\text{-1}}$ .

Le facteur de turbulence calé sur les efficacités de MES a donné une valeur n=0.245 (calé sur 14 évènements). En comparant les données expérimentales aux valeurs calculées par l'Eq. 13-6, il apparaît que le modèle utilisé n'est pas très bon puisque le coefficient de Nash est négatif et RMSE très éloigné de 0 (NS = -0.27 et RMSE =11 %).

Une deuxième alternative a été d'étudier le modèle selon l'Eq. 13-5 en utilisant des classes de vitesse de chute à partir des courbes F(Vs) (cf. annexe 5). Le Tableau 13-10 présente les vitesses de chute moyenne obtenues et le pourcentage pondéral cumulé correspondant.

Tableau 13-10. Vitesses de chute dans les eaux de ruissellement

Pourcentage pondéral cumulé (%)	V <sub>chute</sub> (m.h <sup>-1</sup> )
20	0.108
40	0.504
60	1.8
80	8.1
100	36

L'utilisation de ces valeurs donne des résultats légèrement meilleurs (avec n=0.213) mais ne permet pas de bien valider le modèle proposé avec des coefficients de Nash et RMSE du même ordre de grandeur que le modèle précédent (NS = -0.21 et RMSE = 11%). Notons qu'un facteur n si petit marque un bassin très turbulent. Des valeurs équivalentes avaient été trouvées sur 4 bassins de retenue de même conception par (Dechesne 2000). Nous l'avons appliqué tout de même aux autres polluants.

Les Tableau 13-11, Tableau 13-12, Tableau 13-13 présentent les résultats expérimentaux (notés Exp.) et modélisés (notés Mod.) et permettent de juger de la pertinence du modèle (case cochée Acc) par substance et campagne.

Tableau 13-11. Modèle US-EPA – Comparaison des *EME*<sub>t</sub> expérimentales et calculées – ETM et élements majeurs

ı	ı	C   Exp.   Mod.   C   Exp.   Mod.					1 1	ı		Free		Mod								
	C.		xp. (%)		Mod. (%)	Acc		C.		хр. %)		Mod. (%)	Acc		C.	Exp. (%)		Mod. (%)	Acc	
	Е	85		7	57			Е	98	±	1	62			Е	90	±	5	63	
	G	38	± 3	0	67	Х		G	44	±	27	48	Χ		G	54	±	22	67	Х
Cd	J	60	± 1	.9	56	Х	Ва	J	63	±	18	47	Χ	Ti	J	75	±	12	61	•
•	K	54	± 2	2	40	Х		K	56	±	21	42	Χ		K	52	±	23	58	Х
	Α	59	± 2	2	53	Х		Е	71	±	14	50	Х		Ε	90	±	5	63	
	В	49	± 2	:7	42	Х	۸	G	36	±	31	42	Χ	A.I.	G	47	±	25	67	Х
<b>C</b>	Е	91	± !	5	61		As	J	56	±	21	39	Χ	Al	J	62	±	18	61	Х
Cu	G	45	± 2	:7	55	Х		K	37	±	31	37	Χ		K	52	±	23	58	Х
	J	74	± 1	.3	55			E	93	±	3	60			Ε	92	±	4	63	
	K	51	± 2	4	50	Х	<u></u>	G	100	±	0	67		F	G	52	±	23	66	Х
	Α	46	± 2	8.	34	Х	Со	J	80	±	9	49		Fe	J	80	±	10	60	
	В	55	± 2	:3	27			K	69	±	15	39			K	56	±	21	57	Х
NI:	Е	86	±	7	56			E	86	±	7	60			Ε	90	±	5	58	
Ni	G	77	± 1	.1	51		<b>C</b> *	G	84	±	8	64		Ma	G	53	±	23	63	х
	J	66	± 1	.7	44	Х	Cr	J	71	±	14	56		Mn	J	74	±	13	58	
	K	52	± 2	4	43	Х		K	40	±	29	51	Χ		K	53	±	23	54	Х
	Α	63	± 1	.9	28			G	85	±	7	16		Ca	Ε	70	±	42	35	Х
	Е	88	± (	6	58		М	J	93	±	4	39		Na	K	34	±	34	5	Х
Zn	G	48	± 2	:5	48	х	0	K	-573	±	32 8	58		K	Е	45	±	27	28	Х
	J	71	± 1	.4	48		D.	G	100	±	0	67			Ε	78	±	11	52	
•	K	57	± 2	1	43	Х	Pt	K	85	±	7	0		Mg	J	48	±	25	37	Х
	Α	75	± 1	.5	62	Х		Е	62	±	18	29			K	53	±	23	22	
	В	50	± 2	:7	58	Х	Sr	J	33	±	33	14	Χ	D	Ε	89	±	6	60	
	Н	49	± 4	5	61	Х		K	46	±	26	12		Р	J	75	±	12	46	
Pb	Е	92	± 4	4	63			Ε	72	±	14	53								
	G	51	± 2	4	65	Χ	٧	J	47	±	26	61	Χ							
	J	73	± 1	.3	60	Х		K	41	±	29	40	Χ							
	K	59	± 2	:0	56	Χ														

Tableau 13-12. Modèles US-EPA – Comparaison des  $EME_t$  expérimentales et calculées - HAPs

	C.		Exp. (%)		Mod. (%)	Acc		C.		Exp. (%)		Mod. (%)	Acc		C.		Exp. (%)		Mod (%)	Acc
Λ αι τ	F	100	±	0	71			С	48	±	37	65	Х		С	58	±	26	68	Х
Acy	Н	100	±	0	66			F	62	±	25	59	Х		F	82	±	11	71	Х
Λ	F	42	±	36	30	Х	Pyr	Н	50	±	34	58	Х	BkF	Н	76	±	15	66	Х
Ace	J	67	±	22	40			J	57	±	29	54	Х		J	74	±	16	61	Х
- Flor	С	42	±	34	25	Χ		K	62	±	27	53	Х		K	50	±	31	58	Х
Flu	G	48	±	30	52	Х		С	46	±	46	68	Х		С	54	±	28	68	Х
	С	45	±	32	52	Х		F	71	±	28	71	Х	ВаР	F	100	±	0	71	
DI	F	47	±	30	42	Х	ВаА	G	52	±	51	67	Х		Н	100	±	0	66	
Phe	G	41	±	34	48	Х		Н	65	±	32	66	Х		J	100	±	0	61	
	J	48	±	30	47	Х		J	54	±	42	61	Х		С	100	±	0	68	
	С	100	±	0	68			F	69	±	35	71	Х	IP	F	100	±	0	71	
Α	G	100	±	0	67		Cl	Н	70	±	36	66	Х		G	100	±	0	67	
	Н	58	±	24	38	Х	Chr	J	86	±	16	61			J	100	±	0	61	
	F	66	±	26	63	Х		K	68	±	45	56	Х		K	39	±	38	58	Х
EU.	Н	61	±	31	60	Х		F	66	±	34	71	Х		С	47	±	32	68	Х
Flh	J	64	±	28	56	Х	BbF	Н	62	±	40	66	Х	Bper	F	100	±	0	71	
	K	53	±	38	54	Х		J	48	±	45	61	Х		Н	100	±	0	66	
	•	1				•		•	•			1	•		J	100	±	0	61	
															K	100	±	0	58	

Tableau 13-13. Modèle US-EPA - Comparaison des  $EME_t$  expérimentales et calculées - AP, APEO, PBDE et pesticides

	C.	Ex	p. (%	<b>6</b> )	Mod. (%)	Acc		C.	Exp	). (%	)	Mod. (%)	Acc
4-OP	F	43	±	28	23	Χ	D:	D	-484	±	340	38	
4-NP	F	44	±	28	28	Χ	Di	J	-11893	±	7119	5	
NPEC1	E	98	±	2	2	Х	Isop	J	-549	±	383	7	
00350	E	50	±	37	21	Х	Mec	K	68	±	20	58	Х
OP2EO	I	42	±	38	26	Х	2484	D	55	±	28	0	
NP1EO	E	55	±	29	25		24M	K	66	±	20	10	
NP2EO	Е	56	±	30	31	Χ	Car	J	-3066	±	1880	4	
B28	I	74	±	15	18		Clu	G	56	±	27	67	Х
B47	I	-501	±	371	63		Gly	J	97	±	4	1	
B100	I	67	±	20	5		CIA	E	100	±	0	6	
B153	I	79	±	13	42		GIA	G	49	±	32	67	Χ
B183	I	83	±	28	67	Х							•
D200	E	52	±	46	63	Х							
B209	l	54	±	33	67	Х							

On remarque que les résultats obtenus pour les ETM et HAPs à partir du modèle US-EPA sont majoritairement dans la gamme d'incertitudes des résultats expérimentaux, ce qui rend son utilisation possible pour des ordres de grandeur, au même titre que le modèle précédent basé sur la détermination expérimentale de  $EME_{MFS}$ .

En conclusion et de manière générale, l'efficacité massique évènementielle totale vis-à-vis des métaux et HAPs est assez bien expliquée par l'efficacité massique évènementielle vis-à-vis des MES et la fraction massique particulaire de ces polluants.

Par contre, les données disponibles n'ont pas permis de confirmer la pertinence de ce modèle simplifié pour les alkylphénols, alkylphénols éthoxlates, PBDEs ou certains pesticides.

Même si les coefficients de validation ne sont pas satisfaisants, l'utilisation d'un modèle global de décantation a pu être validée sur les efficacités massiques évènementielles relatives aux MES compte tenu des incertitudes totales expérimentales.

La modélisation de l'efficacité de l'ouvrage par rapport aux micropolluants moins bien connus (pesticides, alkylphénols ou PBDEs) passe par un système plus complexe où la décantation n'est pas le phénomène majoritaire. Le paragraphe suivant présente un modèle d'abattement intégrant phénomènes physicochimiques, biologiques et propriétés inhérentes des micropolluants.

#### 13.3.2. Modèle à base de description des cinétiques : STUMP

#### 13.3.2.1. <u>Présentation du modèle et principes utilisés</u>

Nous avons utilisé le modèle STUMP qui, rappelons-le, est un des rares modèles développé pour la simulation des flux de micropolluants au passage dans des ouvrages de gestion des eaux pluviales prenant en compte différents processus et le rendant potentiellement plus explicatif que les modèles utilisés précédemment.

Le modèle STUMP (Stormwater Treatment Unit Model for Micropollutants) développé par (Vezzaro 2011) prend en compte plus précisément les échanges entre le compartiment eau, air et sédiments. Il est basé (i) sur les phénomènes physico-chimiques et biologiques, modélisés par des équations cinétiques du premier ordre mettant en jeu les propriétés inhérentes des micropolluants et (ii) sur le principe du nombre de réservoirs équivalents (ou CSTR) introduit par (Kadlec et Knight 1996) dans lesquels les phénomènes peuvent être pris en compte (voir Figure 13-1).

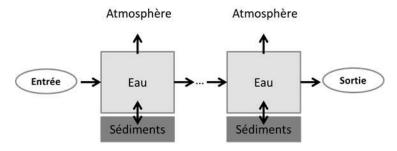


Figure 13-1. Principe de représentation des ouvrages selon STUMP (Adapté de Vezzaro et al. 2011)

Le modèle original propose également un compartiment relatif aux eaux souterraines (non pris en compte dans cette étude).

L'évolution des fractions dissoute et particulaire des micropolluants est étudiée dans chaque compartiment. Le comportement est régi par trois familles de phénomènes :

- Physiques : sédimentation, remise en suspension et volatilisation ;
- Physico-chimiques : adsorption-désorption, hydrolyse et photolyse ;
- Biologiques : dégradation aérobie et anaérobie.

Chaque phénomène est décrit par une équation cinétique du premier ordre mettant en jeu des constantes dépendant du site d'étude et du micropolluant étudié. Le détail des équations est présenté dans le Tableau 13-14. Il permet également l'étude des dynamiques puisqu'il travaille et fournit des pollutogrammes (masses en fonction du temps). Cependant rappelons aussi que le modèle n'a été vérifié que sur des masses moyennes évènementielles calculées à partir d'échantillons moyens représentatifs du volume écoulé en entrée et sortie de l'ouvrage.

Nos données constituent donc une opportunité importante pour la vérification de ce modèle fin.

D'après la forme des équations, on remarque que des phénomènes mis en jeu impactent soit exclusivement la phase dissoute du composé (volatilisation, hydrolyse, photolyse, dégradation aérobie), soit la phase particulaire (sédimentation et remise en suspension), soit les deux phases (sorption-désorption et dégradation anaérobie).

L'un des objectifs du modèle est de suivre l'évolution des concentrations et masses en micropolluants dans les différents compartiments au cours de l'évènement à partir de pollutogrammes.

Dans notre étude, il n'a pas été possible de réaliser de pollutogrammes par substance car cela aurait été trop onéreux, aussi s'intéressera-t-on uniquement aux masses évènementielles de micropolluants obtenues par le modèle en sortie. Elles seront alors comparées aux masses réellement obtenues expérimentalement.

Tableau 13-14. Phénomènes et équations mis en jeu (adapté de Vezzaro et al. 2009)

Phénomènes		Equations	Paramètres				
Sédimentation	Si $\tau_b \leq \tau_{crit,sed}$	Si $\tau_b \le \tau_{crit,sed}$ $\frac{dX_{MP}}{dt} = -\frac{v_{sed}}{d_m}  1 - \frac{\tau_b}{\tau_{crit,sed}}  X_{MP}$					
(1)	Si $ au_b >  au_{crit,sed}$	Si $\tau_b > \tau_{crit,sed}$ $\frac{dX_{MP}}{dt} = 0$					
Remise en	Si $ au_b \geq  au_{crit,res}$	$\frac{dX_s}{dt} = -E_0(\frac{\tau_b}{\tau_{crit,res}} - 1)\frac{A_b}{M_s}X_s$	$X_s$ masse de la fraction particulaire du MP dans les sédiments $ au_b$ contrainte de cisaillement de fond				
suspension (2)	Si $ au_b <  au_{crit,res}$	$\frac{dX_s}{dt} = 0$	$ au_{crit,res}$ contrainte de cisaillement critique pour la remise en suspension $E_0$ constante d'érodabilité $A_b$ surface sédiments/eau $M_s$ masse de sédiments				
Volatilisation (3)	<u>a</u>	$\frac{dS_{MP}}{dt} = -k_{vol}(t)S_{MP}$	$S_{MP}$ masse de la fraction dissoute de MP $k_{vol}$ taux de volatilisation du premier ordre				
Sorption – désorption (4)		$= -k_{sor}S_{MP}X_{TSS} + k_{des}X_{MP}$ $= +k_{sor}S_{MP}X_{TSS} - k_{des}X_{MP}$	S <sub>MP</sub> masse de la fraction dissoute de MP  X <sub>MP</sub> masse de la fraction particulaire de MP  X <sub>TSS</sub> masse de MES  k <sub>sor</sub> : taux de sorption du MP  K <sub>d</sub> : coefficient de partage solideeau  K <sub>des</sub> : coefficient de désorption				
Hydrolyse (5)	9	$\frac{dS_{MP}}{dt} = -k_{hyd}^{first} S_{MP}$	$S_{MP}$ masse de la fraction dissoute de MP $k_{hyd}^{first} = \frac{\ln(2)}{DT_{50}_{hydr}}$ $DT_{50_{hydr}}$ temps de ½ vie d'hydrolyse du MP				
Photolyse (6)		$\frac{dS_{MP}}{dt} = -k_{pho}S_{MP}$	$S_{MP}$ masse de la fraction dissoute de MP $K_{pho}$ taux de photolyse, dépend de la radiation solaire, radiance et $DT_{50pho}$ le temps de ½ vie de photolyse du MP				
Dégradation aérobie (7)		$\frac{dS_{MP}}{dt} = -k_{aerb}^{first} S_{MP}$	$S_{MP}$ masse de la fraction dissoute de MP $k_{aerb}^{first} = \frac{\ln(2)}{DT_{50_{aer}}}$ $DT_{50_{aer}}$ le temps de ½ vie de la dégradation aérobie du MP				
Dégradation anaérobie (8)		$\frac{dS_{MP}}{dt} = k_{anoxb}^{first} S_{MP}$ $\frac{dX_{MP}}{dt} = -k_{anoxb}^{first} S_{MP}$	$S_{MP}$ masse de la fraction dissoute de MP $X_{MP}$ masse de fraction particulaire de MP $k_{anoxb}^{first} = \frac{\ln(2)}{DT_{50anorb}}$ $DT_{50an}$ le temps de ½ vie de la dégradation anaérobie du MP				

#### 13.3.2.2. <u>Choix des paramètres d'entrée en fonction du site d'étude</u>

Les données d'entrée du modèle ont été adaptées au site d'étude lorsque cela s'avérait nécessaire. L'influence de certains paramètres a été également étudiée.

Le tableau suivant présente (Tableau 13-15) les paramètres considérés.

Les valeurs des propriétés inhérentes des micropolluants sont des données bibliographiques issues de bases de données et travaux antérieurs. Le coefficient de partage sol-eau (noté  $k_d$ ) a été déterminé directement à partir des concentrations en MP en phase dissoute (en mg.l<sup>-1</sup>) et particulaire (en mg.kg<sup>-1</sup>) puisque  $k_d$  est le rapport de la concentration dissoute sur la concentration particulaire.

Tableau 13-15. Paramètres d'entrée choisis pour STUMP et liens avec les équations du 1<sup>er</sup> ordre

	Unité	Valeurs	Equations de référence
	Environnem	ent de l'unité	
Radiation solaire moyenne	-	400	(6)
Amplitude de la radiation solaire	-	300	(6)
	Description phy	vsique de l'unité	
Nombre de réservoirs équivalents	-	1*	(1 à 8)
Surface de l'ouvrage	m²	8000	Calcul de la hauteur d'eau et débit de sortie
Largeur de l'ouvrage	m	123	(1-2)
MP – s		t remise en suspension	
	·	périmentales)	
Concentration initiale en MES	g.m <sup>-3</sup>	1	(1-2)
Concentration initiale en MP	g.m <sup>-3</sup>	Limite de quantification LOQ	(1-2)
Vitesse de chute moyenne	m.s <sup>-1</sup>	0.1-0.67*	(1 - 2)
Contrainte critique de cisaillement – décantation $ au_{crit,sed}$	Pa	0.01-0.07* <sup>,r</sup>	(1-2)
Contrainte critique de cisaillement – remise			
en suspension	Pa	0.02-0.05* <sup>,r</sup>	(1 – 2)
$ au_{crit,res}$			
Constante d'érodabilité E <sub>o</sub>	g.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	Données littérature	(2)
	MP – sorption	n et désorption	
Coefficient de partage sol-eau ( $K_d$ )	l.kg <sup>-1</sup>	Données expérimentales	(4)
Taux de sorption ( $K_{sor}$ )	g <sub>MES</sub> -1.j-1	0.05-1.5	(4)
	MP – biodégrado	ation et hydrolyse	
Temps de ½ vie aérobie ( <i>DT<sub>50aer</sub>)</i>	S	Données littérature	(7)
Temps de $\frac{1}{2}$ vie anoxie ( $DT_{50an}$ )	S	Données littérature	(8)
Temps de ½ vie hydrolyse ( <i>DT<sub>50hydr</sub></i> )	S	Données littérature	(5)
Temps de ½ vie photo- dégradation ( <i>DT<sub>50pho</sub>)</i>	S	Données littérature	(6)
	MP - vold	atilisation	
Constante de Henry (K <sub>H</sub> )	-	Données littérature	(3)
Masse molaire (MW)	g.mol <sup>-1</sup>	Données littérature	(3)
` ,	ı Ü		, ,

<sup>\*</sup>Etude de l'influence des valeurs

r valeurs estimées à partir de données de la littérature, rappelées dans (Yan 2013)

#### 13.3.2.3. <u>Vérification des masses de MES</u>

La première étape de l'étude a été de vérifier que les masses de MES obtenues en sortie de l'ouvrage par le modèle étaient cohérentes avec les données obtenues expérimentalement.

La vitesse de chute et les contraintes de cisaillement liées à la décantation et remise en suspension ont une influence sur les masses obtenues en sortie et dépendent également des évènements pluvieux considérés.

Le modèle utilisé présente un nombre important de paramètres et les jeux de calage ne sont pas uniques. Différentes valeurs, issus de la littérature pour les contraintes de cisaillement (Yan 2013) et des données expérimentales pour la vitesse de chute (voir chapitre 10), ont alors été testées.

Aussi, le Tableau 13-16 présente différents résultats obtenus suite à l'étude de l'influence de la contrainte critique de cisaillement liée à la décantation ( $\tau_{crit,sed}$ ), à la remise en suspension ( $\tau_{crit,res}$ ) et la vitesse de chute ( $V_{sed}$ ) sur les MES, sur 5 campagnes.

Tableau 13-16. Influence des paramètres d'entrée sur les masses de MES

Camp.	$ au_{crit,sed}$	$ au_{crit,res}$	V <sub>sed</sub>	MME <sub>MES-sortie</sub> STUMP	MME <sub>MES-sortie</sub> exp
	Pa	Pa	m.h <sup>-1</sup>	k	g
	0.04	0.04	0.30	8.16	
D	0.02	0.04	0.10	28.17	106 ± 21
	0.01	0.04	0.10	66.22	
	0.04	0.04	0.30	245.60	
E	0.04	0.02	0.20	416.60	482 ± 158
L	0.03	0.02	0.20	481.90	402 ± 130
	0.04	0.02	0.10	565.20	
	0.04	0.04	0.30	10.26	
F	0.02	0.04	0.10	32.70	55 ± 19
	0.01	0.04	0.10	57.70	
	0.04	0.05	0.30	999.45	
1	0.04	0.05	0.57	899.90	381 ± 441
1	0.05	0.05	0.57	683.30	361 I 441
	0.07	0.05	0.67	465.40	
	0.04	0.04	0.57	522.40	
V	0.04	0.04	0.30	656.80	717 + 02
K	0.03	0.04	0.57	724.50	717 ± 83
	0.04	0.04	0.20	737.80	

Avec MME<sub>MES-sortie</sub>, et MME<sub>MES-sed</sub> les masses moyennes évènementielles en MES en sortie et dans les sédiments

Les masses évènementielles en MES en sortie peuvent différer des masses présentées au chapitre 10 car elles ont été calculées à partir de mesures de turbidité, en cohérence avec les données d'entrée utilisées pour cette vérification (valeurs continues formant le pollutogramme).

Pour chaque campagne, le jeu de paramètres le plus adapté a été retenu, il s'agit du jeu de données pour lequel les masses de sortie en MES modélisées et observées sont les plus proches (comparaison de MME<sub>MES-sortie</sub> STUMP et MME<sub>MES-sortie</sub> exp) Ils sont identifiés en gras sur le Tableau 13-16.

#### 13.3.2.4. <u>Vérification des masses de micropolluants</u>

Nous avons ensuite comparé les masses totales évènementielles de micropolluants obtenues en sortie de l'ouvrage obtenues par modélisation et par expérimentation.

Un total de 9 substances a été étudié sur les évènements D, E, F, I et K. Pour chaque modélisation, le jeu de paramètres le plus adapté (défini dans le paragraphe précédent) a été utilisé (vitesse de chute, contraintes de cisaillement de décantation et remise en suspension).

Les propriétés physico-chimiques des micropolluants choisis sont répertoriées dans le Tableau 13-17.

Tableau 13-17. Propriétés physico-chimiques des polluants étudiés (Cu, Zn, Flh, BaP, 4-OP, 4-NP, Di, Isop et B209)

	-								
		K <sub>d</sub>	$K_{sor}$	MW	DT <sub>50aer</sub>	DT <sub>50an</sub>	DT <sub>50hydr</sub>	DT <sub>50pho</sub>	$K_{H}$
	=	l.kg <sup>-1</sup>	g <sub>MES</sub> -1.j-1	g.mol <sup>-1</sup>	S	S	S	S	-
ETM	Cu	86 224 69 023	0.05 1.5	63.5	-	-	-	-	-
Ш	Zn	33 923 31 002	0.05 1.5	65.4	-	-	-	-	-
<u> </u>	Flh	93 000 4 881	0.05 1.5	202.3	2 246 400	2 246 400	0	75 600	2.16E-04
HAP	ВаР	550 000	0.05 1.5	252.3	4 924 800 45 792 000	0	0	2 484	1.62E-05
AP	4-OP	9 667	0.05 1.5	206.3	12 960 000	0	0	0	2.79E-04
⋖	4-NP	20 644	0.05 1.5	220.4	12 960 000	0	0	0	4.46E-03
Pest.	Di	22 400	0.05 1.5	233.1	6 048 000	0	0	2 160 000	2.06E-08
Pe	Isop	1 179	0.05 1.5	206.3	1 468 800 9 072 000	345 600 1 296 000	134 784 000	388 800 7 603 200	5.91E-09
BDE	B209	549 409	0.05 1.5	880.3	0	0	0	18 144	4.29E-03

Source : Fiches INERIS, Fiches de synthèse IFREMER (Tissier et al. 2005), Toxnet (<a href="http://toxnet.nlm.nih.gov/">http://toxnet.nlm.nih.gov/</a>),

D'après la simple observation des caractéristiques des polluants, on comprend que les éléments traces métalliques sont impactés par la décantation-remise en suspension et les phénomènes de sorption-désorption ou que le B209 ne subira pas de biodégradation ni d'hydrolyse.

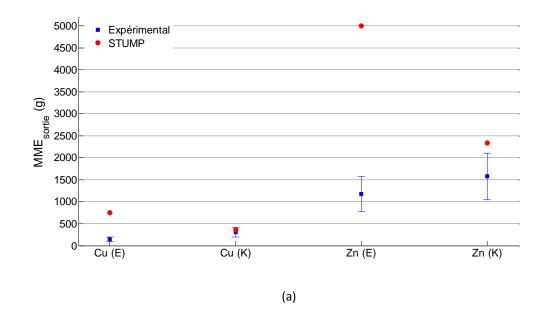
Les résultats issus de la comparaison des masses de sortie modélisées et observées sont présentés sur la Figure 13-2 et l'ensemble des résultats au Tableau 13-18.

Pour la moitié des composés étudiés et campagnes, les masses modélisées sont comprises dans la gamme d'incertitudes des masses obtenues expérimentalement. C'est le cas par exemple du Cuivre (lors de la

campagne K), du Fluoranthène (campagne F), 4-Nonylphénol (campagne I), Isoproturon (campagne D) et B209 (campagne I). Pour les autres substances et campagnes étudiées, soit le modèle surestime la masse de sortie (Zinc (E et K), Fluoranthène (K) et Benzo(a)pyrène (F)) soit il le sous-estime (Benzo(a)pyrène (K), Diuron (D) et 4-Tert-Octylphénol (I)).

Tableau 13-18. Comparaison des masses expérimentales et calculées par STUMP

	Camp.	MME	<sub>sortie</sub> Exp. (r	MME <sub>sortie</sub> Mod. (mg)	Acc.	
	E	142 640	±	49 020	755 453	
Cu	K	306 210	±	105 020	366 530	x
7	E	1 179 240	±	398 200	4 998 940	
Zn	K	1 579 240	±	530 820	2 342 166	
Flh	F	34	±	16	42	x
FIII	K	820	±	432	1 509	
BaP	F	0	±	0	11	
Dar	K	212	±	90	117	
4-OP	I	606	±	477	1.3	
4-NP	I	8 424	±	3424	8 104	х
Di	D	45	±	19	7	
Isop	D	87	±	35	64	х
B209	I	463	±	301	747	х



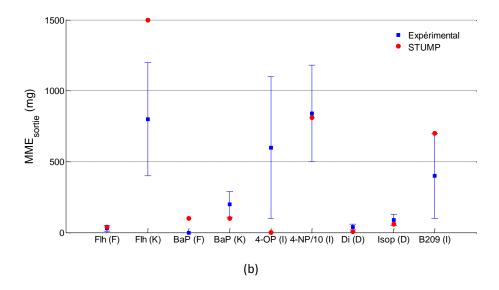


Figure 13-2. Comparaison des masses de sortie entre le modèle et l'expérimentation (a) ETM (campagne) (b) MP organiques (campagne)

Enfin, le tableau suivant (Tableau 13-19) compare les efficacités massiques évènementielles obtenues expérimentalement aux efficacités calculées à partir des masses de sortie du modèle.

Tableau 13-19. Modèle STUMP - Comparaison des EME<sub>t</sub> expérimentales et calculées

	Camp.	E	ME Exp. (%)		EME <sub>t</sub> Mod. (%)	Acc.
C	E	91	±	5	51	
Cu	K	51	±	24	43	Х
70	E	88	±	6	50	
Zn	K	57	±	21	38	Х
	F	66	±	26	63	Х
Flh	K	53	±	38	24	Х
BaP	F	100	±	0	56	
Dar	K	non	avé	rée	49	
4-OP	ı	non	avé	rée	98	
4-NP	- 1	non	avé	rée	33	
Di	D	-484	±	340	13	
Isop	D	non	avé	rée	17	
B209	ļ	54	±	33	60	Х

Les résultats calculés par le modèle et l'expérimentation sont cohérents sur quelques substances et campagnes (Cuivre, Zinc, Fluoranthène, B209), étant donné l'intervalle de confiance à 95% des valeurs d'efficacité expérimentales. Les résultats n'ont pu être confirmés pour le 4-Tert-Octylphénol, le 4-Nonylphénol, l'Isoproturon et le Benzo(a)pyrène sur une campagne car les efficacités expérimentales n'ont pas été avérées

(incertitudes élargies trop élevées). Toutefois, les valeurs d'efficacités modélisées pour ces composés sont cohérentes avec la nature des composés.

Concernant les résultats non validés, plusieurs explications peuvent être avancées.

Tout d'abord, le choix des propriétés inhérentes aux micropolluants peut influencer le résultat final. En effet, le coefficient de sorption, qui dépend du coefficient de partage solide-eau ( $K_d$ ) à l'état d'équilibre, peut faire varier la masse de sortie, ce qui a été observé notamment pour le Fluoranthène ou le 4-Tert-Octylphénol.

On observe, de plus, que pour une même substance, le modèle répond différemment sur deux évènements distincts. Ceci impliquerait que ce ne soient pas les propriétés inhérentes au micropolluant qui soient à mettre en cause mais plutôt les caractéristiques liées à l'ouvrage et ses conditions de fonctionnement qui agissent sur les propriétés physico-chimiques. Par exemple, le 4-Tert-Octylphénol a un potentiel d'adsorption élevé (log Kow ≥ 4 selon la littérature) et est peu mobile dans les sols (Koc ≥ 2000 l.kg<sup>-1</sup> selon la littérature), donc les résultats du modèle sembleraient plus cohérents que les résultats expérimentaux dans ce cas. Mais est-ce que les valeurs de la littérature reflètent les processus ayant réellement lieu au sein du bassin ?

Lors des campagnes de mesures, le bassin Django Reinhardt présentait une couche de sédiments accumulés. Cette couche a un impact sur les phénomènes tels que la sédimentation et la remise en suspension. De plus, une végétation abondante était également présente et celle-ci a pu favoriser la dégradation biologique de certains micropolluants. Or, ces conditions ne sont pas prises en compte dans le modèle STUMP.

Ce modèle ne tient pas compte non plus des interactions possibles entre les polluants eux-mêmes et pouvant conduire à des masses différentes de celles obtenues lorsque le composé est étudié seul.

De plus, les phénomènes de turbulence sont pris en compte implicitement dans le calcul du nombre de réservoirs équivalents. Dans notre cas, celui-ci a été pris égal à 1 étant donné la configuration de l'ouvrage et les fortes zones de turbulence (Persson *et al.* 1999). Cette hypothèse simplificatrice ne permet pas d'expliquer correctement l'évolution des masses de micropolluants.

Cela plaiderait pour une approche plus fine maintenant de manière à mieux comprendre les processus au sein du bassin que des équipes de Chimie pourraient explorées.

# 13.4. Conclusions du chapitre

Nous avons testé 3 niveaux de modèles dans ce chapitre : un modèle statistique simple permettant d'identifier de potentielles variables expliquant les efficacités , deux modèles empiriques simples basés sur l'abattement par décantation et un modèle fondé sur la définition de cinétiques d'abattement physique, physico-chimique et biologique (STUMP) intégrant les compartiments air, eau et sédiments. Cette partie constitue une première approche.

Le premier modèle statistique a été appliqué aux efficacités en MES, MVS, COP, HAPs et ETM pour lesquels un nombre acceptable de campagnes avec des efficacités avérées étaient disponibles. Le modèle a montré que certaines caractéristiques pluviométriques (Intensité maximale sur 2 ou 5 min ou la durée de pluie) et paramètres liés aux particules et à leur aptitude à décanter (efficacité en MES, Turbidité maximale, ou temps

de vidange du bassin) constituaient des variables pouvant expliquer les efficacités massiques évènementielles des MVS, COP, HAPs et ETM étudiés. Ces résultats sont sans surprise en raison du caractère particulaire et décantable de ces polluants. Les variables sont cependant différentes d'une substance à l'autre. Finalement cette approche n'a pas apporté beaucoup. Les méthodes statistiques nécessitent des échantillons importants ce qui n'est pas le cas ici et qui a exclu les polluants les plus intéressants car les moins étudiés comme les pesticides, alkylphénols ou PBDEs. De plus les résultats ne sont pas nécessairement transposables à d'autres sites.

Le deuxième modèle basé sur l'efficacité de décantation a pu être appliqué à un panel de micropolluants plus large. A l'échelle évènementielle, le modèle empirique simplifié lié à la fraction massique particulaire et l'efficacité massique évènementielle vis-à-vis des MES donne des efficacités corrects pour la majorité des éléments traces métalliques et HAPs. Il est également correct pour le B209 sur deux campagnes vérifiées. Globalement il fonctionne plutôt bien pour les polluants se trouvant fixés aux particules puisqu'il est construit sur ce principe.

D'autres tests sur des campagnes complémentaires (notamment les alkylphénols, alkylphénols éthoxylés) et sur d'autres sites mériteraient d'être réalisés car compte tenu de l'effort de données qu'il demande, il donne des ordres de grandeur assez corrects pour un certain nombre de micropolluants.

Un deuxième modèle de cette même famille, basé sur la détermination de l'efficacité vis-à-vis des MES par un modèle global de décantation (mettant en jeu un facteur de turbulence, le débit traversier et les classes de vitesse de chute) a également montré des résultats satisfaisants pour les métaux, HAPs, le B209 (sur deux campagnes) étant donné l'intervalle de confiance des efficacités expérimentales.

Enfin, un troisième niveau de modèles a été testé lui aussi sur une large gamme de micropolluants. L'intérêt est qu'il est dans sa conception plus explicatif que les autres modèles testés. Il demande cependant un nombre de données très important liées d'une part aux propriétés bio-physico-chimiques des micropolluants, qui ne sont pas toujours référencées dans la littérature car peu étudiées. Il nécessite d'autre part des données concernant les conditions de fonctionnement hydrodynamiques des systèmes de retenue comme la contrainte critique de cisaillement liée à la décantation, à la remise en suspension qui sont difficiles à évaluer dans l'absolu pour des conditions réelles. L'impact de la couche de sédiments ou de la végétation en place depuis le dernier curage du bassin par exemple peut influencer les valeurs des masses de sortie obtenues par le modèle sans que l'on soit capable de le prendre en compte. Pour la moitié des composés étudiés et des campagnes, les masses modélisées sont comprises dans la gamme d'incertitudes des masses obtenues expérimentalement pour le Cuivre, du Fluoranthène, 4-Nonylphénol, le B209 et l'Isoproturon.

Les résultats en terme d'efficacité sont satisfaisants pour le Cuivre, Zinc, Fluoranthène et B209 . Mais l'ensemble des résultats devra être approfondi dans le futur (autres données et analyses plus fines des données d'entrée). Ce modèle reste pour l'instant un outil de recherche.

# Conclusions de la partie III

En conclusion de cette partie III qui avait pour objectif de présenter l'ensemble des résultats issus des campagnes de mesure, les interpréter et en déduire les performances du bassin vis-à-vis du piégeage des micropolluants, nous pouvons proposer une synthèse par micropolluant, en termes de :

- Concentrations dans les RUTP en entrée et sortie de l'ouvrage
- Teneurs dans les sédiments accumulés
- Efficacités avérées du bassin vis-à-vis de la substance
- Modèles étudiés vérifiant bien les efficacités de traitement

Les concentrations dans les RUTP en entrée, sortie et dans les sédiments accumulés sont comparées aux valeurs de la bibliographie, lorsqu'elles sont disponibles.

Parmi 100 substances recherchées initialement, 67 ont été détectées au moins une fois en entrée et en sortie. Le Dibenzo(a,h)antracène, les PBDE B154 et B205 n'ont jamais été détectés, de même que 30 pesticides sur 45 recherchés. A noter cependant que le B154 ainsi que l'herbicide Diflufénicanil ont été détectés et quantifiés dans les sédiments accumulés ce qui signifie qu'un apport a eu lieu par temps de pluie ou temps sec.

Les concentrations mesurées dans les RUTP en entrée sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature. En sortie, quelques données peuvent être comparées aux valeurs issues des textes faisant référence à la directive cadre sur l'eau. Pour certains polluants (HAPs, 4-Nonylphénol, Diuron), les concentrations en sortie sont élevées.

Les teneurs mesurées dans les sédiments accumulés sont également comparables aux données bibliographiques mais certaines teneurs en micropolluants dépassent les valeurs guides ou réglementaires définies au Chapitre 3. C'est le cas des ETM traditionnels (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) et de la plupart des HAPs.

Les tableaux de synthèse, présentés ci-après exposent uniquement les micropolluants pour lesquels l'impact du bassin (valeurs d'efficacité positives ou négatives) a été avéré selon la méthode M1 choisie au chapitre 11, soit 55 substances sur 100 étudiées.

L'efficacité est avérée pour la majorité des ETM et HAP, de même que les PBDE et les APEO mais sur un nombre limité de campagnes. Une campagne sur cinq a montré une efficacité avérée pour le 4-Tert-Octylphénol et le 4-Nonyphénol. Les performances de l'ouvrage ont été mises en avant pour 7 pesticides (sur 15 détectés) mais les efficacités négatives témoignent d'un relargage de polluants. Parmi les micropolluants dont les efficacités non pas pu être validées, on notera le Naphtalène (HAP léger), le Bisphénol A et l'OP1EO (mais uniquement recherchés sur 2 campagnes), le PBDE B99 ainsi que 7 pesticides (Atrazine, Simazine, Chlorpyrifos, chlorfenvinphos, Aldrine, Ahex, DDD pp). L'évaluation des efficacités globales est représentée en dernière colonne des tableaux ci-joints.

Les tableaux suivants présentent également les conclusions suite à la vérification des trois modèles étudiés (noté Statistique, Emp simple 1 et 2 et STUMP dans les tableaux ci-après). Le modèle statistique présente des résultats encourageants mais, comme tout modèle de ce type, nécessite un échantillon important. Les modèle empiriques simples basés sur le principe de la décantation et le lien micropollluant particulaire – MES sont assez concluant pour les ETM et les HAPs. Une nouvelle fois, l'absence d'un nombre suffisant de données pour les PBDEs ou alkylphénols ne permet pas de confirmer l'applicabilité de ces modèles simplifiés. Enfin, le modèle STUMP, plus complexe que les précédents a fourni des résultats variables entre les substances et les

campagnes étudiées. Toutefois, les cinétiques mises en œuvre semblent expliquer le comportement du 4 – Nonylphénol ou encore du Diuron au sein de l'ouvrage. Un approfondissement de ce modèle serait intéressant, même si les phénomènes en jeu de par les propriétés physico-chimiques des substances et la représentation du fonctionnement hydrodynamique du bassin, sont difficiles à définir.

#### Synthèse des concentrations, teneurs et efficacités vis-à-vis des ETM, élements majeurs, HAPs, APs, APEOs, PBDEs et pesticides

	Occ. RUTP	CME <sub>entrée</sub> gj (μg.l <sup>-1</sup> )							A CME <sub>sortie</sub> (μg.Γ <sup>1</sup> )								В	<i>M<sub>sédiments</sub></i> (mg.kg <sup>-1</sup> MS)				С	EME <sub>t</sub> (min-max) (%)					015:+0:+0	statistique	Emp simple 1	Emp simple 2	STUMP	Efficacité globale				
Cd	7/7	0.2	±	0.1	-	1.3	±	0.4	=	0.1	±	3.7	-	1.3	±	0.5	=	2.5	±	1	-	5.5	±	2	=/+	38	±	30	-	85	±	7 N	ΙΤ	⊜	☺	NT	<b>©</b>
Cu	7/7	27	±	9	-	187	±	65	=	8	±	3	-	41	±	14		174	±	39	-	269	±	38	=/+	45	±	27	-	91	±	5 6	9	☺	☺	☺	0
Ni	7/7	5	±	2	-	17	±	6	Ш	2	±	0.7	-	15	±	5	-	45	±	10	-	75	±	11	=/+	46	±	28	-	86	±	7 6	9	⊕	<b>(1)</b>	NT	0
Zn	7/7	201	±	68	-	1200	±	408	+	58	±	20	-	1054	±	358		927	±	207	-	1704	±	253	=/+	48	±	25	-	88	±	6	9	☺	<b>(1)</b>	8	0
Pb	7/7	10	±	4	-	70	±	25	11	3	±	1.1	-	16	±	6	=	97	±	22	-	245	±	35	=/+	49	±	45	-	92	±	4 @	9	☺	☺	NT	0
Ва	4/4	37	±	13	-	1133	±	385	+	16	±	5	-	31	±	11		387	±	50	-	438	±	56		44	±	27	-	98	±	1 N	ΙΤ	☺	☺	NT	<b>©</b>
As	4/4	0.8	±	0.3	-	2.9	±	1.0	=	0.4	±	0.1	-	1.2	±	0.4		11	±	2	-	12	±	2		36	±	31	-	71	±	14 N	ΙΤ	☺	0	NT	<b>©</b>
Со	4/4	3	±	1	-	18	±	6	=	<	±	<	-	2	±	0.7		62	±	9	-	94	±	14		69	±	15	-	100	±	0 N	ΙT	8	8	NT	<b>©</b>
Cr	4/4	5	±	2	-	16	±	5	=	1	±	0.3	-	5	±	2		106	±	14	-	116	±	16	=/=	40	±	29	-	86	±	7 N	ıΤ	⊕	8	NT	<b>©</b>
Мо	3/4	<	±	<	-	31	±	11	=	1	±	0.3	-	25	±	9		8.9	±	2	-	10.8	±	3		-573	±	328	-	93	±	4 N	ıΤ	8	8	NT	8
Pt	2/4	<	±	<	-	0.1	±	0.02	=	<	±	<	-	0.01	±	0.0		0.026	±	0.007	-	0.061	±	0.016		85	±	7	-	100	±	0 N	ΙT	⊗	8	NT	<b>©</b>
Sr	4/4	46	±	16	-	107	±	36	=	30	±	10	-	55	±	19		156	±	16	-	173	±	18		33	±	33	-	62	±	18 N	ıΤ	8	8	NT	0
V	4/4	3	±	1	-	7	±	2	=	2	±	0.7	-	4	±	2		45	±	6	-	54	±	8		41	±	29	-	72	±	14 N	ıΤ	☺	0	NT	0
Ti	4/4	18	±	6	-	90	±	31	=	4	±	1.4	-	16	±	6		1798	±	309	-	2161	±	372		52	±	23	-	90	±	5 N	ΙΤ	©	<b>(1)</b>	NT	0
Al	4/4	830	±	282	-	3553	±	1208	=	316	±	107	-	584	±	234		31734	±	5205	-	36359	±	5963		47	±	25	-	90	±	5 N	ΙT	⊜	0	NT	0
Fe	4/4	1460	±	496	-	7830	±	2662	=	283	±	96	-	979	±	392		25507	±	3984	-	28547	±	4459		52	±	23	-	92	±	4 N	ΙΤ	☺	<b>(2)</b>	NT	<b>©</b>
Mn	4/4	57	±	19	-	296	±	101	=	15	±	5	-	36	±	14		453	±	64	-	530	±	75		53	±	23	-	90	±	5 N	ΙΤ	☺	<b>(2)</b>	NT	<b>©</b>
Ca	4/4	17265	±	5870	-	50810	±	17275	=	10874	±	3697	· -	20658	±	8263		68097	±	10123	-	81484	±	12113		70	±	42				N	ΙΤ	⊚*	⊚*	NT	☺
Na	4/4	1420	±	483	-	7650	±	2601	=	1230	±	418	-	7260	±	2904		5359	±	797	-	6011	±	894		34	±	34				N	ΙΤ	⊚*	⊚*	NT	<b>©</b>
K	4/4	967	±	329	-	1620	±	551	-	817	±	278	-	1280	±	512		8576	±	1098	-	9370	±	1200		45	±	27				N	ΙΤ	⊚*	⊚*	NT	<b>©</b>
Mg	4/4	756	±	257	-	2420	±	823	=	398	±	135	-	733	±	293		6352	±	1198	-	7263	±	1370		48	±	25	-	78	±	11 N	ΙΤ	©	8	NT	<b>©</b>
Р	4/4	161	±	55	-	884	±	301	=	50	±	17	-	696	±	278	=	1067	±	167	-	1476	±	231		75	±	12	-	89	±	6 N	ΙΤ	⊜	8	NT	<b>©</b>

	Occ. RUTP	<i>CME<sub>entrée</sub></i> (μg.Γ <sup>-1</sup> )	Α	<i>CME<sub>sortie</sub></i> (μg.l <sup>-1</sup> )	В	<i>M<sub>sédiments</sub></i> (mg.kg <sup>-1</sup> MS)	С	EME <sub>t</sub> (min-max) (%)	Statistique	Emp simple 1	Emp simple 2	STUMP	Efficacité globale
Acy	5/6	< <u>+</u> < - 8 <u>+</u> 3	-	< ± < - 4 ± 2	-	0 ± 0 - 15 ± 4	?/+	100 ± 0 - ±	NT	⊗	⊗	NT	<b>©</b>
Ace	6/6	12 ± 5 - 34 ± 15	=	8 ± 3 - 29 ± 12	-	16 ± 8 - 53 ± 28	?/+	42 ± 36 - 67 ± 22	NT	☺	⊜	NT	<b>©</b>
Flu	6/6	18 ± 7 - 50 ± 20	=	19 ± 8 - 41 ± 17	-	7 ± 2 - 45 ± 12	?/+	42 ± 34 - 48 ± 30	NT	☺	☺	NT	<b>©</b>
Phe	6/6	64 ± 27 - 184 ± 77	=	37 ± 15 - 92 ± 37	-	93 ± 32 - 226 ± 78	-/-	41 ± 34 - 48 ± 30	NT	☺	☺	NT	<b>©</b>
Α	6/6	4 ± 2 - 25 ± 11	=	< ± < - 13 ± 5	-	0 ± 0 - 37 ± 10	-/-	58 ± 24 - 100 ± 0	NT	8	8	NT	<b>©</b>
Flh	6/6	64 ± 36 - 235 ± 132	=	22 ± 12 - 114 ± 60	=	111 ± 54 - 256 ± 126	-/+	53 ± 38 - 66 ± 26	NT	☺	☺	<b>(4)</b>	<b>©</b>
Pyr	6/6	61 ± 29 - 262 ± 126	=	24 ± 11 - 118 ± 53	+	94 ± 36 - 184 ± 70	-/+	48 ± 37 - 62 ± 27	©	☺	☺	NT	<b>©</b>
BaA	6/6	31 ± 19 - 81 ± 49	-	11 ± 7 - 44 ± 27	+	53 ± 14 - 136 ± 37	-/+	46 ± 46 - 71 ± 28	0	☺	☺	NT	<b>©</b>
Chr	6/6	26 ± 20 - 112 ± 84	-	3 ± 2 - 46 ± 35	+	47 ± 32 - 131 ± 89	-/+	68 ± 45 - 86 ± 16	NT	☺	☺	NT	<b>©</b>
BbF	6/6	35 ± 23 - 182 ± 120	=-	16 ± 11 - 74 ± 49		86 ± 49 - 209 ± 119	-/+	48 ± 45 - 66 ± 34	NT	☺	☺	NT	<b>©</b>
BkF	6/6	16 ± 7 - 61 ± 26	= -	4 ± 2 - 23 ± 10	+	59 ± 16 - 75 ± 20	=/?	50 ± 31 - 82 ± 11	☺	☺	☺	NT	<b>©</b>
BaP	6/6	7 ± 3 - 87 ± 37		< ± < - 36 ± 15	-	0 ± 0 - 91 ± 25	-/-	54 ± 28 - 100 ± 0	NT	⊗	8	NT	<b>©</b>
IP	5/6	< ± < - 60 ± 26	-	< ± < - 33 ± 14	+	19 ± 5 - 81 ± 22	-/?	39 ± 38 - 100 ± 0	•	8	8	NT	<b>©</b>
Bper	6/6	22 ± 9 - 111 ± 48	-	< ± < - 37 ± 16	т	64 ± 17 - 113 ± 30	-/?	47 ± 32 - 100 ± 0	0	⊗	⊗	NT	<b>©</b>

	Occ. RUTP	CME <sub>entrée</sub> (μg.l <sup>-1</sup> )						Α	<i>CME<sub>sortie</sub></i> (µg.l <sup>-1</sup> )					В	<i>M<sub>sédiments</sub></i> (mg.kg <sup>-1</sup> MS)						С	EME <sub>t</sub> (min-max) (%)					Statistique	Emp simple 1	Emp simple 2	STUMP	Efficacité globale					
4-OP	5/5	30	±	10	-	55	±	19	-	28	±	10	-	41	±	14	-	38	±	5	-	58	±	39	=/?	43	±	28				NT	⊚*	⊚*	8	0
4-NP	5/5	190	±	72	-	1286	±	489	= +	122	±	46	- 1	332	±	506	+	83	±	17	-	3047	±	1256	+/+	44	±	28				NT	⊚*	⊚*	☺	<b>©</b>
NPEC1	2/2	226	±	93	-	326	±	134	=	7	±	5	- 2	209	±	150		16	±	16	-	26	±	25		98	±	2				NT	⊗*	⊚*	NT	<b>©</b>
OP2EO	2/2	5	±	2	-	9	±	4	=	3	±	1	-	5	±	2		6	±	3	-		±			42	±	38	50	±	37	NT	☺	☺	NT	0
NP1EO	2/2	245	±	110	-	321	±	144	=	174	±	77	- 1	.88	±	83		87	±	48	-	275	±	151		55	±	29				NT	⊚*	⊗*	NT	<b>©</b>
NP2EO	2/2	121	±	56	-	154	±	71	=	77	±	35	-	82	±	37		32	±	18	-	94	±	52		56	±	30				NT	⊚*	⊚*	NT	<b>©</b>
B28	2/2	0.01	±	0.00	)	0.6	±	0.12	=	0.01	±	0	(	0.1	±	0.02		0.1	±	0	-	0.3	±	0.1		74	±	15				NT	⊗*	⊗*	NT	<b>©</b>
B47	2/2	5	±	5		8	±	8	+	4	±	4		8	±	8		5.8	±	6	-	17	±	17.7		-501	±	371				NT	⊗*	⊜*	NT	8
B100	2/2	1.4	±	0.6		2.6	±	1.1	11	0.8	±	0.3	:	1.1	±	0.4		0.5	±	0.1	-	1.2	±	0.3		67	±	20				NT	⊗*	⊜*	NT	0
B153	1/2	<	±	<		1.3	±	0.6	=	<	±	<	0	.26	±	0.12		3	±	1.3	-	4.9	±	2.1		79	±	13				NT	⊗*	⊗*	NT	0
B183	2/2	1.8	±	1.4		2.6	±	2.0	=	0.5	±	0.4	:	1.3	±	1.0		4.1	±	2.8	-	9.9	±	6.7		83	±	28				NT	⊚*	⊚*	NT	<b>©</b>
B209	2/2	86	±	62		217	±	156	=	22	±	15		93	±	63		466	±	297	-	577	±	368		52	±	46	54	±	33	NT	©	☺	☺	0
Di	6/6	3	±	2	-	58	±	21	=	3	±	1	- 1	401	±	518	+	1.25	±	0.2	-	630	±	70	=+/?	-11893	±	7119	-484	±	340	NT	8	⊗	8	8
Isop	6/6	1	±	0.4	-	60	±	22	=	1	±	0.4	-	65	±	24	-	<	±	<	-	30	±	8		-549	±	383				NT	⊗*	⊗*	☺	8
Mec	1/3	<	±	<	-	3	±	1	=*	<	±	<	- (	0.1	±	0.4	-	<	±	<	-	29	±	8		68	±	20				NT	⊚*	⊚*	NT	0
24M	2/3	<	±	<	-	5	±	2	=	<	±	<	-	2	±	1	-	<	±	<	-	20	±	5		55	±	28	66	±	20	NT	8	8	NT	0
Car	3/3	7	±	3	-	42	±	17	= -	29	±	12	- 2	25	±	95		<	±	<	-	660	±	178		-3066	±	1880				NT	⊗*	⊗*	NT	8
Gly	2/3	<	±	<	_	99	±	62	= -	<	±	<	-	3	±	1		<	±	<	-	10468	±	2819		56	±	27	97	±	4	NT	⊕	☺	NT	<b>©</b>
GIA	2/3	<	±	<	-	83	±	35	= -	<	±	<	-	3	±	1		<	±	<	-	2532	±	682		49	±	32	100	±	0	NT	⊜	<b>(1)</b>	NT	<b>©</b>

(A) comparaison bibliographie

(B) comparaison aux NQE

© satisfaisant

non satisfaisant

© variable selon les campagnes

NT non testé

< inférieur à LOD

<sup>(</sup>C) comparaison bibliographie / Normes hollandaises ou recommandations canadiennes

<sup>=</sup> Cohérent avec les données de la litérature + Supérieur aux données de la littérature

<sup>-</sup> Inférieur aux données de la littérature

<sup>?</sup> Absence d'information

<sup>\*</sup>une campagne

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale et perspectives

### Synthèse des résultats obtenus

L'objectif général de la thèse était d'améliorer les connaissances relatives au comportement des bassins de retenue des eaux pluviales vis-à-vis de leur aptitude à piéger les micropolluants par l'évaluation des performances des ouvrages pris globalement avant toute étude plus fine en matière de processus.

Un total de cent substances a été étudié dans deux compartiments principaux : les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) collectés en entrée et en sortie d'un bassin de retenue sec et étanche, situé à l'exutoire d'un bassin versant à caractère industriel drainé par un réseau séparatif et les sédiments présents au fond du bassin.

Tout d'abord, et sur la base de la synthèse bibliographique, la nature des sollicitations des bassins de retenue a été présentée, de même que l'estimation des concentrations générales en micropolluants dans les RUTP. Les études liées à la caractérisation des MES, ETM ou HAP sont très répandues contrairement aux AP, APEO, PBDE et pesticides.

L'efficacité d'un ouvrage vis-à-vis de ces micropolluants peut être définie par la comparaison des concentrations ou des masses en entrée et sortie soit (i) à l'échelle évènementielle soit (ii) à l'échelle pluri-évènementielle. L'efficacité de piégeage des ETM et HAP a été déjà étudiée et prouvée contrairement aux autres micropolluants organiques. Les processus d'abattement de ces substances sont plus complexes que les polluants majoritairement particulaires et la décantation ne constitue pas, pour toutes les substances, le phénomène majeur dans les ouvrages étudiés.

La caractérisation des sédiments accumulés par les ETM et HAP est également bien documentée. Les teneurs en micropolluants peuvent être comparées aux valeurs guides ou réglementées issues d'autres pays plus adaptées que la réglementation française appliquée aux sédiments marins, d'eau douce ou aux boues de STEP.

Les modèles liés à l'hydrodynamique et le transport solide sont répartis en trois groupes (modèles simplifiés ou conceptuels, modèles empiriques et modèles mécanistes). Les modèles d'abattement applicables au cas des micropolluants sont plus ou moins complexes, faisant intervenir soit (i) un simple facteur de réduction, (ii) une unique équation cinétique du 1<sup>er</sup> ordre (iii) ou uniquement basé sur le phénomène de décantation (iv) ou sur le cycle des polluants et leurs propriétés physico-chimiques.

Le site d'étude, instrumenté, a été suivi au cours de 15 campagnes d'évènements pluvieux. Des échantillons moyens proportionnels au volume écoulé ont permis de travailler à l'échelle évènementielle. Les polluants étaient analysés sur phase dissoute et particulaire grâce à des méthodes analytiques adaptées.

Au total, ont été réalisées :

- (i) 11 campagnes sur les micropolluants et polluants traditionnels en entrée et en sortie
- (ii) 7 campagnes sur les micropolluants et polluants traditionnels en entrée et dans les retombées atmosphériques totales
- (iii) 6 mesures de vitesse de chute en entrée
- (iv) 11 campagnes sur les micropolluants et polluants traditionnels dans les sédiments accumulés (en 5 points différents)

(v) 1 campagne sur les micropolluants dans les sédiments piégés au cours d'un évènement pluvieux (en 1 point), en entrée et en sortie du bassin

Le travail de thèse et l'approche utilisée a montré une fois de plus la difficulté de l'observation *in-situ* sur des systèmes en service. Si l'approche *in-situ* est indispensable, elle se heurte aux « éléments » (année 2011 peu pluvieuse), à la difficulté de la mesure (système de prélèvement représentatif des grandeurs à acquérir, variabilité spatiale et très grande variabilité temporelle, fragilité des dispositifs métrologiques). Ceci nous conduit à définir des méthodologies faisant une place importante à l'estimation des incertitudes, prenant en compte non seulement les erreurs de mesure sur les échantillons à analyser mais aussi sur la représentativité des échantillons eux-mêmes par rapport aux effets à évaluer.

<u>Conclusions sur le niveau de concentrations en « micropolluants dans les RUTP »</u> en entrée et en sortie du bassin de retenue :

Sur 100 substances recherchées, 67 ont été détectées au moins une fois en entrée ou en sortie de l'ouvrage, les pesticides étant les moins souvent détectés (15 sur 45).

Les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature. Une étude simplifiée des contributions des retombées atmosphériques totales à la pollution des eaux à l'exutoire du bassin versant a montré de faibles contributions pour l'ensemble des micropolluants sauf les pesticides mais les conditions d'échantillonnage n'étaient pas optimales (fortes incertitudes).

Les masses de polluants ont été calculées à partir des concentrations moyennes évènementielles et volumes prélevés. Puis les masses en entrée et sortie étaient comparées selon trois méthodes différentes (M1, M2a et M2b), plus ou moins restrictives tenant compte des incertitudes d'échantillonnage, d'analyse et de conservation des échantillons. Ainsi, la première méthode (M1), située entre les deux extrêmes et basée sur la comparaison des valeurs d'efficacité et des incertitudes élargies a permis d'avérer 62 % des efficacités.

L'efficacité est avérée pour la majorité des ETM et HAP, de même que les PBDE et les APEO mais sur un nombre limité de campagnes. Une campagne sur cinq a montré une efficacité avérée pour le 4-Tert-Octylphénol et le 4-Nonyphénol. Les performances de l'ouvrage ont été mises en avant pour 7 pesticides (sur 15 détectés). Cependant des efficacités négatives témoignent d'un relargage de polluants.

La répartition dissous/particulaire a permis de déterminer les valeurs d'efficacité pour les deux fractions. Conformément à nos attentes, les efficacités particulaires sont avérées pour les ETM et les HAPs, alors que les efficacités dissoutes et particulaires coexistent pour les alkylphénols et dérivés et les PBDE B28, B100 et B153. Des efficacités sur la phase particulaire ont été observées pour certains pesticides, mais sur trop peu de données à ce jour.

Un calcul mené sur les efficacités pluri-évènementielles confirme l'aptitude du bassin à piéger les ETM et HAPs (surtout les lourds) et relarguer les pesticides. Les valeurs faibles d'efficacités pour les alkylphénols témoignent du caractère complexe de ces micropolluants.

#### Conclusions sur les campagnes « micropolluants dans les sédiments »

La caractérisation physique des sédiments accumulés aux points étudiés (matière sèche, volatile, granulométrie, masse volumique) a permis de conclure à la représentativité des sédiments par rapport aux autres ouvrages existants.

De manière générale, les micropolluants retrouvés sont similaires aux micropolluants des RUTP alimentant le bassin excepté pour deux composés (BDE154 et Diflufénicanil) persistants dans les sols.

Des teneurs élevées ont été constatées pour les ETM et HAP comparées aux valeurs de la norme hollandaise. Une variabilité inter-campagnes a été remarquée pour la totalité des substances et la variabilité spatiale (uniquement à partir de 4 points d'études) reste à confirmer. Une étude ponctuelle sur les sédiments piégés au cours d'un évènement a montré des teneurs en ETM et HAP proches de valeurs obtenues lors d'une étude antérieure avec le même système de piège et une comparaison simplifiée des teneurs en métaux en entrée, sortie et dans les sédiments piégés souligne l'importance des phénomènes de remise en suspension dans notre cas d'étude.

#### Conclusions sur la vérification de modèles d'abattement

Trois niveaux de modèles ont été confrontés.

Un modèle statistique basé sur l'identification de variables explicatives des efficacités massiques évènementielles a été d'abord présenté. Les polluants ayant des valeurs d'efficacité avérée (méthode M1) pour au moins 5 campagnes ont été utilisés, c'est-à-dire pour 4 ETM et 5 HAPs. Cette méthode a donc conduit à exclure les polluants les plus intéressants pour notre étude car les moins étudiés. Néanmoins la méthode du LOOCV (Leave-one-out Cross Validation) a été appliquée et a permis d'identifier la meilleure combinaison de variables explicatives et de construire un modèle de régression pour chaque substance sélectionnée. On remarque que, même si les combinaisons diffèrent entre les polluants, l'efficacité massique évènementielle vis-à-vis des MES ou encore la turbidité maximale mesurée en entrée ou encore les temps de vidange interviennent régulièrement ce qui permet de supposer que les abattements de ces polluants sont liés à la décantation. Ce type de modèle nécessite pour être pertinent de nombreuses données ce qui n'est pas notre cas.

Un second niveau de modèle, empirique, a donc été utilisé. Deux modèles ont été testés: l'un basé sur l'efficacité d'abattement des MES et la fraction particulaire des polluants et un deuxième faisant intervenir les vitesses de chute. Ils ont été appliqués sur une large gamme de micropolluants. Même si très simplistes, ils se révèlent être adaptés pour expliquer les efficacités vis-à-vis des ETM et HAP mais également du B209, le plus répandu dans l'environnement. Globalement il fonctionne plutôt bien pour les polluants se trouvant fixés aux particules en en cohérence avec les hypothèses de construction de ces modèles postulant que le processus majeur est la décantation.

D'autres tests sur des campagnes complémentaires (notamment les alkylphénols, alkylphénols éthoxylés) et sur d'autres sites mériteraient d'être réalisés car compte tenu de l'effort de données qu'il demande, il donne des ordres de grandeur assez corrects pour un certain nombre de micropolluants.

Le troisième modèle, plus détaillé, a été testé sur une large gamme de micropolluants. Il est basé sur la description des cinétiques des phénomènes physiques, physico-chimiques et biologiques ayant lieu dans l'ouvrage. Il demande un nombre très important de données liées aux propriétés bio-physico-chimiques des micropolluants, qui ne sont pas toujours référencées dans la littérature car peu étudiées. Il demande également des données concernant les conditions de fonctionnement hydrodynamiques des systèmes de retenue comme la contrainte critique de cisaillement liée à la décantation, à la remise en suspension qui sont difficiles à évaluer dans l'absolu pour des conditions réelles. Elles sont d'autant plus difficiles à évaluer que le système peut présenter une grande hétérogénéité spatiale, qu'il évolue au cours du temps en fonction du stock, de la morphologie et des caractéristiques de sédiments et de la végétation qui s'y développe. Le modèle

a néanmoins été appliqué au site et ce grâce aux recherches sur le fonctionnement hydrodynamique fin réalisées par ailleurs sur ce bassin.

Pour la moitié des composés étudiés et des campagnes, les masses modélisées sont comprises dans la gamme d'incertitudes des masses obtenues expérimentalement pour le Cuivre, du Fluoranthène, 4-Nonylphénol, le B209 et l'Isoproturon. Les résultats en termes d'efficacité sont satisfaisants pour le Cuivre, Zinc, Fluoranthène et B209. Ce modèle est encore loin d'être validé. Une étude plus approfondie s'avère nécessaire avec notamment l'étude de l'influence des paramètres d'entrée.

#### En bref et d'un point de vue plus opérationnel

De manière générale, malgré le nombre de campagnes réalisées (avec un objectif initial de 10 campagnes par substance), ce travail de thèse a permis de mettre en avant les performances de piégeage du bassin vis-à-vis des ETM et HAP et du PBDE le plus répandu. Les pesticides ne sont pas ou peu retenus par l'ouvrage, ce qui implique que des teneurs non négligeables pourraient être retrouvées dans le bassin d'infiltration situé à l'aval. Comme ces composés sont principalement dissous, ils sont susceptibles d'atteindre la nappe.

L'efficacité du bassin vis-à-vis du Bisphénol A n'a jamais été avérée mais des campagnes supplémentaires sont nécessaires. Les alkylphénols constituent des substances complexes du point de vue de leur structure et la variabilité inter-évènementielle de leur efficacité est due à leur caractère à la fois dissous et particulaire. Même si les efficacités sont variables, le bassin peut agir tout de même positivement sur ces composés.

D'un point de vue opérationnel, les teneurs en micropolluants relevées dans les sédiments montrent la nécessité d'une caractérisation de cette matrice avant les opérations de curage.

En termes de modélisation et pour des besoins opérationnels, comme le bassin de retenue agit sur l'abattement des ETM, des HAPs, du B209 et sur les alkylphénols, des modèles de niveau 2 pourraient être utilisés faute de mieux pour quantifier les rejets à des échelles évènementielles ou sur du plus long terme. Pour les autres substances, compte tenu de leur piètre performance (qu'il sera utile de confirmer sur d'autres sites), il serait peut-être plus intéressant de travailler à des solutions de limitations à la source plutôt que de raffiner les modèles ou de développer des systèmes de traitement.

#### **Perspectives**

Les perspectives à ce travail de recherche peuvent être orientées selon quatre axes :

#### D'un point de vue des expérimentations in-situ et de laboratoire

La réalisation de campagnes complémentaires, selon la même méthodologie d'échantillonnage permettrait bien entendu de conforter les résultats. Dans le cadre du site d'étude, les RUTP étaient collectés à partir d'un système de dérivation depuis la canalisation principale. Les pompes utilisées, vieillissantes et régulièrement en panne, ont été remplacées et sont adaptées à présent aux débits minimum notamment par temps sec. Aussi, une refonte complète des bungalows de mesures est à l'étude afin d'optimiser et faciliter l'acquisition des mesures.

Pour des raisons économiques, les incertitudes analytiques ont été évaluées à partir d'un unique test de répétabilité sur les substances. Des campagnes complémentaires seraient également nécessaires.

Enfin, de manière générale, la chaîne expérimentale (programmation – échantillonnage – collecte – envoi – analyses – résultats) est assez longue pour l'étude des micropolluants. Des capteurs dits passifs sont actuellement à l'étude et permettent d'évaluer les concentrations de certains micropolluants directement. Pour l'heure, cette méthode est limitée puisqu'elle permet d'obtenir les concentrations uniquement en phase dissoute. Des travaux récents ont montré une possible utilisation par temps de pluie (Birch 2012) qui pourrait être appliquée. D'autres techniques basées sur l'utilisation de bioindicateurs algaux, sensibles aux polluants des RUTP, sont également à l'étude avec la mise en place de systèmes de mesures automatisés *in-situ* (Ferro 2013).

De manière plus générale, une amélioration des connaissances sur le comportement physico-chimique des certains contaminants organiques est également à envisager. Les études menées en pilote de laboratoire sont à présents transposées à l'échelle du mésocosme et du milieu naturel.

#### D'un point de vue des améliorations potentielles de l'ouvrage

Des améliorations du dispositif de retenue peuvent être imaginées afin de réduire les risques de pollution à l'aval.

Un curage régulier, compromis entre le coût et des capacités d'abattement acceptables, est préconisé afin de limiter les phénomènes de remise en suspension. De même, le nettoyage des fosses à hydrocarbures permet d'améliorer ces performances. Une analyse de type « recherche opérationnelle » (coût / bénéfice ou multicritère) pourrait être pertinente pour donner une idée de la fréquence.

Pour les autres micropolluants qui sont préférentiellement en phase dissoute comme les pesticides ou très variables en termes de répartition de phases, la solution à privilégier est, rappelons-le, la réduction des émissions à la source.

#### D'un point de vue de la traitabilité des sédiments

Le problème principal des bassins de retenue des eaux pluviales est celui de la gestion des dépôts. Leur gestion passe par trois étapes successives (i) leur curage par voie hydraulique ou à sec, (ii) leur évacuation par voie hydraulique ou autre, vers la station ou vers un autre site, (iii) leur conditionnement ou leur valorisation, tenant compte de leur charge polluante spécifique.

L'évacuation et le devenir de ces solides posent des problèmes réglementaires et économiques (Bergue *et al* 1994).

Aussi devant les grands volumes à traiter et les degrés de pollution en éléments traces métalliques et les micropolluants organiques constatés, il convient de proposer une démarche adaptée.

Parmi les solutions récentes étudiées, une séparation granulométrique par tamisage et attrition par hydrocyclonage a été testée et les rendements de dépollution sont corrects, aboutissant à une fraction valorisable comprise entre 35 et 87%. De manière générale il faut éviter une réutilisation dans un milieu liquide afin de ne pas favoriser la migration de polluants (Petavy, 2007; Ruban et al., 2009).

#### D'un point de vue d'une compréhension plus globale du fonctionnement de l'ouvrage

L'évaluation des performances de l'ouvrage de retenue vis-à-vis du piégeage des micropolluants a été menée en parallèle d'une étude d'écotoxicité conduite sur les mêmes compartiments. Il s'agissait d'une étude

préliminaire qui a notamment permis de mettre en place les tests d'écotoxicité les mieux adaptés aux matrices étudiées. Une étude approfondie est actuellement en cours dans le cadre du projet CABRRES (CAractérisation chimique, microbiologique, écotoxicologique et spatio-temporelle, des contaminants des Bassins de Retenue des eaux pluviales urbaines : évaluation et gestion des Risques Environnementaux et Sanitaires associés), financé par l'ANR (Contaminants et Environnements) et ayant pour objectif de caractériser les sédiments et effluents d'un point de vue physique, chimique, écotoxique et biologique avec la caractérisation fine des bactéries et agents pathogènes présents dans ce milieu.

Cette étude multidisciplinaire permettra notamment d'identifier les liens possibles entre les différents processus qui pourront expliquer certaines tendances observées antérieurement sur le bassin de retenue Django Reinhardt.

# Références bibliographiques

# Références bibliographiques

Adams B.J., Papa F. (2000). *Urban stormwater management planning with analytical probabilistic models*. John Wiley & Sons, 358 p.

Ahyerre M., Henry F.O., Gogien F., Chabanel M., Zug M., Renaudet D. (2005). Test of the efficiency of three storm water quality models with a rich set of data. *Water Sciences and Technology*. 51 (2).p 171-177.

Aires N., Chebbo G., Tabuchi J.-P., Battaglia P. (2003). Dépollution des effluents urbains de temps de pluie en bassins de stockage-décantation. *Techniques Sciences et Méthodes*, 12, 70-86.

Aryal R. K., Furumai H., Nakajima F. et Boller M. (2005). Dynamic behavior of fractional suspended solids and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in highway runoff. *Water Research* 39(20): 5126-5134.

Ayrault S., Bonté P., Roy-Barman M., Le Cloarec M.F., Lefèvre I., Priadi C., Carbonaro-Lestel L., Mouchel J.M., Eurin J., Tamtam F., Dinh T., Lorgeoux C., Jung S., Tassin B., Moilleron R., Le Bot B. et Göpel C. (2009). *Archives sédimentaires, empreinte chimique historique du développement du bassin*. Rapport d'activités PIREN-Seine. 19 p.

Azimi S., Rocher V., Garnaud S., Varrault G., Thevenot D.R. (2005). Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere*. 61(5):645–51.

Bachoc A., Chebbo G. (1992). Caractérisation des solides en suspension dans les rejets pluviaux urbains. Actes des 3<sup>èmes</sup> journées du DEA, *Sciences et Techniques de l'Environnement*, Paris.

Badin A-L. (2009). Répartition et influence de la matière organique et des microorganismes sur l'agrégation et le relargage de polluants dans des sédiments issus de l'infiltration d'eaux pluviales urbaines. Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, 214 p.

Badin A-L., Méderel G., Béchet B., Borschneck D., Delolme C. (2009). Study of aggregation of the surface layer of technosol from stormwater infiltration basins using grain size distribution with laser diffractometry. *Geoderma*. 153, 163-171.

Barbosa A.E., Fernandes J.N., David L.M. (2012). Key issues for sustainable urban stormwater management. *Water Research*. 46, 6787-6798.

Bardin J.-P. (1999). Contribution à une meilleure connaissance du fonctionnement qualitatif des bassins de retenue soumis en permanence à un débit traversier avec la prise en compte des incertitudes. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 443 p.

Barraud S., Perrodin Y., Gonzalez-Merchan C., Sébastian C., Bazin C., Becouze-Lareure C. (2012). *Efficacité des bassins de retenue-décantation des eaux pluviales en matière d'abattement des flux de substances prioritaires et d'écotoxicité des rejets (projet BR-TOX)*. Rapport Final. Action n°25 du programme 2010 au titre de l'accord cadre Agence de l'eau ZABR. 66 p.

Barraud S., Bacot L. (2013). *Rapport d'activité scientifique OTHU 2009-2012*. OTHU. 158 p. Disponible sur <a href="http://www.graie.org/othu/pdfothu/RappACTscOTHU-2009-2012-OTHUVf.pdf">http://www.graie.org/othu/pdfothu/RappACTscOTHU-2009-2012-OTHUVf.pdf</a>.

Barrek S., Cren-olivé C., Wiest L., Baudot R., Arnaudghilem C., Grenier-Loustalot M-F. (2008). Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC – MS and LC-FLD-MS / MS in surface waters. *Talanta*. 79:712–722.

Baun A., Nyholm N., Ole Kusk K. (2009). *Environmental Risk assessment of chemicals*. Course 12904 Xenobiotics in the Urban Water Cycle. Department of Environmental Engineering technical University of Denmark, Danemark. 55 p.

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. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 298 p.

Becouze C., Wiest L., Baudot R., Bertrand-Krajewski J.-L., Cren-Olive C. (2011): Optimisation of pressurised liquid extraction for the ultra-trace quantification of 20 priority substances from the European Water Framework Directive in atmospheric particles by GC-MS and LC-FLD-MS/MS. *Analytica Chimica Acta*. 693, 47-53.

Bedell J-P., Neto M., Delolme C., Ghidini M., Winiarski T., Perrodin Y. (2004). Study of physical-chemical and microbiological parameters of a soil in restored stormwater infiltration basin in the Lyon area. In proceedings of the 5<sup>th</sup> international conference on sustainable techniques and strategies in urban water management (NOVATECH). Lyon., France. Vol. 2, 1469-1476.

Benard (2009). Impacts sur les milieux aquatiques des sédiments de dragage gérés à terre : Problématique, contexte réglementaire, modélisation du transfert de contaminants organiques. Rapport de convention ONEMA-INERIS. 64 p. Disponible sur http://www.ineris.fr/centredoc/r-08-16457a-action24et25-vf-couv.pdf (consulté le 24.01.13).

Benoist A. P. et Lijklema L. (1990). Distributions of sedimentation rates of suspended solids and heavy metals in combined sewer overflows. *Water Science and Technology*. 22(10/11): 61-68.

Bergue J-M., Ruperd Y. (coordonnateurs) (1994). *Guide technique des bassins de retenue d'eaux pluviales*. Technique et Documentation- Lavoisier, 1994, Paris (France).

Berrouard É. (2010). *Caractérisation de la décantabilité des eaux pluviales*. Master thesis, Université Laval, Québec, QC, Canada.106 p.

Bertrand-Krajewski J.-L.and Bardin J.-P. (2002). Evaluation of uncertainties in urban hydrology: application to volumes and pollutants loads in a storage and settling tank. *Water Science and Technology*. Vol 45 n°4-5: 437-444.

Bertrand-Krajewski J.-L., Barraud S., Bardin J.-P. (2002). Uncertainties, performance indicators and decision aid applied to stormwater facilities. *Urban Water*. 4(2):163–179.

Bertrand-Krajewski J.-L et Chebbo G. (2003). Méthode de dimensionnement et ordre de grandeur des ouvrages de traitements des rejets urbains par temps de pluie. *Techniques Sciences et méthodes*. 12, 21-37.

Bertrand-Krajewski J.-L., Winkler S., Saracevic E., Torres A., Schaar H. (2007). Comparison of and uncertainties in raw sewage COD measurements by laboratory techniques and field UV-visible spectrometry. *Water Science and Technology*. 56(11), 17-25.

Bester K., Scholes L., Wahlberg C., McArdell C.S. (2008). Sources and mass flows of xenobiotics in urban water cycles – an overview on current knowledge and Data Gaps. *Water Air Soil Pollution*. 8:407-423.

Birch H. (2012). *Monitoring of priority pollutants in dynamic stormwater discharges from urban areas*. Ph-D thesis. Technical University of Danemark (DTU), Danemark. 80 p.

Bisson M., Ghillbaert F., Guillard D., La Rocca B., Schnuriger B., Strub M.P. (2011). *Aldrine – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS. France. 93 p.

Björklund K., Palm A., Strömvall A., Malmqvist P. (2009). Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors. *Science of the Total Environment*. 407(16): 4665–4672.

Blanchoud H., Farrugia F., Mouchel J.M. (2004). Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere*. 55(6):905–13.

Bliefert C. et Perraud R. (2009). *Synthèse de l'ouvrage Chimie de l'environnement Air, eau, sols, déchets.* 2<sup>ème</sup> édition française. De Boeck. 478 p.

Boyd G. R., Palmeri J. M., Zhang S. et Grimm D. A. (2004) Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. *Science of The Total Environment*, 333 (1-3), 137-148 pp.

Bressy A. (2010). Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales. Thèse de doctorat. Université Paris-Est (France). 332 p.

Bressy A., Gromaire M.C., Lorgeoux C. and Chebbo G. (2011). Alkylphenols in atmospheric depositions and urban runoff. *Water Science and Technology*. 63(4), 671-679.

Brignon J-M., Gouzy A. (2007). *Diuron – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS. France. 35 p.

Brombach H., Weiss G., Fuchs S. (2005). A new database on urban runoff pollution: comparison of separate and combined sewer systems. *Water science and technology*. 51(2):119–28.

Brown J.N., Peake B.M. (2006). Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*. 359:145-155.

Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Picrard C., Garrigues P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine chemistry*. 58 (1-2):85–97.

Calabrò P.S., Viviani G. (2006). Simulation of the operation of detention tanks. Water research. 40(1):83–90.

Chebbo G. (1992). *Solides des rejets pluviaux urbains – Caractérisation et traitabilité*. Thèse de doctorat. Ecole nationale des Ponts et Chaussées Paris (France). 410 p.

Chebbo G., Ashley R. et Gromaire M.-C. (2003a). The nature and pollutant role of solids at the water sediment interface in combined sewer networks. *Water Science and Technology*, 47 (4), 1-10.

Chebbo G., Bertrand-Krajewski J.-L., Gromaire M.-C., Aires N. (2003b). Répartition des polluants des eaux urbaines par classes de vitesses de chute. Partie A : description des protocoles de mesure. *Techniques Sciences et Méthodes*. 12, 50-58.

Chiffoleau J.F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., Gonzalez J.L., Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C. et Petit F. (2001). La contamination métallique. *Fascicule n°8 du programme scientifique Seine-Aval*. Edition IFREMER. Plouzané (France). 39 p.

Chocat, B. (coordonnateur) (1997). *Encyclopédie hydrologie urbaine et assainissement*. Paris (France) : technique et documentation, 1136 p.

Chocat B., Bertrand-Krajewski J-L., Barraud S. (2007). Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. *Techniques de l'ingénieur*, Paris (France). 2007, vol. W2, n W6800. 17 p.

Choubert J-M., Martin-Ruel S. et Coquery M. (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées : les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. Techniques Sciences et Méthodes.4 :88-101.

Choubert J-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. (2011). Evaluer les rendements des stations d'épuration (Efficiency assessment in wastewater treatment plants). *Techniques Sciences et Méthodes*. 1-2,44-62.

Circ 2007/23 (2007). Circulaire du 7 mai 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) des 41 substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. Ministère de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables. 13 p.

CITEPA (2011). Emissions dans l'air en France – Substances relatives à l'accroissement de l'effet de serre. Rapport technique. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.

Cladière M. (2012). Sources, transfert et devenir des alkylphénols et du Bisphénol A dans le bassin amont de la Seine. Cas de l'Île de France. Thèse de doctorat. Université Paris-Est, France. 254 p.

Cladière M., Gasperi J., Lorgeoux C., Bonhomme C., Rocher V., Tassin B. (2013). Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris. *Environmental Science and Pollution Research*. 20, 2973-2983.

Clozel B., Ruban V., Durand C., Conil P. (2006). Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*. 21(10):1781–1798.

Colandini V., Legret M., Brosseaud Y. et Balades J.-D. (1995). Metallic pollution in clogging materials of urban porous pavements. *Water Science and Technology* 32(1): 57-62.

Colandini V. (1997). Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qualité des eux et devenir des métaux lourds. Thèse de doctorat. Pau : Université de Pau et des Pays de l'Adour.255p.

Coquery M. (2009). Le contrôle et la réduction des substances chimiques vers les milieux aquatiques - Panorama des programmes en cours, en France et en Europe. *Techniques Sciences et Méthodes*. n°4. p 18-32.

Corsi R., Greb S-R., Bannerlan R-T., Pitt R-E. (1999). Evaluation of the multi-chambered treatment train, a retrofit water-quality management device. U.S. Geological Survey Open-File Report 99–270, 24 p.

Cousins I. T., Staples C. A., Klecka G. M. et Mackay D. (2002). *A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. Human and Ecological Risk Assessment*.8 (5), 1107-1135.

Crain D.A., Eriksen M., Iguchi T., Jobling S., Laufer H., Leblanc G.A., Guillette L.J. (2007). An ecological assessment of bisphenol-A: evidence from comparative biology. *Reproductive toxicology*. 24(2):225–39.

Datry T., Malard F., Vitry L., Hervant F. and Gibert J. (2003). Solute dynamics in the bed sediments of a stormwater infiltration basin. *Journal of Hydrology*, 273, 217-233.

Davis A. P., Shokouhian M., Ni S. (2001). Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*. 44(5):997–1009.

Dechesne M. (2002). Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eau de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances techniques et environnementales sur le long terme. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 278 p.

Delattre C., Bertrand-Krajewski J.-L. (1996). *Caractérisation et traitabilité des sous-produits solides de l'assainissement*. Rapport CETE, GARIH, Bordeaux. 130 p.

Dembélé A. (2010). *MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie : mesure et modélisation des flux évènementiels.* Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France.258 p.

Devillers J., Farret R., Girardin P., Rivière J.-L. et Soulas G. (2005). *Indicateurs pour évaluer les risques liés à l'utilisation des pesticides.* Tech & Doc editions, Lavoisier, Paris, 278 p.

Dir 2000/60/CE. Directive of the European Parliament and of the Council n°2000/60/EC establishing a framework for the community action in the field of water policy. JO-EU L 327: 1-72.

Dir 2008/105/CE. Directive du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008, établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. JO-EU L 348: 84-97.

Dir 2009/128/CE. Directive of the European Parliament and of the Council establishing framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides. JO-EU L 309: 71-86.

Dir 76/464/CE. Pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. JO-EU L 129: 23-29.

Dir 98/8/CE. Directive du Parlement Européen et du Conseil, concernant la mise sur le marché des produits biocides. JO-EU L 123 : 1-63.

Dir 2013/39/CE. Directive du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. JO-EU L 226:1-17.

Dorval F. (2011). Mise au point de techniques de traitement de données en continu pour l'identification des composantes de débit à l'exutoire des bassins versants urbains : Etude de cas des bassins versants Django Reinhardt et Ecully. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 252 p.

Dubus I.G., Hollis J.M., Brown C.D. (2000). Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental pollution*. 110(2):331–44.

Durand C. (2003). *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origines et devenir des métaux traces et des polluants organiques*. Thèse de doctorat. Université de Poitiers, France.268 p.

Durin B. (2006). *Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques*. Thèse de doctorat, Université de Nantes. 394 p.

Edder P., Ortelli D., Klein A., Ramseier S. (2008). *Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et sédiments du Léman. Campagne 2007*. Rapport de la Commission Internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution, Campagne 2007. 57-84.

Ellis J.B. and Revitt D.M. (1982) Incidence of heavy metals in street surface sediments: solubility and grain size studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, 17: 87-100.

Ellis B., Harrop O., Revitt M. (1986). Hydrological control of pollutant removal from highway surface. *Water Research*, 20 (5), 589-595.

Ellis B., Chocat B., Fujita S., Rauch W., Marsalek J. (2004). *Urban drainage a multilingual glossary*. IWA publishing. 512 p.

Ellis B., Marsalek J. and Chocat B. (2005). Article 97: Urban water quality. *Encyclopedia of hydrological science*. Edited by M G Anderson, John Wiley & sons. 10 p.

El-Mufleh A. (2011). Répartition des micropolluants métalliques et organiques au sein de la matrice solide des sédiments issus de l'assainissement des eaux pluviales urbaines. Comparaisons et critiques de méthodes de fractionnement. Thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes, France. 260 p.

El-Mufleh A., Béchet B., Ruban V., Legret M., Clozel B., Barraud S., Gonzalez-Merchan C., Bedell J-P., Delolme C. (2013). Physical and chemical characterizations of contaminated sediments from two urban stormwater infiltration basins – A synthesis of two decades of works and recommendations for sediment management in the framework of the French observatory for urban hydrology (SOERE URBIS). *Environmental Science and Pollution Research (soumis)*.

Eriksson E., Baun A., Mikkelsen P.S., Ledin A. (2007a). Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. *Desalination*. 215(1-3):187-197.

Eriksson E., Baun A., Scholes L., Ledin A., Ahlman S. Revitt M., Noutsopoulos C., Mikkelsen P.S. (2007b). Selected stormwater priority pollutants – a European perspective. *Science of the Total Environment*. 383:41-51.

Ewater (2011). MUSIC by Ewater. User manual.271 p.

Fair G.M. and Geyer J.C. (1954). Water supply and wastewater disposal. Wiley, New York.721 p.

Färm C. (2002). Evaluation of the accumulation of sediment and heavy metals in a stormwater detention pond. *Water Science and Technology*. 45 (7), 105-112.

Ferrara R-A., Hildick-Smith A. (1982). A modeling approach for stormwater quantity and quality control via detention basins. *Water Resources Bulletin*, 18(6), 975-981.

Ferro Y. (2013). Évaluation de l'impact des rejets urbains de temps de pluie sur le compartiment algal des écosystèmes aquatiques. Mise au point d'outils pour la surveillance des milieux récepteurs. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France.

FOREGS (2005). Joint Research Centre European. *Soil Portal - Soil data and information system*. Disponible sur <a href="http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/foregshmc/">http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/foregshmc/</a> (consulté le 04.04.13).

Fuchs S., Brombach H., Weib G. (2004). New database on urban runoff pollution. Proceedings of 5<sup>th</sup> International conference on Sustainable Techniques and Strategies in Urban Water Management (NOVATECH). Lyon, France. 145-152.

Gasperi J., Moilleron R., Chebbo G. (2005). Variabilité spatiale de la pollution en HAP transitant dans le réseau d'assainissement parisien lors d'événements pluvieux. *La Houille Blanche*. 5, 35-40.

Gasperi J. (2006). *Introduction et transfert des hydrocarbures à différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement parisien*. Thèse de doctorat. Ecole national des Ponts et Chaussées (France). 272 p.

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). *The Science of the total environment*. 407(8): 2900–8.

Gasperi J, Sebastian C, Ruban V, Delamain M, Percot S, Wiest L, Mirande C, Caupos E, Demare D, Diallo Kessoo M, Saad M, Schwartz JJ, Dubois P, Fratta C, Wolff H, Moilleron R, Chebbo G, Cren C, Millet M, Barraud S, Gromaire MC. (2014). Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations and atmospheric contribution for a wide range of contaminants on three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research (sous presse)*.

Gautier A. (1998). *Contribution à la connaissance du fonctionnement d'ouvrages d'infiltration d'eau de ruissellement pluvial urbain.* Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 248 p.

German J. and Svensson G. (2002). Metal content and particle size distribution of street sediments and street sweeping waste. *Water Science and Technology*. 46(6–7):191 –8.

German J. (2003). *Reducing stormwater pollution – performance of retention ponds and street sweeping*. pH-D thesis. Departement of Water Environment Transport, Chalmers University of Technology, Sweden.

Gilbert-Pawlik S. (2011). Devenir des polybromodiphénylethers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 289 p.

Gilbert S., Gasperi J., Rocher V., Lorgeoux C., Chebbo G. (2012). Removal of alkylphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods. *Water Science and Technology*. 65, 1591-1598.

Gonzalez A., Moilleron R., Chebbo G., Thévenot D. (2000). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre. *Polycyclic Aromatic Compound Journal*. 20, 1-19.

Gonzalez-Merchan C. (2012). *Amélioration des connaissances sur le colmatage des systèmes d'infiltration d'eaux pluviales.* Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 298 p.

Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Sébastian C., Bazin C., Winiarski T., Barraud S. (2013a). Ecotoxicological characterization of sediments from stormwater retention basins. *Water Science and Technology* (DOI:10.2166/wst.2014.006).

Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Barraud S., Sébastian C., Becouze-Lareure C., Bazin C., Lipeme-Kouyi G. (2013b). Spatial variability of ecotoxical sediments in a large stormwater detention basin. *Environmental Science and Pollution Research* (DOI: 10.1007/s11356-013-2325-2).

Graaf E.R.T., Baars E.J., Kluck J. (2008). Settling curves of pollutants in storm water. Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference of Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK. 8p.

Greaud-Hoveman L., Barre H., Houeix N., Lepot B., Lehnhoff C., Schneider M., Aguerre-Charol O. and Morin A. (2008). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classees et autres installations. Rapport d'etude d'INERIS: 611 p.

Gromaire M. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : Caractéristiques et origines. Thèse de doctorat. École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France. 507 p.

Gromaire-Mertz M.C., Garnaud S., Gonzalez A., Chebbo G. (1999): Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology* vol 39, n°2, 1-8.

Gromaire M-C., Chebbo G. (2003). *Mesure de la vitesse de chute des particules en suspension dans les effluents urbains, protocole VICAS, manuel de l'utilisateur.* CEREVE. 70 p.

Guo J. (1997). Sediment and heavy metal accumulation in dry stormwater detention basin. *Journal of Water Resource Planning Management Division*. 123 (5), 295-301.

Gy P. (1996). L'échantillonnage des lots de matière en vue de leur analyse. Sciences de l'ingénieur. Editions Masson, France. 148 p.

Hares R., Ward N. (1999). Comparison of the heavy metal content of motorway stormwater following discharge into wet biofiltration and dry detention ponds along the London Orbital (M25) motorway. *The Science of the total environment*. 235(1-3): 169-78.

Harmel R.D., Cooper R.J., Slade R.M., Haney R.L., Arnold J.G. (2006). Cumulative uncertainty in measured streamflow and water quality date for small watersheds. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE)*. 49(3), 689–701.

Hazebrouck B., Hulot C., Bureau J. (2006). Retour d'expérience sur la gestion des sites pollués en France. VDSS, VCI-sols, outils génériques pour l'évaluation des sites pollués : évaluation et perspectives. Rapport INERIS DRC-06-75999-DESP/R11. 76 p.

Hedges P.D., Becker F. A. and Smisson R. (1998). The application of settling velocity as a parameter for characterising wastewater solids. *Water Science and Technology*, 37 (1): 45-52.

Herbreteau B (2008). Détection et devenir du diuron au sein des ouvrages d'infiltration. Développement de méthodologie d'extraction et d'analyse en ligne du glyphosate. Délivrable DA1-2, Projet Ecopluies, Programme PRECODD, 12 p.

Herngren L., Goonetilleke A., Ayoko G. A. (2005). Understanding heavy metal and suspended solids relationships in urban stormwater using simulated rainfall. *Journal of environmental management*. 76(2):149-158.

Hoa E. (2006). *Heavy metal contamination in stormwater sediments*. Master Thesis. Environment & Resources Institute, Technical University of Danemark. 115 p.

Hoffman E.J., Mills G.L., Latimer J.S. and Quinn J.C. (1984). Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environmental Science and Technology*, 18 (8):580-587.

Hossain A., Alam M., Yong D., Dutta P. (2005). Efficiency and flow regime of a highway stormwater detention pond in Washington, USA. *Water, Air, and Soil Pollution*. 164: 79–89.

IAU (2010). Produits phytosanitaires risques pour l'environnement et la santé. Connaissances des usages en zone non agricole. Rapport. Institut d'Aménagement et d'Urbanisme et Observatoire Régional de Santé île-de-France. 61 p.

INERIS (2004) Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques. Rapport d'étude n° INERIS DRC/MECO – 2004 – 48088. 108 p.

INERIS (2006). *Normes de qualité environnementale : Le diflufénicanil. Fiche DRC-11-112070-04504B.* Disponible *sur* www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2990.

INSA et SPACE (1996). Impact de l'infiltration des eaux pluviales sur les nappes. Contrôle de l'efficacité du bassin d'infiltration d'eau pluviale du Charbonnier. Rapport final. 181 p.

Isdiyana (1993). Simulation lagrangienne du transport de particules solides en suspension dans la couche limite inférieure. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon- Cemagref Lyon.

ISO (2008a). ISO/IEC Guide 98-3:2008(E) Uncertainty of Measurement Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995). ISO, Geneva (Switzerland). 130 p.

ISO (2008b). ISO/IEC Guide 98-3/Suppl.1: 2008(E) Uncertainty of Measurement Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995) Supplement 1: Propagation of distributions using a Monte Carlo method. ISO, Geneva (Switzerland). 98 p.

Jacopin C. (1999). *Contribution à la gestion des rejets urbains de temps de pluie par les bassins de retenue.* Thèse de doctorat. Université Montpellier II, France. 385 p.

Jacopin C.; Bertrand-Krajewski J-L., Desbordes M. (1999). Characterisation and settling of solids in an open, grassed, stormwater sewer network detention basin. *Water Science of Technology*. 39-2, p 135-144.

Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J. A., Matthiessen, P. et Sumpter, J. P. (1996) *Inhibition of testicular growth in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (2), 194-202.

Jung S. (2009). Impacts des rejets urbains sur les milieux aquatiques. Analyse historique de la contamination urbaine dans les sédiments du lac du Bourget (Savoir, France) et du bassin de Pampulha (Belo Horizonte, Brésil). Thèse de doctorat. Université Paris-Est. Paris, France. 276 p.

Juste C., Chassiun P. Gomez A., Linères M. Mocquot B., Feix I et Wiart J. (1995). *Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines*. Convention ADEME-INRA, Editions ADEME. 209p.

Kadlec R. et Knight R. (1996). Treatment wetlands, CRC PRess, Lewis Publishers, 892 p.

Kadlec R.H. (2000). The inadequancy of first-order treatment wetland models. *Ecological Engineering*. 15, 105-119.

Kafi-Benyahia M. (2006). *Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire*. Thèse de doctorat. École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France. 482 p.

Kim J-Y., Sansalone J.J.(2008). Event-based size distributions of particulate matter transported during urban rainfall-runoff events. *Water research*. 42(10-11):2756-68.

Koh, Y. K. K., Chiu, T. Y., Boobis, A. R., Cartmell, E., Pollard, S. J. T., Scrimshaw, M. D. et Lester, J. N. (2008) A sensitive and robust method for the determination of alkylphenol polyethoxylates and their carboxylic acids and their transformation in a trickling filter wastewater treatment plant. *Chemosphere*, 73 (4), 551-556.

Krein A. et Schorer M. (2000). Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research* 34(16): 4110-4115.

La Guardia M.J., Hale R.C. and Harvey E. (2006). Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used Penta-, Octa- and Deca-PBDE technical flame-retardant mixture. *Environmental Science and Technology*. 40(20), 6247-6254.

Lamprea K. (2009). Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. Thèse de doctorat. Nantes (France). Ecole Centrale de Nantes. 264 p.

Lamprea K. and Ruban V. (2011) Pollutant concentrations and fluxes in both stormwater and wastewater at the outlet of two urban watersheds in Nantes (France). *Urban Water Journal*, 8(4), 219-231.

Lampréa-Bretaudeau K. and Gromaire M.-C. (2012). Rapport d'avancement sur les processus d'émissions par lessivage. Délivrable. INOGEV Projet ANR 09-Vill0001-01. 60 p.

Lee P.K. (1996). Contribution à l'étude de la contamination de l'hydrosphère (eau, MES) par les métaux lourds (Pb, Zn, Cd) en domaine autoroutier. Etude d'un site pilote (Les Ardillères, A-71); comparaisons avec d'autres systèmes d'épuration et études expérimentales. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France.

Lee P.K., Touray J.C., Baillif P., Ildefonse J.P. (1997). Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *The Science of the Total Environment* 201, 1-15.

Lee E. R., Mostaghimi S. and Wynn T. M. (2002). A model to enhance wetland design and optimize nonpoint source pollution control. *Journal of the American Water Resources Association*. 38(1), 17–32.

Lepot M. (2012). *Mesurage en continu des flux polluants en MES et DCO en réseau d'assainissement*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 257 p.

Lin H. (2003). *Granulometry, chemistry and physical interactions of non-colloidal particulate matter transported by urban stormwater*. Ph-D thesis, Louisiana State University, États-Unis, 266p.

Loyo-Rosales, J. E., Rice, C. P. et Torrents, A. (2007). Fate of octyl- and nonylphenol ethoxylates and some carboxylated derivatives in three American wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*, 41 (19), 6815-6821.

Lucas-Aiguier E.et Chebbo G. (1995). Synthèse bibliographique sur la modélisation de la décantation dans le domaine du traitement des rejets urbains (temps sec et temps de pluie). CERGRENE, Paris. 124 p.

Lucky F., Fowler B., Litten S. (2001). Establishing baseline levels of polybrominated diphenyl ethers in Lake Ontario surface waters. *Presented at the 2<sup>nd</sup> Workshop on Brominated Flame Retardants*. Stockholm, Sweden: The Swedish Chemical Society. p. 337–340.

Mackay, D. (1978). Finding Fugacity Feasible. Environmental Science and Technology. 13, 1218-1223.

Mariani G., Canuti E., Castro-Jiménez J., Chritoph E.H., Eisenreich S.J., Hanke G., Skejo H., Umlauf G. (2008). Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments. *Chemosphere*. 73(1 Suppl): 114–121.

Marsalek J., Watt W-E., Henry D. (1992). Retroffiting stormwater ponds for water quality control. *Water Polutionl Research. Journal of Canada*. 27(2), 403-422.

Marsalek J. (1995) Stormwater ponds sediment: characteristics removal and disposal. *In proceedings of the Stormwater Management Monitoring and Maintenance Seminar*, Toronto, May 9.

Marsalek J. and Marsalek P.M. (1997). Characteristics of sediments from a stormwater management pond. *Water Science and technology*. 36(8-9), 117-122.

Marsalek J., Watt W.E., Anderson B.C., Jaskot C. (1997). Physical and chemical characteristics of sediments from a stormwater management pond. *Water Quality Research Journal Canada*, 32 (1), 89-100.

Marsalek J., Krishnappan B-G., Watt W-E, Anderson B-C (1998).size distribution of suspended sediments in an On-Stream Stormwater Management Pond. In *proceedings of 3<sup>rd</sup> International conference on innovative technologies in urban storm drainage (NOVATECH)*.Lyon, France. p 543-550.

Martinelli I. (1999). *Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans un sol urbain : vers une approche globale et pluridisciplinaire*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 196 p.

Métadier M. (2011) *Traitement et analyse de séries chronologiques continues de turbidité pour la formulation et le test de modèles des rejets urbains par temps de pluie*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 409 p.

Métadier M. and Bertrand-Krajewski J.-L. (2012). The use of long-term on line turbidity measurements for the calculation of urban stormwater pollutant concentrations, loads, pollutographs and intra-event fluxes. *Water Research*. 12, 30. 21 p.

Michelbach S. et Wörhle C. (1993). Settleable solids in combined sewer system-measurement, quantity, characteristics. *Water Science and Technology*, 25(8): 181-188.

Micic´ V., Hofmann T. (2009). Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River. *Environmental pollution*. 157.2759-2768.

Morquecho R.E (2005). *Pollutant associations with particulates in stormwater*. Thèse de doctorat. University of Alabama.

Motelay-Massei A., Garban B., Tiphagne-larcher K., Chevreuil M., Ollivon D. (2006). Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. *Water research*. 40(10):1995–2006.

Mourad M. (2005). Modélisation de la qualité des rejets urbains par temps de pluie : sensibilité aux données expérimentales et adéquation aux besoins opérationnels. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 322 p.

Moy F. Crabtree R.W. (2003). *The Long Term Monitoring of Pollution from Highway Runoff*. R&D Technical Report, P2-038/TR1. Environment Agency, Bristol.148 p.

Murakami M., Nakajima F., Furumai H. (2004). Modelling of runoff behaviour of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from roads and roofs. *Water research*. 38(20):4475-83.

Musolff A., Leschik S., Möder M., Strauch G., Reinstorf F., Schirmer M. (2009). Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. *Environmental pollution*. 157(11):3069–77.

Nascimento N.O., Ellis B., Baptista M.B., Deutsch J.C. (1999). Using detention basins: operational experience and lessons. *Urban Water*, 1,113-124.

NCTCG. (1999). *Annual regional stormwater monitoring report for North Central Texas Council of Governments*. Report. 23 p. Available from http://www.txnpsbook.org.

Nightingale H. (1974). Lead, zinc and copper in soils of urban storm-runoff retention basins. *American Water Works Association Journal*. 67, 443-446.

Nikolaou K., Masclet P. et Mouvier G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *The Science of total environment*. 32:103-132.

NMHSPE (2000). *Circular on target values and intervention values for soil remediation. The Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment*. Available from the Internet http://www.vrom.nl/

Norme AFNOR (1991). Détermination de la masse volumique de particules solides des sols. Méthode du pycnomètre à eau. NF P94-054.

Norme AFNOR (1992) *Méthode physique. Mesure de la masse volumique apparente d'un échantillon de sol non remanié- Méthode du cylindre.* NF X31-501.

Norme AFNOR (1997). Analyse de l'eau. Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et le carbone organique dissous (COD). NF EN1484.

Norme AFNOR (2000). Caractérisation des boues. Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau. NF EN 12880.

Norme AFNOR (2000). Caractérisation des boues. Détermination de la perte de la matière sèche. NF EN 12879.

Norme AFNOR (2001). Qualité de l'eau. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO). NF T 90-101.

Norme AFNOR (2005). Essais des eaux. Détermination des matières en suspension, par filtration. NF T90-105.

Norme AFNOR (2005). Qualité de l'eau. Détermination des résidus à secs. NF T90-029.

Ort C and Gujer W. (2006). Sampling for representative micropollutants loads in sewer systems. *Water Science and Technology*. 54 (6-7), 169-176.

Peng, X. Z., Wang, Z. D., Mai, B. X., Chen, F. R., Chen, S. J., Tan, J. H., Yu, Y. Y., Tang, C. M., Li, K. C., Zhang, G. et Yang, C. (2007). Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores. *Science of The Total Environment*, 384 (1-3), 393-400.

Percot S. (2012). Contribution des retombées atmosphériques aux flux de polluants issus d'un petit bassin versant urbain – cas du Pin Sec à Nantes. Thèse de doctorat. Ecole centrale de Nantes, France. 248 p.

Perkins M., Effler S.W., Peng F., Pierson D., Smith D.G. et Agrawal Y.C. (2007). Particle characterization and settling velocities for a water supply reservoir during a turbidity event. *Journal of Environmental. Engineering*, 133 (8), 800-808

Persson J., Somes N.L.G., Wong T.H.F. (1999). Hydraulics efficiency of constructed wetlands and ponds. *Water Science and Technology*. 40(3):291-300.

Persson J.(2000). The hydraulic performance of ponds of various layouts. Urban Water. 2000. 2(3):243-250.

Petavy F. (2007). *Traitement et valorisation des sédiments de l'assainissement pluvial*. Thèse de doctorat. Ecole centrale de Nantes et Université de Nantes, France. 317 p.

Petavy F., Ruban V., Conil P. (2009). Treatment of stormwater sediments. Efficiency of an attrition scrubber, laboratory and pilot-scale studies. *Chemical Engineering Journal*, 145, 475-482.

Pettersson T.J.R., Svensson G. (1998). Particle removal in detention ponds modeled for a year of successive rain events. In *proceedings of 3<sup>rd</sup> International conference on innovative technologies in urban storm drainage (NOVATECH)*. Lyon, France.p 567-574.

Pettersson, (1999). *Hydraulic efficiency in pond design*. Thèse de doctorat. Department of Hydraulics, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.68 p.

Pisano W-C. (1996) Summary: Unitated States "sewer solids" settling characterization methods, results, uses and perspectives. *Water Science and Technology*, 33(9):109-115.

Pitt R. and Voorhees, J. (2002). SLAMM, the source loading and management model. In *Wet-Weather Flow in the Urban Watershed: Technology and Management* (Field R. and Sullivan D. Editions). CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. 32 p.

Pitt R. (2004). Summary of Available Stormwater Data Included in NSQD, version 1.1. 35 p.

Pitt R. (2011). *The National Stormwater Quality Database , version 3.1.* 9 p.

PPDB (2013). *Carbendazime. Pesticides properties Database*. Available from <a href="http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/Reports/116.htm">http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/fr/Reports/116.htm</a>.

Rahman F., Langford K.H., Scrimshaw M.D., Lester J.N.(2001). Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Science of the Total Environnement*. 275: 1-17.

Randall C.W. (1982). Stormwater Detention Ponds for Water Quality Control. In Stormwater Detention Facilities Planning, Design, Operation and Maintenance. *New York: American Society of Civil Engineers*.

Revitt D.M., Hamilton R.S., Warren R.S. (1990). The transport of heavy metals within a small catchment. *The Science of the Total Environment*. 93, p. 359-373.

Revitt D.M., Ellis J.B. and Llewellyn N.R. (2002) Seasonal removal of herbicides in urban runoff. *Urban Water*, 4: 13-19.

Rivet P. (1981). Guide de la séparation liquide-solide. Idexpo Eds, SFF, Paris.

Robert-Sainte P. (2009). *Impact des matériaux de toiture sur la contamination métallique des eaux pluviales urbaines*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Paris, France. 426 p.

Rodier J. (1996). *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer.* 8<sup>ème</sup> édition. Collection Technique et Ingénierie. Dunod. 1384 p.

Roger S., Montrejaud-Vignoles M., Andral M; C., Herremans L. et Fortune J.P (1998). Mineral, physical and chemical analysis of the solid matter carried by motorway runoff water. *Water Research*. 32, 1119-1125.

Rogers H.R. (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the Total Environment*. 185(1-3). P 3-26.

Rossi L. (1998). *Qualité des eaux de ruissellement urbaines*. PhD Thesis n°1789, EPFL, Lausanne, Switzerland. 416 p.

Rossi L. (2004). Modélisation des MES dans les rejets urbains en temps de pluie. GWA. vol.84, n)10.p 753-761.

Rossi L., Rumley L., Ort C., P. Minkkinen, Barry D. A., Chèvre N. (2011). Sampling helper a web-based tool to assess the reliability of sampling strategies in sewers and receiving waters. *Water Science and Technology*. 63(12):2975.

Rossman L. A. (2004). *Storm Water Management Model user's manual—version 5.0.* Report U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA.

Ruban V., Baladès J.D., Béchet B., Clozel B., Conil P., Delolme C., Durand C., Heyvang I., Viau J.Y. (2005). *Caractérisation et gestion des sédiments de l'assainissement pluvial*. LCPC, Etudes et recherches des laboratoires ponts et Chaussées. 152 p.

Ruban V., Arnaud G., J-Y; Viau, Conil P (2009). Traitement et valorisation des sédiments issus des bassins de gestion des eaux pluviales. *Techniques Science et méthodes* n°6. P 101-107.

Rudemo M. (1982). Empirical choice of histograms and Kernel density estimators. *Scandinavian Journal of Statistics*. 9,65-78.

Rule K.L., Comber S.D.W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C.K., Rautiu R. (2006). Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere*. 63(1):64–72.

Sabin L.D., Lim J.H, Stolzenbach K.D., Schiff KC. (2005). Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. *Water research*. 39(16):3929–37.

Saget A. (1994). Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, dimensions des ouvrages d'interception. Thèse de doctorat. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France. 227p.

Sanchez-Avila J., Bonet J., Velasco G., Lacorte S. (2009). Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of The Total Environment* 407, 4157-4167.

Sarkar B. (2002). Heavy metals in the environment. Sarkar Edition. 690 p.

Sartor J.D., Boyd G.B., Agardy F.J. (1974). Water pollution aspects of street surface contaminants. *Journal of Water Pollution Control Federation*. 46 (3). p 458-467.

Scholes L., Revitt D.M. and Ellis J.B. (2005a). *Determination of numerical values for the assessment of BMPs*. WP 5 / Task 5.4 / Deliverable N° 5.4. 41 p.

Scholes L., Revitt D.M. and Ellis J.B. (2005b). *The fate of stormwater priority polluants in BMPs*.WP 5 / Task 5.3 / Deliverable N° 5.3. 64 p.

Schummer C., Tuduri L., Briand O., Appenzeller B.-M., Millet M. (2012): Application of XAD-2 resin-based passive samplers and SPME-GC-MS/MS analysis for the monitoring of spatial and temporal variations of atmospheric pesticides in Luxembourg. *Environmental Pollution*. 170, 88-94.

Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., Gunter U. Wehrli B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*. 313 (5790). p 1072-1077.

Sébastian C., Moilleron R., Ruban V., Barraud S., Lorgeoux C., Saad M., Cren C., Wiest L., Percot S., Demare D., Gromaire M.-C., Gasperi J., Millet M., Maro D., Chebbo G. (2011). INOGEV project – an original French approach in micropollutant characterization assessment in urban wet weather effluents and atmospheric deposits. *In proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Urban Drainage*, Porto Alegre/Brazil. 8 p.

Sébastian C., Barraud S., Ribun S., Zoropogui A., Blaha D., Becouze-Lareure C., Lipeme Kouyi G., Cournoyer B. (2013a). Accumulated sediments in a detention basin: chemical and microbial hazards assessment linked to hydrological processes. *Environmental Science and Pollution Research* (DOI: 10.1007/s11356-013-2397-z).

Sébastian C., Barraud S., Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Visiedo R. (2013b). Stormwater retention basin efficiency regarding micropollutants loads and ecotoxicity. *Water Science and Technology* (DOI: 10.2166/wst.2013.807).

Silkeborg Municipality (2009). *Task E, 5th delivery: Final report (English) on the environmental and technical performance of the treatment unit processes*. TREASURE LIFE06 ENV/DK/000229 1/87. October 1, 2009. Can be downloaded at: <a href="http://www.life-treasure.dk/index.html">http://www.life-treasure.dk/index.html</a>.

Smith E. (2001). Pollutant concentrations of stormwater and captured sediment in flood control sumps draining an urban watershed. *Water Research*, 35, 3117-3126.

Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E. et Lester, J. N. (2008) *Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. Environment International.* 34 (7): 1033-1049.

SOCOPSE (2006): *An Inventory and Assessment of Options for Reducing Emissions: Nonylphenols*. Source Control of Priority Substances in Europe. Work package 3. D 3.1. 44 p.

SOCOPSE (2009). *An Inventory and Assessment of Options for Reducing Emissions: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)*. Source Control of Priority Substances in Europe. Work package 3. D 3.1. 49 p.

Stahre P. and Urbonas B. (1990). *Stormwater detention: For drainage; water quality and CSO management*. Prentice Hall Edition.

Stanley D-W. (1996) Pollutant removal by a stormwater dry detention pond. *Water Environment Research* 68(6), 1076-1083.

Stapleton H.M., Baker J.E. (2003). Comparing Polybrominated Diphenyl Ether and Polychlorinated Biphenyl Bioaccumulation in a Food Web in Grand Traverse Bay, Lake Michigan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 45(2):227–234.

STU. (1981). Contrôle du ruissellement des eaux pluviales en amont des réseaux (Stormwater runoff control upstream of the stormwater network). Paris: Service Technique de l'Urbanisme.

STU. (1982). La Maîtrise du des eaux pluviales : quelques solutions pour l'amélioration du cadre de vie (The management of urban stormwater: solutions for environmental improvement). Paris: Ministère de l'Urbanisme et du Logement, Direction de l'Urbanisme et des Paysages, Service Technique de l'Urbanisme.

Sun S. and Bertrand-Krajewski J.L. (2012). Input variable selection and calibration data selection from stormwater quality regression models. *In proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Urban Drainage Modelling, Belgrade, Serbia*.

Ter Schure A.F.H., Larsson P. (2002). Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skane, Lund). *Atmospheric Environment*. 36:4015–4022.

Thorpe A. and Harrison RM. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *The Science of the total environment*. 400(1-3):270–82.

Tissier C., Morvan C., Bocquené G., Grossel H., James A., Marchand M. (2005). *Les substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau (DCE). Fiches de synthèse.* IFREMER. 92 p. Disponible sur <a href="http://wwz.ifremer.fr/pollution/content/download/31783/436902/file/RAPPORT\_FICHES33\_SUBSTANCES.pdf">http://wwz.ifremer.fr/pollution/content/download/31783/436902/file/RAPPORT\_FICHES33\_SUBSTANCES.pdf</a>.

Torres A. et Bertrand-Krajewski J-L. (2008). Evaluation of uncertainties in settling velocities of particles in urban stormwater runoff. *Water Science and Technology*. 57(9), 1389-1396.

Torres A. (2008). *Décantation des eaux pluviales dans un ouvrage reel de grande taille: elements de réflexion pour le suivi et la modélisation*. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 374 p.

Urbonas B. (1994). Assessment of stormwater BMPs and their technology. *Water Science and Technology*. .29:347-353.

USDHHS (1995). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), US Department of Health and Human Services Atlanta, GA. Available from <a href="http://www.atsdr.cdc.gov/">http://www.atsdr.cdc.gov/</a>.

US-EPA (1983). *Results of the Nationwide Urban Runoff Program Executive summary*. Water Planning Division. Report. Environmental Protection Agency. 198 p.

US-EPA (1986). *Methodology of analysis of detention basins for control of urban runoff quality*. US Environmental protection Agency EPA/440/5-87/001. 51 p + annexes.

US-EPA (2002). *Urban stormwater BMP performance monitoring. A guidance manual for meeting the National stormwater BMP database requirements.* Report. Environmental Protection Agency. 248 p. Available from <a href="http://water.epa.gov/scitech/wastetech/guide/stormwater/#report">http://water.epa.gov/scitech/wastetech/guide/stormwater/#report</a>.

US-EPA (2007). *FAQ: Why does the International Stormwater BMP database Project omit percent removal as measure of BMP performance?* Environmental Protection Agency. 3 p. Available from http://www.bmpdatabase.org/Docs/FAQPercentRemoval.pdf.

US-EPA (2008). Overview of performance by BMP Category and Common Pollutant Type. International Stormwater Best management Practices (BMP) database (1999-2008). Geosyntec and WWE.

US-EPA (2009). *Urban stormwater BMP performance monitoring*. Report. Environmental Protection Agency. 355 p.

Valioulis I-A. et List E-J. (1984). Numercial simulation of a sedimentation absin. 1. Model development. Environmental *Scicence and Technology*.18(4):242-247.

Valiron F. et Tabuchi J.P. (1992). *La maîtrise de la pollution urbaine par temps de pluie. Etat de l'art*. Edition Tec & Doc – Lavoisier, Paris. 564p.

Vallet B. (2011). *Modélisation d'un bassin d'orage en vue de l'amélioration de la qualité des rivières par la gestion en temps réel*. Thèse de doctorat. Université de Laval, Québec. 376p.

Vezzaro L., Gevaert V., Benedetti L., De Keyser W., Verdonck F., Vanrolleghem P.A., Boisson P., Mikkelsen P.S.(2009). *Unit process models for fate of priority pollutants*. Projet SCORE-PP. Délivrable D7.2. 71 p.

Vezzaro L., Eriksson E, Ledin A, Mikkelsen P.S. (2010). Dynamic stormwater treatment unit model for micropollutants (STUMP) based on substance inherent properties. *Water science and technology*, 62(3):622-9.

Vezzaro L. (2011). Source-flux-fate modelling of priority pollutants in stormwater systems. Ph-D thesis. DTU Environment, departement of Environmental Engineering, Danemark. 122 p.

Vezzaro L., Eriksson E., Ledin A., Mikkelsen P.S. (2011). Modelling the fate of organic micropollutants in stormwater ponds. *Science of the Total Environment*. 409.2597-2606.

Weinstein J.E., Crawford K. D., Garner T.R., Flemming A.J. (2010). Screening-level ecological, and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater detention pond sediments of Coastal South Carolina, USA. *Journal of Hazardous Materials*. 178, 906-916.

Wigington P., Randall C., Grizzard T. (1983) Accumulation of selected trace metals in soils of urban runoff detention basins. *Water Resources Bulletin*. 19, 709-718.

Wong T.H.F., Fletcher T.D., Duncan H.P., Jenkins G.A. (2006). Modelling urban stormwater treatment – A unified approach. *Ecological Engineering*. 27, p 58-70.

Xu, Y., Luo, F., Pal, A., Gin, K. Y. H. and Reinhard, M. (2011) Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. *Chemosphere*. 83 (7). p 963-969.

Yan H. (2013). Experiments and 3D modelling of hydrodynamics, sediment transport, settling and resuspension under unsteady conditions in an urban stormwater detention basin. Thèse de doctorat. INSA de Lyon, France. 226 p.

Ying G.G., Williams B., Kookana R., (2002). Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *Environment International*. 28, 215-226.

Yousef Y., Hvitved-Jacobsen T., Harper H., Lin L. (1990). Heavy metal accumulation and transport through detention ponds receiving highway runoff. *The Science of the Total Environment* .93, 433-440.

Zanders J.M. (2005). Road sediment: characterization abd implications for the performance of vegetated strips for treating road run-off. *The Science of the Total Environment*. 339, 41-47.

Zgheib S. (2009). Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de doctorat. Paris (France) : Ecole National des Ponts et Chaussées. 349 p.

Zgheib S., Moilleron R., Saad M., Chebbo G. (2011). Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? *Water Research*. 45, 913-925.

Zgheib S., Moilleron R., and Chebbo G. (2012). Priority pollutants in urban stormwater: Part 1-Case of separate storm sewers. *Water Research* 46(20), 6683-6692.

Zoppou C. (2001). Review of urban storm water models. Environmental Modelling & Software. 16(3):195-231.

# **Annexes**

# **Annexes**

ANNEXE 1 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES, ETM ET ELEMENTS MAJEURS 291
ANNEXE 2 : PROGRAMMATION DES PRELEVEURS AUTOMATIQUES REFRIGERES295
ANNEXE 3 : PROTOCOLE INOGEV « CAMPAGNE DE PRELEVEMENT – ENVOI DES ECHANTILLONS »298
ANNEXE 4 : COMPARAISON ECHANTILLON MOYEN ET QUARTAGE303
ANNEXE 5 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL VICAS306
ANNEXE 6 : REALISATION DE BLANCS DE PRELEVEMENT308
ANNEXE 7 : CAMPAGNES DE MESURES311
ANNEXE 8 : ETUDE SUR L'ECOTOXICITE314
ANNEXE 9 : EXEMPLE D'HYDROGRAMME ENTREE/SORTIE316
ANNEXE 10 : CONCENTRATIONS MOYENNES EVENEMENTIELLES TOTALES, DISSOUTES ET PARTICULAIRES PAR POLLUANT ET CAMPAGNE
ANNEXE 11 : MASSES MOYENNES EVENEMENTIELLES PAR POLLUANT ET CAMPAGNE ET INCERTITUDES ELARGIES 331
ANNEXE 12 : EFFICACITES MASSIQUES EVENEMENTIELLES PARTICULAIRES DES ETM ET ELEMENTS MAJEURS (HORMIS CD, CU, NI, PB ET ZN)
ANNEXE 13 : CARACTERISATION DES DIFFERENTES COUCHES DE SEDIMENTS
ANNEXE 14: TENEURS EN MICROPOLLUANTS DANS LES SEDIMENTS ACCUMULES ET INCERTITUDES ELARGIES 342
ANNEXE 15 : RESULTATS DE L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)
ANNEXE 16 : COMBINAISONS DE VARIABLES EXPLICATIVES SELON LA METHODE LOOCV347
ANNEXE 17 : ECART RELATIF ENTRE LES <i>EME</i> , EXPERIMENTALES ET CALCULEES PAR LE MODELE EMPIRIQUE DE

Annexe 1 : Propriétés physico-chimiques des micropolluants organiques, ETM et élements majeurs

	n° CAS	M	Кос	Mobilité sols	logKow	Solub dans eau (T)	Kh	Volat.		n° CAS	М	Кос	Mobilité sols	logKow	Solub dans eau (T)	Kh	Volat.
		g.mol <sup>-1</sup>	L.kg <sup>-1</sup>			Mg.I <sup>-1</sup> (°C)	atm.m- ³.mol <sup>-1</sup>				g.mol <sup>-1</sup>	L.kg <sup>-1</sup>			Mg.l <sup>1</sup> (°C)	atm.m- ³.mol <sup>-1</sup>	
Nap	91-20-3	128.2	1250	-	3.37	31.7 (25)	5.26E- 04	+	D(a,h)A	53-70-3	278.4	1.4 x 10 <sup>6</sup>		6.75	2.49E-03 (25)	1.23E-07	
Ace	83-32-9	154.2	4578		4.32	3.4 (25)	1.84E- 04	+	Bper	191-24-2	276.3	2.4 x 10 <sup>7</sup>		6.63	2.60E-04 (25)	3.31E-07	-
Acy	208-96-8	152.2			4.07	16.1 (25)	1.14E- 04	+	IP	193-39-5	276.3	3.3 x 10 <sup>7</sup>		6.7	1.90E-04 (25)	3.48E-07	-
Flu	86-73-7	166.2	7707		4.17	1.8 (25)	9.62E- 05	+	Ala	15972- 60-8	269.8	112	++	3.52	240 (25)	8.3E-09	
Phe	85-01-8	178.2	21380		4.46	1.2 (25)	4.23E- 05	+	Atr	1912-24- 9	215.7	86	++	2.61	34.7 (26)	2.4E-09	
Α	120-12-7	178.2	2600- 8600	/	4.68	0.047 (25)	5.56E- 05	+	Sim	122-34-9	201.7	155	+	2.18	6.2 (22)	9.4E-10	
Flh	206-44-0	202.3	144 544		5.53	0.26 (25)	8.86E- 06	-	Chlor	2921-88- 2	350.7	15 500		4.96	1.12 (24)	2.9E-06	-
Pyr	129-00-0	202.3			4.88	0.135 (25)	1.19E- 05	+	Chlorf	470-90-6	359.6	479	+	3.81	124 (20)	2.9E-08	
ВаА	56-55-3	108.2			5.76	9.40E-03 (25)	1.20E- 05	+	Di	330-54-1	233.1	355	+	2.68	42 (25)	5.0E-10	
Chr	218-01-9	228.3			5.81	2.00E-03 (25)	5.23E- 06	-	Isop	34123- 59-6	206.3	-		2.87	65 (22)	1.1E-10	
BaP	50-32-8	252.3	5.5 x 10 <sup>6</sup>		6.13	1.62E-03 (25)	4.57E- 07	-	Tri	1582-09- 8	335.3	47 000		5.34	0.184 (25)	1.0E-04	+
BbF	205-99-2	252.3	5.5 x 10 <sup>5</sup>		5.78	1.50E-03 (25)	6.57E- 07	-	Ena	959-98-8	404.0	-		3.83	0.51 (20)	7.1E-06	-

	n° CAS	М	Кос	Mobilité sols	logKow	Solub dans eau (T)	Kh	Volat.		n° CAS	M	Кос	Mobilité sols	logKow	Solub dans eau (T)	Kh	Volat.
		g.mol <sup>-1</sup>	L.kg <sup>-1</sup>			Mg.l <sup>-1</sup> (°C)	atm.m- <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>				g.mol <sup>-1</sup>	L.kg <sup>-1</sup>			Mg.l <sup>1</sup> (°C)	atm.m- <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	
BkF	207-08-9	252.3	6.5 x 10 <sup>6</sup>		6.11	8.00E-04 (25)	5.84E- 07	-	Enb	33213- 65-9	406.9	-		3.83	0.45 (20)	3.9E-07	-
Ald	309-00-2	364.9	48 500		6.5	0.017 (25)	4.4E-05	-	Fol	133-07-3	296.6	304	+	2.85	0.8 (25)	7.7E-08	
DDT	50-29-3	354.5	152 000		6.91	0.0055 (25)	8.3E-06	-	Mec	93-65-2	214.6	127	++	3.13	620 (20)	1.8E-08	
Die	60-57-1	380.9	14 125		5.4	0.195 (25)	1.0E-05	-	24D	94-74-6	200.6	109	++	3.25	630 (25)	1.3E-09	
End	72-20-8	380.9	11 420		5.2	0.25 (25)	6.4E-06	-	24M		200.6			-0.81	2.94E+05	5.4E-10	
lso	465-73-6	364.9	-		6.75	0.014 (25)	3.9E-04	+	Tri	55335- 06-3	256.5	-		2.53	440 (25)	9.7E-10	
Ahex	319-84-6	290.8	1888	-	3.8	2 (25)	1.2E-05	-	Car	10605- 21-7	191.2	200	+	1.52	29 (24)	2.1E-11	
Bhex	319-85-7	290.8			3.78	0.24 (25)	4.4E-07								-		
Ghex	58-89-9	290.8			3.72	7.3 (25)	5.1E-06	-	ltz	1003-07- 2	101.1						
Dhex	319-86-8	290.8			4.14	10 (20)	4.3E-07		Irg	28159- 98-0	253.4			2.8	faible		
DDD pp	72-54-8	320.0			6.02	0.09 (25)	6.6E-06	-	Ter	886-50-0	241.4	2000		3.74	25 (20)	1.2E-08	
DDE pp	72-55-9	318.0			6.51	0.04 (25)	4.2E-05	+	Ato	34256- 82-1	269.8	98.5-239	++/+	3.03	223 (25)	2.2E-08	
Meh	108-62-3	176.2	240	+	0.12	222 (20)	3.5E-05	+	Sme	87392- 12-9	283.8			2.9		2.2E-08	
Gly	1071-83- 6	169.1		•	-4.0	1.20E+04 (25)	4.1E-19		Pen	40487- 42-1	281.3	17 581		5.18	0.3 (20)	8.6E-07	
AM	83643- 88-3	186.2			-0.82		1.6E-06	-	Еро	106325- 08-0	329.8	-		3.44	6.63 (20)	4.0E-10	

	n° CAS	M	Кос	Mobilité sols	logKow	Solub dans eau (T)	Kh	Volat.		n° CAS	M	Кос	Mobilité sols	logKow	Solub dans eau (T)	Kh	Volat.
		g.mol <sup>-1</sup>	L.kg <sup>-1</sup>			Mg.l <sup>1</sup> (°C)	atm.m- <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>				g.mol <sup>-1</sup>	L.kg <sup>-1</sup>			Mg.l <sup>-1</sup> (°C)	atm.m-  3.mol <sup>-1</sup>	
GIA	40465- 66-5	186.1			-5.32	1.45E+06 (25)	1.2E-13		Teb	107534- 96-3	307.8	470-1251	+/-	3.7	36 (20)	1.5E-10	
Fen	67306- 00-7	273.5	-		2.6	530 (25)	8.7E-08		OctaBDE	32536- 52-0	801.9			6.29	0.0005 (25)		
Clo	1897-45- 6	265.9	850	-	3.05	0.6 (25)	2.0E-06	-	DecaBDE	1163-19- 5	959.2			6.27	<0.0001 (25)		
Met	67129- 08-2	277.8	54	++	2.13	430 (20)	5.7E-10		ВРА	80-05-7	228.3	715	-	3.32	120 (25)	1.00E-11	
Dif	83164- 33-4	394.3	1989	-	4.9	0.05 (25)	3.3E-07		NPEC1	25154- 52-3	94.1			5.99	6.35 (25)	1.00E-06	-
Del	52918- 63-5	505.2	4.6 x 10 <sup>5</sup> - 16.3 x 10 <sup>6</sup>		6.2	0.002 (25)	5.0E-06	-	4-OP	140-66-9	206.3	19 953		4.12	12.6 (25)	6.89E-06	-
B28	49690- 94-0	406.9			5.47- 5.58	3.34E-01 (25)			OP1EO		250.0			4.1	8 (20)		
B47	40088- 47-9	485.8			5.87- 6.16	9.47E-02 (25)			OP2EO		294.0			4	13.2 (20)		
B99					6.46- 6.97				4-NP	25154- 52-3	220.4	5360		5.76	7 (25)	3.40E-05	+
B100	189084- 64-8				6.46- 6.97				NP1EO		264.0	288	+	4.17	3.02 (20)		
B153	36483- 60-0	643.6			6.86- 7.92	1.67E-02 (25)			NP2EO		308	151	+	4.21	3.38 (20)		
B154	36483- 60-0	643.6			6.86- 7.92												
B183	68928- 80-3	722.5			8.63												
B205																	

	n° CAS	М	Кос	Mobilité sols	logKow	Solub dans eau (T)	Kh	Volat.	n° CAS	М	Кос	Mobilité sols	logKow	Solub dans eau (T)	Kh	Volat.
		g.mol <sup>-1</sup>	L.kg <sup>-1</sup>			Mg.I <sup>1</sup> (°C)	atm.m- <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>			g.mol <sup>-1</sup>	L.kg <sup>-1</sup>			Mg.l <sup>1</sup> (°C)	atm.m- <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	
B209	63936- 56-1	880.3			9.97											
PentaBDE	32534- 81-9	564.7			6.57	0.0133 (25)	3.54E- 06	-								

	n° CAS	М		n° CAS	М		n° CAS	М
		g.mol <sup>-1</sup>			g.mol <sup>-1</sup>			g.mol <sup>-1</sup>
As	7440-38-2	74.9	V	7440-62-2	50.9	Pt	7440-38-2	195.1
Cd	7440-43-9	112.4	Ва	7440-39-3	137.3	Со	7440-48-4	58.9
Cr	7440-47-3	52.0	Ti	7440-32-6	47.9	Мо	7439-98-7	95.9
Cu	7440-50-8	63.5	Al	7429-90-5	27.0	Sr	7440-24-6	87.6
Ni	7440-02-0	58.7	Fe	7439-89-6	55.8	K	7440-09-7	39.1
Pb	7439-92-1	207.2	Mn	7439-96-5	54.9	Mg	7439-95-4	24.3
Zn	7440-66-6	65.4	Са	7440-70-2	40.1	Р	7723-14-0	31
Na	7440-23-5	23.0						

Sources: ChemIDplus advanced; (Ineris 2004), Footprint, (Zgheib 2009), (Lampréa 2009), (Ying et al. 2002) et (Ter Schure et Larsson 2002).

### Annexe 2 : Programmation des préleveurs automatiques réfrigérés

# A. Préleveurs flacons verre (Bühler 4011)

### 1. Références préleveurs Verre

Entrée	Sortie
HACH LANGE GmbH	HACH LANGE GmbH
Type BL 4010.55.11711	Type BL 4011.55.11711
SN 121 60 04	SN 13183

2. Réglages généraux (déjà réglés)

Puissance pompe à 100% Conductivité mini = 300

Purge avant et après le prélèvement: 5.0 s

- 3. Programme
- Débrancher après chaque utilisation, afin d'éviter formation de glace sur les parois internes
- Descendre la canne de prélèvement dans le canal
- Réglage du niveau du bol doseur

On règle le volume du bol doseur avant de programmer.

Pour le réglage : on ajuste le niveau et on lance un « échantillon manuel » dans le menu

- sélectionner avec la flèche ↓ (ENT),
- sélectionner flacon 1 (ENT, ENT)
- pour régler le volume, tourner la rondelle orange vers la droite et descendre ou monter le tuyau. Puis resserrer vers la gauche.
- Pour ouvrir le bol doseur (uniquement pour nettoyage) : tourner la rondelle noire vers la gauche.

En déclenchement manuel avec fonctionnement différé : START WITH TIME (ou démarrage différé)

Réglage sur le temps

Programme:

Démarrage sur le temps (START with TIME (ou démarrage différé))

Fréquence d'échantillonnage : x minutes (un prélèvement toutes les x minutes)

Changement du flacon : dépend du nombre d'échantillons

24 x 1L

Répétition du programme : non

Dernier flacon limitation: non

Pour arrêter un programme en route : ESC

Attention: Les flacons ne font pas tout à fait 1 L, on peut faire 10 prélèvements de 85 mL max.

Attention : le bac contenant les flacons présente des numéros. Il ne faut pas se tromper lors de la constitution de l'échantillon moyen.

Exemple de programme au 10/12/2010 :

	Préleveur plastique (Sigma)	Préleveur verre (Hach Lange)
Ch2 et Ch3	90 ml (±10 ml) toutes les 6 minutes	Programme n°1 :  Bol doseur fixé à 90 ml  Fréquence d'échantillonnage : 6  minutes  Changement de flacon : 10 flacons

- 4. Nettoyage du préleveur
  Un nettoyage après chaque prélèvement est réalisé :
- Nettoyage du tuyau de prélèvement au jet d'eau (ou pissette)
- Nettoyage du bol doseur (eau + papier essuie-tout)
- Nettoyage du tube en silicone à la pissette
- Nettoyage de la plaque tournante et bac à l'eau

Réaliser au moins 3 rinçages successifs du matériel à l'eau du robinet

Attention : Lors des blancs, si l'eau est trop peu minéralisée, il risque d'y avoir des débordements car la détection de niveau se fait par rapport à la conductivité.

Vérifier que les flacons soient bien placés et prévoir les bouchons.

# B. Préleveurs flacons polyéthylène (Sigma 900)

### 1 Préparation

Avant la programmation : veillez à ce que le tuyau de prélèvement soit bien tendu entre l'appareil et le canal de collecte.

Le réglage du volume à prélever est réalisé lors de la programmation.

Le tuyau de prélèvement est changé régulièrement en fonction de son niveau d'encrassement.

### 2 Programmation par rapport au temps

New program

Programme reporté : oui (rentrer date et heure : attention date AM (matin) et PM (après-midi))

Arrêter programme : non

Mode temps : oui

Intervalle variable : non

Intervalle toutes les XX minutes Autres changements : oui Mode multiflacons : oui

Echantillons par flacon: 10 (yes)

Changer le volume ? oui

Volume d'échantillonnage : 90 ml

Calibrer le volume : oui Auto-calibration : non Calibrer sur le temps : oui

Start pump: yes

(on règle le volume) puis « stop pump » (touche # 7)

Nouvel essai : non Rinçage de tuyau : oui

Entrer place Place 001 : yes

Programmation terminée : prêt à partir

Appuyer longtemps sur le bouton : « clear entry » :

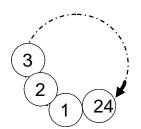
Programme niveau : non Sortie spéciale : non

Appuyer sur le bouton : « start programme ».

Programme lancé

Vérifier qu'il est écrit : programme en cours ok !

Pour annuler touche # 2 (change/halt)



**Annexes** 

Annexe 3 : Protocole INOGEV « campagne de prélèvement – envoi des échantillons »

**Objectifs** 

Mise en place d'un protocole harmonisé pour les campagnes de prélèvement INOGEV. Ce protocole prend en

compte:

• Le déclenchement des campagnes ;

• Le prélèvement et le conditionnement ;

L'envoi des échantillons ;

La réception des échantillons.

Laboratoires concernés

IFSTTAR: ONEVU, analyse des métaux traces

LEESU: OPUR, analyse des alkylphénols, PBDE et paramètres globaux

LGCIE: OTHU

LMSPC-Université de Strasbourg : analyse des pesticides

SCA: analyse des HAP

1. Déclenchement d'une campagne

- Quelques jours avant la date prévue pour une campagne, prévenir les correspondants des laboratoires

concernés par les analyses (cf. liste au §3.)..

- Confirmer la campagne le jour de l'envoi des échantillons.

- Compte tenu des délais d'acheminement, les échantillons seront prélevés en vue d'une réception par les

laboratoires ne devant pas excéder le jeudi midi. Ces échantillons doivent avoir été prélevés dans les 48 h à compter de la fin de l'évènement pluvieux au moment de la réception. Au-delà de 48 h, les échantillons ne

seront pas considérés pour analyse.

- A priori, les échantillons doivent être prélevés les dimanche, lundi ou mardi. Cependant, si une pluie survient

le samedi, l'ensemble des échantillons (RA et exutoire) seront jetés.

- Il n'y pas de critère particulier pour le lancement d'une campagne, chaque observatoire déclenchera les campagnes selon ses disponibilités et critères. Toutefois, il faut garder présent à l'esprit qu'au moins 10

campagnes par polluants sont prévues pendant la durée du projet INOGEV et que des pluies d'intensité

variable, réparties tout au long de l'année, devront être échantillonnées. Des échantillons, à la représentativité

douteuse, ne seront pas envoyés pour analyse. Une campagne intègre obligatoirement des échantillons de

retombées atmosphériques et d'exutoire.

2. Prélèvements

- Chaque observatoire possèdera 3 jeux de flacons d'avance pour l'envoi des échantillons.

- Ces flacons seront fournis par les laboratoires d'analyse (IFSTTAR, LEESU, LMSPC, SCA), prêts à l'emploi. Le

prétraitement sera effectué par le laboratoire chargé de l'analyse.

- Lorsqu'il n'y a pas suffisamment d'eau pour effectuer toutes les analyses, un ou plusieurs polluants seront

quand même analysés, selon le volume disponible et la stratégie arrêtée pour chaque observatoire (figures ci-

dessous). Lors des campagnes suivantes, il conviendra alors de privilégier l'analyse des polluants qui n'auront pas été mesurés les fois précédentes.

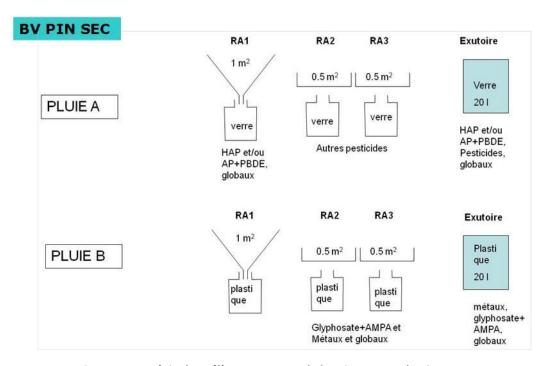


Figure 1. Stratégie de prélèvements pour le bassin versant du Pin-Sec.

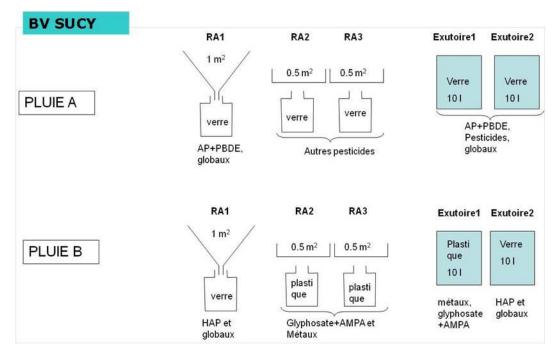


Figure 2. Stratégie de prélèvements pour le bassin versant de Sucy.

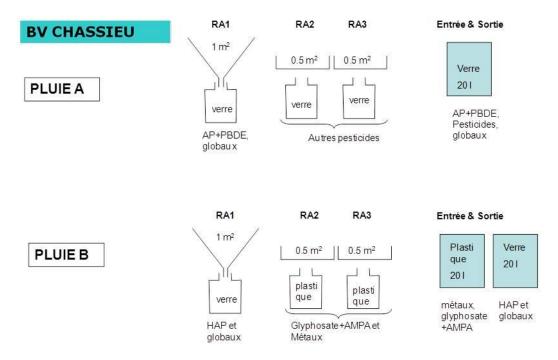


Figure 3. Stratégie de prélèvements pour le bassin versant de Chassieu.

- Avant le lancement des campagnes, des blancs seront effectués (cf. procédure « blancs »).
- Un étiquetage sera mis en place en utilisant le code INOGEV composé comme suit :

Nom de l'observatoire / Date (YY/MM/DD) / Nature de l'échantillon / configuration pluie (A ou B)

Nature de l'échantillon :

Entrée bassin ou exutoire	E
Sortie bassin	S
Retombées atmosphériques	RA
Sédiment	SED
Ruissellement chaussées	RC
Ruissellement toitures	RT

Par exemple, ONEVU/11/09/15/RA/A.

### 3. Envoi des échantillons

- Les échantillons bruts devront être envoyés au plus tard le mercredi pour arriver dans les laboratoires d'analyse le jeudi midi comme évoqué précédemment (cf. §1).
- Afin de limiter les risques de dégradation des échantillons, l'envoi se fera par transporteur.

Le retour des glacières, contenant les flacons propres, vers l'observatoire expéditeur est à la charge des laboratoires d'analyse. Le retour doit être envisagé sous huitaine.

- Les échantillons seront expédiés aux adresses suivantes (indiquer 2 correspondants au cas où l'un d'eux ne serait pas là) :

### **IFSTTAR**

A l'attention de Dominique Demare ou Stéphane Percot

CS 4

Route de Bouaye

44341 Bouguenais cedex

Tél: 02 40 84 58 71 (D. Demare) ou 57 73 (S. Percot)

Fax: 02 40 84 59 98

E-mail: <u>dominique.demare@IFSTTAR.fr</u> ou <u>stephane.percot@IFSTTAR.fr</u>

#### **LEESU**

Université Paris-Est Créteil
A l'attention de Cécile Mirande-Bret ou Damien Lherm
61 avenue du Général de Gaulle
94010 Créteil cedex

Tel: 01 45 17 13 29 (C. Mirande-Bret) ou 16 21 (D. Lherm)

Fax: 01 45 17 16 27

E-mail: mirandec@leesu.enpc.fr ou damien.lherm@leesu.enpc.fr

### Service Central d'Analyse (SCA) du CNRS

A l'attention de Laure WIEST ou Cédric FRATTA Service HPLC-UV-MS Chemin du Canal, Echangeur de Solaize 69360 SOLAIZE

Tél: 04 78 02 22 77/22 02

Fax: 04 78 02 71 87

E-mail: <a href="mailto:l.wiest@sca.cnrs.fr">l.wiest@sca.cnrs.fr</a> ou <a href="mailto:c.fratta@sca.cnrs.fr">c.fratta@sca.cnrs.fr</a>

### Université de Strasbourg

#### **LMSPC**

A l'attention de M. Millet ou Jean-Jacques Schwartz

**Annexes** 

LMSPC (UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg)

Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère

1 rue Blessig

67084 Strasbourg Cedex

Tél: 03 68 85 04 22 (M. Millet, bureau) 05 65 (M. Millet, laboratoire)

Fax: 03 68 85 04 02

E-mail: mmillet@unistra.fr ou jjschwartz@unistra.fr

- Compléter la fiche type d'envoi (spécifique à chaque laboratoire), en précisant le nombre d'échantillons (cf. fichier excel feuilleEnvoiResultatsv5.xls), la transmettre par courriel aux laboratoires d'analyses concernés et en intégrer une copie papier dans chaque glacière.

- A réception des flacons, les laboratoires d'analyses complètent cette fiche et la renvoi par courriel à l'expéditeur.

### 4. Réception des échantillons

Dès réception des échantillons, compléter la fiche de réception et l'envoyer par courriel à l'observatoire préleveur.

### 5. Divers

Durant la semaine du 25 décembre au 1 janvier, trêve des confiseurs. Et durant trois semaines en été, l'UPEC est fermée donc le LEESU ne pourra pas réceptionner d'échantillons. Les dates de fermeture seront transmises aux autres partenaires.

# Annexe 4 : Comparaison échantillon moyen et quartage

Afin d'évaluer les incertitudes sur la méthode d'échantillonnage des sédiments par quartage et par mélange, une surface de 1 m² du bassin de rétention a été échantillonnée sur une épaisseur d'environ 7 cm (soit un volume de 0.07 m³).

### A. Paramètres suivis

- -Matières sèches (MS)
- -Matières volatiles (MV)
- -Granulométrie
- -Densité des particules

# B. Méthode **Sédiments** en place Mélange Sous-échantillons à Quartage (50 cm x 50 cm) partir du mélange manuel Q'1 Q'2 Q'3 MS/MV/granulo MS/MV/granulo densité densité MS/MV/granulo densité MS/MV/granulo MS/MV/granulo MS/MV/granulo densité densité densité

# C. Mode opératoire pour l'analyse des paramètres physico-chimiques

# 1 Matières sèches/volatiles et granulométrie

- Pesée barquette vide
- Pesée barquette + sédiments humides
- Séchage à l'étuve à 105°C pendant plus de 48 heures (environ 54 h).
- Pesage barquette + sédiments secs
- Broyage au mortier
- Tamisage à 2 mm
- Conditionnement en sacs plastiques

### 2 Densité des particules

- Tamisage à 2 mm
- Séchage à l'étuve à 105°C pendant plus de 48 heures (environ 54 h)
- Broyage au mortier
- Conditionnement en sacs plastiques

### Utilisation d'un pycnomètre à eau :

- Peser l'ensemble du dispositif (flacon 250 ml + joint en verre + embout)
- Peser environ 25 g d'échantillon (dans le flacon vide, on fait la tare et on pèse 25g)
- Repeser l'ensemble (flacon 250 ml + échantillon + joint en verre + embout)
- Ajouter de l'eau distillée dans flacon (un peu) et agitation jusqu'à ce que tout soit dissous (ou presque).
  - Compléter avec de l'eau distillée (plus que 250 ml).
  - Fermer les vannes 1,4 et 3 et ouvrir la vanne 2 du pycnomètre
  - Brancher la pompe, aspiration vers 0.6-0.8 bar
  - Agitation manuelle régulière des flacons pour laisser s'échapper les bulles.
  - Eteindre la pompe lorsqu'il n'y a plus de bulle observée (environ 1h 1h30 après)
  - Ouvrir les vannes 3,4 et 1 (si pas d'eau dans l'ampoule)
- Peser l'ensemble (flacon 250 ml + échantillon + joint en verre + embout) après avoir compléter avec de l'eau distillée
  - Peser l'ensemble (flacon + joint en verre + embout+ avec eau)

# D. Résultats

# 1. Granulométrie

	D10	(μm)	D50	(μm)	D90 (μm)		
	mélange	quartage	mélange	quartage	mélange	quartage	
moyenne	7.84	7.91	47.20	52.07	247.13	380.20	
médiane	8.47	8.81	49.60	57.04	252.12	466.58	
écart type	1.17	1.60	6.31	11.12	53.52	177.86	
CV	14.87%	20.22%	13.37%	21.35%	21.66%	46.78%	

# 2. Matières sèches, volatiles et densité

	MS (%	% MB)	MV (9	% MS)	densité (kg.m <sup>-3</sup> )		
	mélange	quartage	mélange	quartage	mélange	quartage	
moyenne	54.85%	54.56%	14.63%	14.82%	2410	2416	
médiane	54.93%	54.43%	14.75%	14.69%	2416	2419	
écart type	0.27%	0.23%	0.40%	0.28%	65	17	
CV	0.50%	0.41%	2.76%	1.87%	2.68%	0.70%	

### Annexe 5 : protocole expérimental VICAS

Cette annexe a été réalisée à partir de (Gromaire et Chebbo 2003) et (Becouze-Lareure 2010).

# A. Principe

L'objectif du protocole VICAS est de déterminer la distribution des particules en suspension par classe de vitesse de chute, sur un site donné. Pour cela, on suit la décantation des particules dans une colonne de décantation.

Le principe est basé sur une équation simple reliant la masse de particules décantées et la vitesse de chute :

$$M(t) = S(t) + t \cdot \frac{dM(t)}{dt}$$

Avec

M(t) la masse cumulée de particules décantées au pied de la colonne entre t=0 et t

S(t) la masse de particules ayant décantées entre t=0 et t ayant une vitesse de chute supérieure à H/t avec H la hauteur d'eau dans la colonne

$$t.\frac{dM\left(t\right)}{dt}$$
 la masse de particules ayant décantées au temps t ayant une vitesse de chute inférieure à H/t.

L'objectif est par la suite de déterminer la courbe F(Vs) indiquant le pourcentage cumulé F (en %) de la masse totale de particules ayant une vitesse de chute inférieure à Vs (en mm/s).

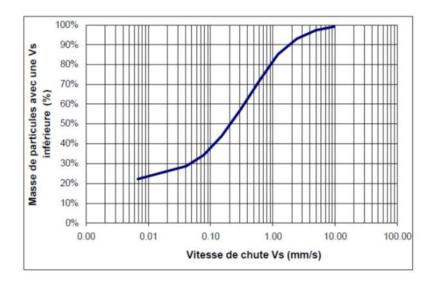


Fig. 1. Exemple de courbe de distribution de vitesse de chute F(Vs)

# Dispositif expérimental



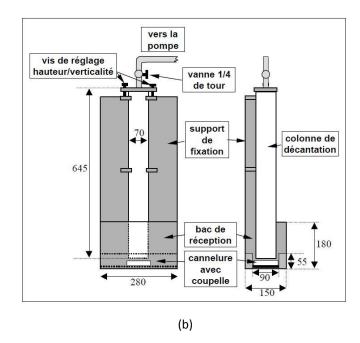


Fig. 2. (a) Photo de la colonne de décantation (b) schéma du dispositif

# B. Protocole

Tableau 1. Protocole expérimental (Becouze-Lareure 2010)

Etape	Activités
	Prétraitement des filtres: (i) laver les filtres avec 50 à 100 mL d'eau distillée; (ii) sécher (à 105℃ pour les MES) ou calciner (à 525℃ pour les MVS) les filtres pendant une heure; (iii) laisser refroidir les filtres pendant 15 à 30 min; (iv) peser les filtres sur une balance de précision 0.1 mg et (v) stocker les filtres dans une boîte numérotée
Préparation de l'expérience	Vérifications: (i) la distance entre le fond du bac de réception et le pied de la colonne doit être suffisante pour permettre la libre circulation des coupelles sous le pied de la colonne; (ii) la colonne doit être verticale (réglages à faire au moyen des vis en haut de la colonne)
	Préparation des 4 premières coupelles: placer les coupelles sur leurs portes coupelles et les remplir d'eau potable
	Tamisage de 4.5 L d'échantillon à 2 mm
Prélèvement	Remplissage de la colonne: (i) Mettre en service la pompe à vide reliée au sommet de la colonne; (ii) verser l'échantillon dans le bac de réception; (iii) ouvrir la vanne 1/4 de tour située au sommet de la colonne, jusqu'à ce que le niveau dans le bac soit juste au-dessus des rebords supérieurs de la cannelure (cette montée dure de 2 à 5 secondes)
des masses décantées	Emplacement de la première coupelle: placer le porte coupelle et sa coupelle dans la cannelure, puis le faire glisser jusque sous le pied de la colonne, déclencher le chronomètre, arrêter la pompe à vide et noter la hauteur d'eau dans la colonne
	Changement des coupelles au bout de 1 min, 2 min, 4 min, 8 min, 16 min, 32 min, 64 min, 2 h, 4 h et plus de 12h
	Après le dernier prélèvement: boucher l'extrémité de la colonne et retirer la colonne de son support
Fin	Détermination de la masse finale: filtrer tout le volume contenu dans la colonne
d'expérience	Détermination des masses prélevées: par filtration sous vide sur une membrane en fibre de verre selon les normes NF EN 872 pour les MES et NF T 90-029 pour les MVS

### Annexe 6 : Réalisation de blancs de prélèvement

# A. Système de prélèvement des RUTP

#### Conditions et matrices utilisées

Sur de l'eau du réseau collectée par temps de pluie afin de déterminer les risques d'adsorption et de contamination, le préleveur testé est celui utilisé sur site (pouvant être testé directement in situ ou au laboratoire avec un tuyau neuf en respectant la longueur). Cette eau de pluie peut être échantillonnée ponctuellement et en plusieurs fois et conservée jusqu'à une semaine (plutôt dans du verre pour éviter la perte totale des composés organiques dissous) en veillant bien à prélever le témoin le jour du test.

### 2. Protocole

Placer de l'eau dans deux bonbonnes de 20 L et bien homogénéiser.

Conserver un volume suffisant avant passage dans le préleveur pour déterminer les teneurs initiales pour l'ensemble des paramètres à tester [Témoins].

Prélever un volume suffisant en utilisant le préleveur dans les conditions usuelles d'utilisation, maintenir l'homogénéisation du flacon « source » avec une agitation à pales mécanique.

A la fin du prélèvement, transvaser les échantillons prélevés dans une bonbonne de 20 L pour reconstituer un échantillon moyen [BlancPréleveur].

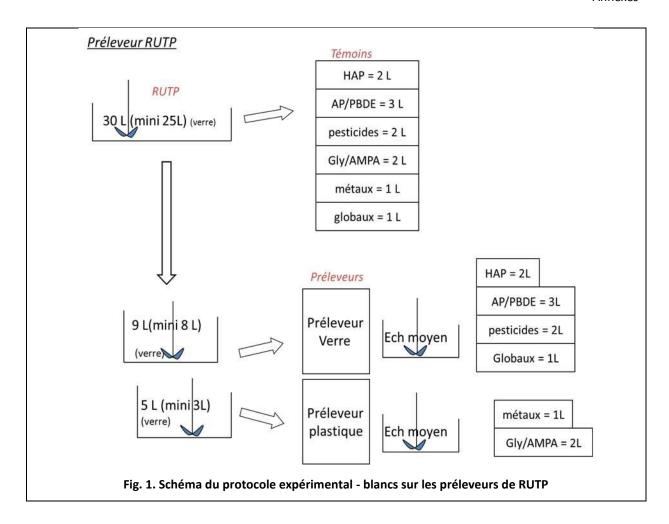
Echantillonner dans les flacons des laboratoires pour analyser après passage dans le préleveur.

	НАР	AP/PBDE	Pesticides	Gly/AMPA	métaux	Globaux
témoin	2L	2.5-3 L	2L	2L	1L	1L
préleveur verre	2L	2.5-3 L	2L			1L
préleveur plastique				2L	1L	

#### Programme préleveurs :

-verre : 90 ml toutes les 3 minutes et changement à 10 prélèvements : en 5heures on a 9litres

-plastique: 90 ml toutes les 3 minutes et changement à 10 prélèvements: en 5heures on a 9litres



# B. Système de prélèvement des RAT

### 1. Conditions et matrices utilisées

Les 2 types de préleveur BPT et CI vont être utilisés. Les préleveurs sont à tester pour les composés correspondants (exemple : le système CI pour les HAP et AP/PBDE).

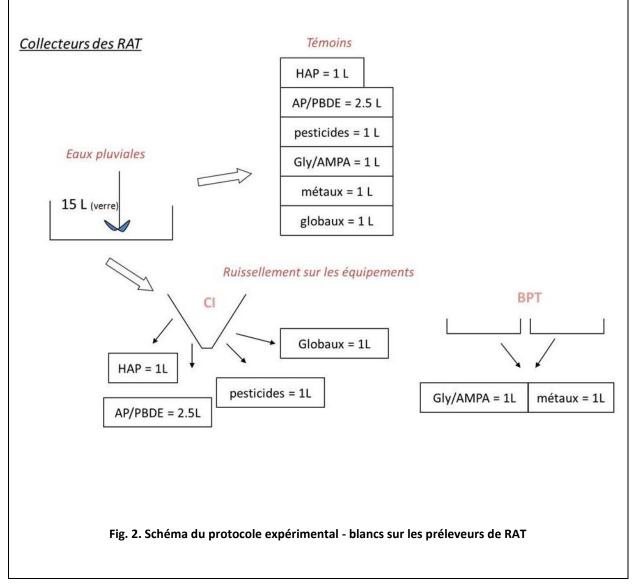
Les systèmes entonnoir et bac étant ouverts (ruissellement direct dans les flacons d'échantillonnage), ce blanc servira à voir le relargage et l'adsorption des préleveurs en utilisant une eau de pluie prélevée et pouvant être conservée au maximum 1 semaine dans un flacon en verre au frais.

### 2. Protocole

Faire ruisseler le volume utile sur le système en récupérant dans les flacons adaptés.

Prélever environ 15 L d'eaux pluviales dans les deux bidons de 10 L, seaux en téflon et bidon en verre de 25L. (Possibilité de cumuler les pluies sur une semaine avec mise au frais entre chaque pluie).

	HAP	AP/PBDE	Pesticides	Gly/AMPA	Métaux	Globaux
témoin	1L	2.5L	1L	1L	1L	0
cône	1L	2.5L	1L			0
bacs téflons				1L	1L	
plastique				X	X	
verre	Х	X	X			Х



# Annexe 7 : campagnes de mesures

DATE	RUTP E	RUTP S	RUTS E & S	RAT	MES	DCO	MVS	Granul	Vchute	нст	HAP	métaux	pesticides	PBDE	AP	Ecotox	Observations
11/05/2010	Х				Х			Х									
26-27/05/2010	Х	Х			Х				Χ								
27-30/07/2010				Х	Х												
23/08/2010				Х	Х												
06/09/2010				Х	Х												
08/09/2010				Х	Х												
07/09/2010	Х				Х				Х								
09/12/2010	Х	Х			Х			Х									
22/12/2010	Х	Х			Х	Χ				Х	Х	Х					
28/01/2011		-	Х		Х	Χ											
14/02/2011	Х				Х	Х										Χ	
10-17/05/11				Х	Х						Х	X	X	X	Х		blancs RA
08/07/2011	Х	Х			Х	Χ						Χ				Х	
19/07/2011	Х				Х						Х	Х	X	Χ	Х	Х	blancs RUTP E
19/07/2011	Х				Х						Х	Х	X		Х	Х	
17/10/2011			X		Х	Х											analyse bactéries fécales et pathogènes
19/10/2011	X	Х			Х	Х					Х	X	X			Х	
25/10/2011	Х			Х	Х						Х	Х	Х				
04/11/2011	Х	X			Х			Х									
05/12/2011	Х	Х			Х	Χ	Х										
07/12/2011	X	Х			Х		Х				Х		Χ		Х	Χ	
14/12/2011	Х	Х	X	Х	Х	Χ	Х										
04/01/2012	Х	Х		Х	Х								X				
19/03/2012	Х	Х		Х	Х							Χ	X	Χ	Х		
03/04/2012	Х	Х			х		Х				Х		Х		Х	Х	
12/04/2012	Х	Х		Х	Х						Х	Χ	Х				

### Annexes

DATE	RUTP E	RUTP S	RUTS E & S	RAT	MES	DCO	MVS	Granul	Vchute	нст	НАР	métaux	pesticides	PBDE	AP	Ecotox	Observations
15/04/2012	Х				Х				Х								
21/05/2012	X	Х									Х	Х	Χ		Х	Χ	
04/06/2012	Х	Х		Х	Х									Χ	Х		
02/07/2012	Х	Х			Х						Х	Х	Х				
12/09/2012	Х	Х		Х	Х						Х	Х	Х				
08/10/2012	Х				Х	Х			Х								
10/10/2012	Х	-			Х	Х			Χ		•						
27/10/2012	Х				Х	Χ			Χ								
10/11/2012	X				Х	Χ			Χ								

DATE	Sédiments acc.	Sédiments piégés	MS	MV	Granul	Vchute	НСТ	НАР	métaux	pesticides	PBDE	AP	$\rho_a$ ou $\rho_d$	Ecotox	Observations
29/07/2010	X												X		
06/09/2010	X						•						X		
29/11/2010	X		Х				Х	Χ	X						analyse bactéries fécales et pathogènes
18/01/2011	X		Х	Х									Χ	Х	Echantillon pour analyse d'écotoxicité
08/03/2011	X		Х	Х	Х								Х		
31/03/2011	X		X		X										analyse bactéries fécales et pathogènes
13-14/04/11	X														GPS/maillage 172 pts
14/06/2011	X		X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	tests germination / ecotoxicité
07/10/2011		X							Х					Х	
09/10/2011		X				X			X					X	
17/10/2011	X		X	Х	X										analyse bactéries fécales et pathogènes
19/10/2011		X						Х	Х	Х				Х	
14/03/2012	X		X	Χ	X			Х	X	X	Х	Χ	Х	Χ	différentes couches
09/07/2012	X		Х	X	X			Х	Χ	X		Х	Χ	Х	
25/09/2012	Χ									X					
16/11/2012	Х		Х	Х	Х								Х		

### Annexe 8 : Etude sur l'écotoxicité

L'étude de la toxicité des sédiments accumulés et des RUTP a été menée dans le cadre du projet Zabr-Agence de l'eau RMC nommé BR-TOX. Le résumé ci-après faite suite aux conclusions de (Barraud *et al.* 2012).

Ce travail constitue une étude préliminaire qui a permis de suivre l'écotoxicité d'un bassin de retenue-décantation de grande taille à l'entrée et à la sortie de l'ouvrage à partir de prélèvements proportionnels au volume écoulé lors d'un événement pluvieux, ainsi qu'au sein même de l'ouvrage à partir des prélèvements ponctuels des sédiments accumulés dans le bassin.

Trois types de bioessais ont été menés avec des tests sur la toxicité aigüe (à court terme) ou chronique (à moyen ou long terme).

Tableau 1. Synthèse des bioessais mis en œuvre pour la caractérisation écotoxicologique des échantillons prélevés dans le bassin de rétention Django Reinhardt.

0	rganisme	Type d'exposition	Critère d'effet et durée d'exposition	Norme	Type d'échantillon
Heterocypris incongruens (Ostracodes)		Chronique	Mortalité et croissance des organismes tests (6 j)	ISO 14371 (2012).	Sediment brut
Brachionus calyciflorus (Rotifères)		Chronique	Reproduction (48 h)	ISO 20666 (2008).	Eau interstitielle
Vibrio Fischeri (Bactérie)		Aiguë	Luminescence (15 et 30 min)	NF EN ISO 11348-1 (2009).	Sédiment brut & eau interstitielle

Dans le cadre cette étude, ont été étudiées la phase solide (sédiment brut) et la phase liquide (eau interstitielle) des sédiments accumulés ainsi que les apports par temps pluie à l'entrée et à la sortie de l'ouvrage. Les tests Ostracodes et Rotifères réalisés sur les effluents issus de **rejets par temps de pluie** d'un réseau séparatif montrent une **toxicité faible à modérée.** Le test Ostracodes a été réalisé sur la phase solide des sédiments et le test Rotifères sur la phase liquide des sédiments. Le test Microtox (*Vibrio Fischeri*) a été réalisé sur les deux phases.

La toxicité de sédiments accumulés sur quatre bassins de rétention d'eaux pluviales a été étudiée et comparée. Il semblerait que la **toxicité des sédiments accumulés** dans les bassins de rétention **dépende de la conception du bassin et des usages du bassin versant**. Par exemple, les effets de toxicité au sein du bassin de rétention Django Reinhardt semblent être plus importants en raison de l'âge de l'ouvrage et des apports par temps sec des entreprises localisées sur le bassin versant industriel.

L'étude ponctuelle de la toxicité de différentes couches de sédiments n'a pas permis de conclure quant à une stratification de l'écotoxicité des sédiments.

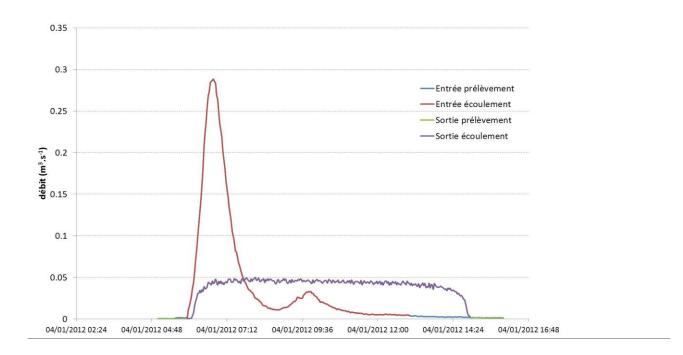
Deux essais utilisant des organismes distinctes (*Vibrio fischeri* et *Ostracodes*) ont montré que les effets biologiques sont plus importants sur la phase particulaire que liquide. Ces premiers résultats laissent penser que les essais sur la fraction particulaire sont les plus pertinents : les bioessais *ostracodes* et *Microtox*, réalisés sur le sédiment brut, permettent de mettre en évidence les effets biologiques des sédiments issus des eaux pluviales urbaines. L'étude de la toxicité de la fraction particulaire des RUTP et des sédiments est recommandée.

Les résultats détaillés sont disponibles dans :

- Barraud S., Perrodin Y., Gonzalez-Merchan C., Sébastian C., Bazin C., Becouze-Lareure C. (2012). Efficacité des bassins de retenue-décantation des eaux pluviales en matière d'abattement des flux de substances prioritaires et d'écotoxicité des rejets (projet BR-TOX). *Rapport Final*. Action n°25 du programme 2010 au titre de l'accord cadre Agence de l'eau ZABR. 66 p.
- Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Barraud S., Sébastian C., Becouze-Lareure C., Bazin C., Lipeme-Kouyi G. (2013). Spatial variability of ecotoxical sediments in a large stormwater detention basin. *Environmental Science and Pollution Research* (DOI: 10.1007/s11356-013-2325-2).
- Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Sébastian C., Bazin C., Winiarski T., Barraud S. (2013). Ecotoxicological characterization of sediments from stormwater retention basins. *Water Science and Technology* (DOI:10.2166/wst.2014.006)
- Sébastian C., Barraud S., Ribun S., Zoropogui A., Blaha D., Becouze-Lareure C., Lipeme Kouyi G., Cournoyer B. (2013).

  Accumulated sediments in a detention basin: chemical and microbial hazards assessment linked to hydrological processes. *Environmental Science and Pollution Research* (DOI: 10.1007/s11356-013-2397-z).
- Sébastian C., Barraud S., Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Visiedo R. (2013). Stormwater retention basin efficiency regarding micropollutants loads and ecotoxicity. *Water Science and Technology* (DOI: 10.2166/wst.2013.807).

# Annexe 9 : Exemple d'hydrogramme Entrée/Sortie



Annexe 10 : Concentrations moyennes évènementielles totales, dissoutes et particulaires par polluant et campagne

		TO	TAL	DISS	OUS	PARTIC	ULAIRE
	(en μg/l <sup>-1</sup> )	C <sub>tE</sub>	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>dS</sub>	$C_{pE}$	C <sub>pS</sub>
	E	2.94	1.05	0.6	0.6	2.34	0.45
	G	0.81	0.57	0.3	0.3	0.51	0.27
As	J	0.82	0.35	0.3	0.2	0.52	0.15
	К	1.67	1.15	0.6	0.6	1.07	0.55
	E	17.9	1.6	1	<	16.9	1.6
	G	2.5	<	<	<	2.5	<
Co	J	5.2	1	1	<	4.2	1
	К	3	1	1	<	2	1
	Е	16.3	2.87	0.8	0.7	15.5	2.17
•	G	15.2	2.7	0.8	0.7	14.4	2
Cr	J	4.78	1.37	0.4	0.4	4.38	0.97
	К	7.17	4.7	0.9	2	6.27	2.7
	E	<	24.6	<	16.6	<	8
	G	31	5	23.5	4.8	7.5	0.2
Мо	J	13.8	1	5.1	<	8.7	1
	К	1	7.3	0	5.5	1	1.8
	E	<	<	<	<	<	<
	G	0.02	<	<	<	0.02	<
Pt	J	<	<	<	<	<	<
	К	0.06	0.01	0.06	<	<	0.01
Sr	E	107	50.2	57.4	46.2	49.6	4

		то	TAL	DISS	ous	PARTIC	JLAIRE
	(en μg/l <sup>-1</sup> )	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>dS</sub>	C <sub>pE</sub>	C <sub>pS</sub>
	G	45.9	39.4	35.7	34.3	10.2	5.1
Sr	J	46.4	30.4	36	28.2	10.4	2.2
	K	94	55	74	51	20	4
	E	89.8	10.9	<	1	89.8	9.9
	G	21.7	11.1	<	<	21.7	11.1
Ti	J	17.8	4.3	<	<	17.8	4.3
	K	31	16	<	<	31	16
	E	6.56	2.28	1.1	1.3	5.46	0.98
	G	2.46	1.88	0.7	0.8	1.76	1.08
V	J	3.6	1.86	<	1.3	3.6	0.56
	K	5.55	3.58	1.7	1.8	3.85	1.78
	E	3553	442	<	<	3553	442
	G	829.9	481.4	<	<	829.9	481.4
Al	J	851.7	316.2	<	<	851.7	316.2
	К	1109	584	<	<	1109	584
	E	7830	811	47	30	7783	781
•	G	1510	799	20.3	37.2	1489.7	761.8
Fe	J	1460	283	24	25.2	1436	257.8
	K	2040	979	31	50	2009	929
	E	296	35.6	25.3	6.6	270.7	29
	G	56.5	29.3	3.5	1.4	53	27.9
Mn	J	59.8	15.2	2.7	1.8	57.1	13.4
	K	71.1	36.1	5.1	4.1	66	32

		то	TAL	DISS	OUS	PARTICI	ULAIRE
	(en μg.l <sup>-1</sup> )	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>
	E	884	125	50	0	834	125
Р	G	161	126	<	50	161	76
	J	204	50	50	<	154	50
	К	645	696	178	50	467	646
	E	7650	7260	7419	7152	231	108
	G	2980	2970	2772	2678	208	292
Na	J	1420	1230	1209.3	1017.6	210.7	212.4
	К	2980	2130	2735	2056	245	74
	E	1620	1110	911	933	709	177
.,	G	995	817	756	642	239	175
K	J	967	817	702.7	674.6	264.3	142.4
	К	1600	1280	1240	1030	360	250
	E	2420	659	436.8	422	1983.2	237
	G	756	576	319	321	437	255
Mg	J	783	398	311.8	243.4	471.2	154.6
	К	1430	733	890	505	540	228
	E	50809.5	18792.5	22622	16908.6	28187.5	1883.9
	G	17264.6	13968.3	12835.8	12337	4428.8	1631.3
Ca	J	17718.9	10874	13140.1	10308.2	4578.8	565.8
_	К	32279	20658	23177	18713	9102	1945
	E	1133.3	31.2	18.6	12.3	1114.7	18.9
Ва	G	37.3	23	10.5	9.9	26.8	13.1
	J	44.6	15.9	10.4	9.1	34.2	6.8

		то	TAL	DISS	OUS	PARTIC	ULAIRE
	(en μg.l <sup>-1</sup> )	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>
Ва	К	57	27	16	14	41	13
	А	1.31	1.13	1	1	0.31	0.13
	В	1.07	1.03	1	1	0.07	0.03
	Н	1.12	1.33	1	1	0.12	0.33
Cd	Е	1.06	0.2	0.1	0.1	0.96	0.1
	G	0.19	0.13	<	0.1	0.19	0.03
	J	0.31	0.12	0.025	0.025	0.285	0.095
	К	0.32	0.16	0.1	0.1	0.22	0.06
	A	79.84	40.95	13	19	66.84	21.95
	В	55.49	33.14	19	19	36.49	14.14
	Н	30.52	28.35	14	14	16.52	14.35
Cu	E	187	21.9	6.5	7.3	180.5	14.6
	G	26.6	16.1	4.6	4.2	22	11.9
	J	31.8	8.09	3.1	3.3	28.7	4.79
	К	41.5	22.1	5.6	7.1	35.9	15
	А	17.39	11.8	8	7	9.39	4.8
	В	8.72	4.58	5	2.5	3.72	2.08
	Н	14.2	14.47	7	5	7.2	9.47
Ni	E	12.8	2.26	1.4	0.8	11.4	1.46
	G	10.2	2.61	2.5	1.4	7.7	1.21
	J	5.03	1.65	1.4	0.9	3.63	0.75
	К	6.7	3.5	1.7	1.5	5	2
Pb	А	49.05	15.59	1	1	48.05	14.59

		TO	TAL	DISS	ous	PARTICU	JLAIRE
	(en μg.l <sup>-1</sup> )	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>ts</sub>	$C_{dE}$
	В	10.61	6.17	1	1	9.61	5.17
	н	15.53	6.94	1	1	14.53	5.94
Pb	E	70.2	7.11	0.8	0.6	69.4	6.51
	G	9.95	5.36	0.3	0.2	9.65	5.16
	J	11.3	2.92	0.3	0.4	11	2.52
	К	16	7.13	0.4	0.5	15.6	6.63
	А	748.02	345.68	420	210	328.02	135.68
	В	365.3	286.54	280	250	85.3	36.54
	Н	396.7	1054.1	253	230	143.7	824.1
Zn	E	1200	181	100.3	90.7	1099.7	90.3
	G	223	128	62.8	47.7	160.2	80.3
	J	201	57.7	41.9	29.4	159.1	28.3
	К	243	114	62.6	58.8	180.4	55.2

		то	TAL	DISSC	OUS	PARTIC	ULAIRE
(en ng	.l <sup>-1</sup> )	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	$C_{dE}$	$C_{dS}$	$C_pE$	C <sub>pS</sub>
	С	155.68	112.20	145	105	10.68	7.2
	F	95.68	105.81	78	90	17.68	15.81
	G	108.73	86.59	83.4	63	25.33	23.59
Nap	Н	134.66	122.01	118	110	16.66	12.01
	J	1206.01	1023.48	68.1	74.2	1137.91	949.28
	К	1228.56	1375.29	100.9	153	1127.66	1222.29
Acy	С	<	<	<	<	<	<

		TOTAL		DISSOUS		PARTICULAIRE	
	(en ng.l <sup>-1</sup> )	C <sub>tE</sub>	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>
	F	7.37	0.00	<	<	7.37	<
	G	3.70	3.90	3.7	3.9	<	<
	Н	8.33	<	<	<	8.33	<
	J	2.60	2.60	2.6	2.6	<	<
	К	3.8	3.20	3.8	3.2	<	<
	С	14.10	10.00	14.1	10	<	<
Ace	F	25.66	22.35	15	12	10.66	10.35
	G	34.20	29.37	9.7	9.1	24.5	20.27
	Н	12.00	12.00	12	12	<	<
	J	25.96	8.00	9	8	16.96	<
	К	33.51	28.19	9.5	11.7	24.01	16.49
	С	39.01	20.02	24.4	15.2	14.61	4.82
	F	16.42	21.27	12	16	4.42	5.27
Flu	G	49.82	28.17	11.4	10.9	38.42	17.27
	Н	13.68	19.00	8.4	19	5.28	<
	J	18.65	20.45	7.7	11.8	10.95	8.65
	К	39.69	40.82	11.7	17.1	27.99	23.72
Phe	С	183.83	89.92	43.3	34.3	140.53	55.62
	F	68.82	55.87	28	31	40.82	24.87
	G	98.47	63.18	28.5	25.6	69.97	37.58
	Н	63.84	46.03	17	20	46.84	26.04
	J	73.52	36.60	16.9	20.5	56.62	16.1
	К	126.77	92.32	21.4	26.2	105.37	66.12

		TOTAL		DISSOUS		PARTICULAIRE	
	(en ng.l <sup>-1</sup> )	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>
	С	5.20	<	<	<	5.2	<
	F	12.00	13.00	12	13	<	<
А	G	24.59	<	<	<	24.59	<
	Н	21.80	10.00	9.2	10	12.6	<
	J	3.70	3.80	3.7	3.8	<	<
	К	4.90	5.20	4.9	5.2	<	<
	С	234.65	113.78	12.2	10.9	222.45	102.88
	F	63.60	30.78	7	8	56.6	22.78
EU.	G	83.92	55.74	8.1	8	75.82	47.74
Flh	Н	74.08	29.67	6.6	5.6	67.48	24.07
	J	68.68	22.48	6.3	7	62.38	15.48
	К	127.54	59.22	8.4	8.8	119.14	50.42
	С	262.30	117.95	11.1	8.5	251.2	109.45
	F	74.40	42.17	12	11	62.4	31.17
Dive	G	77.11	51.89	8.9	8.9	68.21	42.99
Pyr	Н	71.14	37.88	8.1	10	63.04	27.88
	J	60.49	24.32	7.6	9.2	52.89	15.12
	К	119.66	47.77	10	9.6	109.66	38.17
	С	71.30	29.80	<	<	71.3	29.8
	F	30.51	12.96	<	<	30.51	12.96
ВаА	G	50.11	27.73	<	<	50.11	27.73
	Н	33.47	11.40	<	<	33.47	11.4
	J	46.66	18.93	<	<	46.66	18.93

		TOTAL		DISSOUS		PARTICULAIRE	
	(en ng.l <sup>-1</sup> )	$C_tE$	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>ts</sub>	$C_{dE}$
BaA	К	81.19	43.68	3.5	4.1	77.69	39.58
	С	112.07	46.23	<	<	112.07	46.23
	F	25.48	9.30	<	<	25.48	9.3
	G	46.99	22.04	3	2.2	43.99	19.84
Chr	Н	29.42	7.91	<	<	29.42	7.91
	J	25.82	2.74	<	<	25.82	2.74
	К	61.49	21.98	2	2.5	59.49	19.48
	С	182.14	73.56	<	<	182.14	73.56
	F	35.27	16.32	<	<	35.27	16.32
-1-	G	57.70	39.82	2.3	2.5	55.4	37.32
BbF	Н	41.81	16.15	<	<	41.81	16.15
	J	47.76	18.06	<	<	47.76	18.06
	К	81.97	40.37	<	<	81.97	40.37
	С	61.00	23.01	<	<	61	23.01
	F	15.77	4.32	<	<	15.77	4.32
	G	21.00	19.32	0.96	0.96	20.04	18.36
BkF	Н	18.84	4.90	<	<	18.84	4.9
	J	28.16	7.07	<	<	28.16	7.07
	К	38.39	20.42	<	<	38.39	20.42
	С	86.99	35.75	<	<	86.99	35.75
ВаР	F	14.47	<	<	<	14.47	<
	G	27.93	21.54	<	<	27.93	21.54
	Н	7.33	<	<	<	7.33	<

		TO	TAL	DISSC	OUS	PARTIC	ULAIRE
	(en ng.l <sup>-1</sup> )	$C_{tE}$	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>
	J	15.16	<	<	<	15.16	<
	К	14.90	15.30	<	<	14.9	15.3
	С	59.76	<	<	<	59.76	<
	F	18.89	<	<	<	18.89	<
10	G	30.03	<	<	<	30.03	<
IP	Н	0.00	32.71	<	<	<	32.71
	J	46.67	<	<	<	46.67	0
	К	45.88	29.81	<	<	45.88	29.81
	С	<	<	<	<	<	<
	F	<	<	<	<	<	<
D.1.4	G	<	<	<	<	<	<
DahA	Н	<	<	<	<	<	<
	J	<	<	<	<	<	<
	К	<	<	<	<	<	<
	С	78.91	36.99	<	<	78.91	36.99
	F	40.17	0.00	<	<	40.17	<
	G	37.15	26.58	<	<	37.15	26.58
Bper	Н	111.09	0.00	<	<	111.09	<
	J	21.95	0.00	<	<	21.95	<
	К	45.88	0.00	<	<	45.88	<

		то	TAL	DISSO	ous	PARTIC	ULAIRE
(en ng.l <sup>-1</sup> )		C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>dS</sub>	C <sub>pE</sub>	$C_{pS}$
	С	55.09	40.9	23.7	23.2	31.39	17.7
	E	45.4	36.22	29.06	26.6	16.34	9.62
4-tert-OP	F	38.39	33.69	26	20	12.39	13.69
	Н	39.38	39.83	18	19	21.38	20.83
	I	29.56	28.15	15	21.9	14.56	6.25
	С	189.45	121.93	10	10	179.45	111.93
	E	422.52	468.63	195.55	180	226.97	288.63
4-NP	F	1016.72	879.11	617	461	399.72	418.11
	Н	1286.13	1331.68	555	692	731.13	639.68
	I	553.39	391.55	180.1	230.2	373.29	161.35
	E	437.86	471.13	395.77	391.9	42.09	79.23
ВРА	I	406.07	362.27	339.4	317.5	66.67	44.77
NDEGA	E	326.24	6.64	315.41	<	10.83	6.64
NPEC1	I	226.04	208.72	216.6	205.3	9.44	3.42
00450	E	11.09	26.41	11.09	16.1	<	10.31
OP1EO	I	14.6	10.46	14.6	7.2	<	3.26
00250	Е	9.08	5.52	6.06	4	3.02	1.52
OP2EO	l	5.21	2.88	3.2	2.4	2.01	0.48
ND450	E	321.42	174.41	192.13	118.7	129.29	55.71
NP1EO	I	245.12	187.81	139.9	154.1	105.22	33.71
ND3FO	E	154.31	82.13	78.65	53.2	75.66	28.93
NP2EO	ļ	120.7	77.05	71.5	64	49.2	13.05
B28	E	0.01	0.01	0.01	0.01	<	<

		то	TAL	DISSO	ous	PARTIC	CULAIRE
(en ng.l <sup>-1</sup> )		$C_tE$	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>
B28		0.55	0.14	0.4	0.1	0.15	0.04
	Е	8.07	8.22	0.7	1.3	7.37	6.92
B47	I	4.62	4.42	0.3	0.6	4.32	3.82
	Е	4.35	3.68	0.3	0.5	4.05	3.18
B99	I	<	0.1	<	0.1	<	<
	E	1.38	1.1	0.1	0.2	1.28	0.9
B100	I	2.6	0.84	2.4	0.8	0.2	0.04
	E	<	<	<	<	<	<
B153	I	1.3	0.26	0.5	0.1	0.8	0.16
	E	<	<	<	<	<	<
B154	1	<	<	<	<	<	<
	E	1.76	1.31	<	<	1.76	1.31
B183	1	2.6	0.48	<	<	2.6	0.48
	Е	<	<	<	<	<	<
B205	1	<	<	<	<	<	<
	Е	216.87	93.47	2.2	2.2	214.67	91.27
B209	I	85.94	21.54	<	2.2	85.94	19.34

		-	TOTAL	DISS	ous	PARTIC	ULAIRE
(en ng.l <sup>-1</sup> )		$C_{tE}$	C <sub>ts</sub>	$C_{dE}$	C <sub>dS</sub>	C <sub>pE</sub>	C <sub>pS</sub>
	С	58.07	65.59	54.6	62.5	3.47	3.09
Di	D	6.28	33.67	2.5	2.5	3.78	31.17
	F	45.86	59.37	43	56	2.86	3.37

			TOTAL	DISS	sous	PARTIC	CULAIRE
		$C_tE$	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>
	Н	20.36	20.83	17	17	3.36	3.83
	J	12.18	1401.32	11.17	1392	1.01	9.32
	К	2.83	3.04	2.5	2.5	0.33	0.54
	С	7.2	8.4	7.2	8.4	<	<
	D	60.45	64.86	56	63	4.46	1.86
lana	F	6.8	7.4	6.8	7.4	<	<
Isop	Н	0.8	0.8	0.8	0.8	<	<
	J	2.8	17.47	2.5	17.22	0.3	0.26
	K	2.83	2.74	2.5	2.5	0.33	0.24
	C	<	<	<	<	<	<
	D	<	0.02	<	<	<	0.02
	F	<	<	<	<	<	<
Ald	Н	<	<	<	<	<	<
	J	<	<	<	<	<	<
	К	<	<	<	<	<	<
	С	0.45	0.45	0.45	0.45	<	<
	D	<	<	<	<	<	<
	F	<	<	<	<	<	<
Chlorf	Н	<	<	<	<	<	<
	J	<	<	<	<	<	<
	К	<	<	<	<	<	<
•	С	1.5	1.7	1.5	1.7	<	<
Atr	F	4.2	5.5	4.2	5.5	<	<

		-	TOTAL	DISS	ous	PARTIC	ULAIRE
(en ng.l <sup>-1</sup> )		C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	C <sub>dE</sub>	C <sub>tE</sub>	C <sub>tS</sub>	$C_{dE}$
Atr	Н	2.4	2.4	2.4	2.4	<	<
	С	3.3	4.8	3.3	4.8	<	<
Sim	F	114	135	114	135	<	<
	Н	<	<	<	<	<	<
	С	0.95	0.95	0.95	0.95	<	<
Chlor	F	2.6	3	2.6	3	<	<
	Н	<	<	<	<	<	<
	С	<	<	<	<	<	<
Ahex	F	<	2.55	<	2.55	<	<
	Н	<	<	<	<	<	<
	С	<	42.54	<	<	<	42.54
DDD pp	F	<	<	<	<	<	<
	Н	<	<	<	<	<	<
	D	<	<	<	<	<	<
Mec	J	<	<	<	<	<	<
	К	0.32	0.11	<	<	0.32	0.11
	D	4	1.65	4	1.65	<	<
24M	J	<	<	<	<	<	<
	K	4.8	1.73	4	1.65	0.8	0.08
	D	41.89	42.97	29.6	28.7	12.29	14.27
Car	J	7.39	224.65	6.89	223	0.5	1.65
	K	30.29	29.04	29.6	28.7	0.69	0.34
Gly	E	<	<	<	<	<	<

#### Annexes

		1	ГОТАL	DISS	ous	PARTIC	ULAIRE
		$C_{tE}$	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>	$C_tE$	C <sub>ts</sub>	C <sub>dE</sub>
	G	3.71	1.74	<	<	3.71	1.74
	J	99.01	2.58	97.5	<	1.51	2.58
	E	<	<	<	<	<	<
AM	G	2.78	9.16	<	<	2.78	9.16
	J	75	76.22	75	75	<	1.22
	E	82.55	<	75	<	7.55	<
GIA	G	5.57	3.05	<	<	5.57	3.05
	J	<	<	<	<	<	<

<sup>&</sup>lt; inférieur à LOD

Annexe 11 : Masses moyennes évènementielles par polluant et campagne et incertitudes élargies

Fig.   Me							1					1							T		
B   5   5   2   2   4   2   1   As   G   11   2   4   7   2   7   6   306   2   103   138   2   46     H   1   2   0   1   2   0   N   26   2   9   16   2   5   N   482   2   22   2   74     G   3   2   1   1   1   3   2   5   N   482   2   162   222   2   74     G   3   2   1   1   2   2   1   N   6   16   2   5   1     G   3   2   1   1   1   3   2   5   N   482   2   162   222   2   74     G   3   2   1   1   2   2   1   N   6   16   2   5   N   6   16   1     J   12   2   4   5   5   2   2   2   1   N   6   35   1   12   0   2   0   N   6   16   9   2   3015   5968   2   199     K   5   2   2   2   1   1   N   7   1   6   14   4   5   N   7   1   6   14   4   5   N   7   1   1   1   1     B   248   2   90   121   2   43   8   136   2   46   19   2   6   8   6   6   6   6   6   6   6   6	(En g)	Me	ΔMe	Ms		ΔMs			Me		ΔMe	Ms		ΔMs			Me	ΔMe	Ms	Δ	Ms
	Α	9	± 3	6	±	2		E	24	±	8	7	±	2		E	748 ±	252	71 ±	<u> </u>	24
	В	5	± 2	4	±	1	As ···	G	11	±	4	7	±	2	Ti	G	306 ±	103	138	<u> </u>	46
G 3 ± 1 2 ± 1	Н	1	± 0	1	±	0		J	32	±	11	13	±	5		J	685 ±	229	165	<u> </u>	55
1   12   2   4   4   5   5   2   CO   G   35   5   12   0   5   0   A   G   11699   5   3915   5968   5   1999     K   5   5   2   2   2   1   1   J   200   1   67   38   1   13   J   32796   1   10963   12098   1   404     A   551   1   208   216   1   78   K   K   47   1   16   14   1   5   K   17234   1   5783   8090   1   2700     B   248   2   90   121   2   43   5   5   6   136   2   46   19   2   6   6   6   6   6   6   6   6   6	Cd E	9	± 3	1	±	0		K	26	±	9	16	±	5		K	482 ±	162	222	<u> </u>	74
No.	G	3	± 1	2	±	1		E	149	±	50	10	±	4		E	29588 ±	9968	2879 ±	<u> 9</u>	)66
A 551 ± 208 216 ± 78	J	12	± 4	5	±	2	- Co	G	35	±	12	0	±	0	Al	G	11699 ±	3915	5968	± 19	995
B   248   ± 90   121   ± 43   E   136   ± 46   19   ± 6   E   65197   ± 21853   5283   ± 176     F   29   ± 15   24   ± 9   C   G   214   ± 73   33   ± 11   F   G   G   21284   ± 7109   9901   ± 329     G   375   ± 129   200   ± 69   K   111   ± 38   65   ± 22   K   31705   ± 10579   13561   ± 4511     J   1224   ± 422   310   ± 106   F   E   0   ± 0   160   ± 55   E   2465   ± 830   232   ± 78     K   645   ± 222   306   ± 105   M   G   437   ± 149   62   ± 21   M   G   797   ± 268   363   ± 121     A   120   ± 43   62   ± 22   206   K   166   ± 5   101   ± 34   K   1105   ± 371   582   ± 194     B   39   ± 14   17   ± 6   K   16   ± 5   101   ± 34   K   1105   ± 371   500   ± 168     H   14   ± 7   12   ± 4   E   0   ± 0   0   ± 0   E   7359   ± 2487   814   ± 275     G   144   ± 49   32   ± 11	K	5	± 2	2	±	1		J	200	±	67	38	±	13		J	32796 ±	10963	12098 ±	<u> 4</u> (	041
H 29 ± 15	Α	551	± 208	216	±	78		K	47	±	16	14	±	5		K	17234 ±	5783	8090 ±	<u> 2</u>	705
Cu E 1557 ± 538	В	248	± 90	121	±	43		E	136	±	46	19	±	6		E	65197 ±	21853	5283 ±	t 17	764
Cu E 1557 ± 538	Н	29	± 15	24	±	9	Cr	G	214	±	73	33	±	11	Fe	G	21284 ±	7109	9901 ±	± 32	294
No.   Fig.   No.	Cu E	1557	± 538	143	±	49		J	184	±	62	52	±	18			56205 ±	18653	10826	± 35	595
N	G	375	± 129	200	±	69		K	111	±	38	65	±	22		K	31705 ±	10579	13561	<u> 4</u> 5	513
A   120   ±   43   62   ±   22   0	J	1224	± 422	310	±	106		E	0	±	0	160	±	55		E	2465 ±	830	232	<u>t 7</u>	78
A   120   ±   43   62   ±   22   J   531   ±   181   38   ±   13   J   2302   ±   771   582   ±   194	K	645	± 222	306	±	105		G	437	±	149	62	±	21	1	G	797 ±	268	363 ±	<u> </u>	.21
H 14 ± 7	Α	120	± 43	62	±	22	. 0	J	531	±	181	38	±	13	n	J	2302 ±	771	582	<u> </u>	94
Ni	В	39	± 14	17	±	6		K	16	±	5	101	±	34		K	1105 ±	371	500 ±	<u> 1</u>	.68
R	Н	14	± 7	12	±	4		E	0	±	0	0	±	0		E	7359 ±	2487	814	<u> 2</u>	275
Note   1   194    1   195    196	Ni E	107	± 37	15	±	5	Pt	G	0	±	0	0	±	0	P	G	2270 ±	765	1562	<u> 5</u>	524
R   104   ±   36   49   ±   17	G	144	± 49	32	±	11		J	0	±	0	0	±	0		J	7855 ±	2643	1913	<u> 6</u>	541
A 339 ± 133 82 ± 32	J	194	± 67	63	±	22		K	1	±	0	0	±	0		K	10020 ±	3382	9644	32	242
B	K	104	± 36	49	±	17		E	891	±	303	327	±	111		Ε	63688 ±	21688	47297 ±	16	065
H 15 ± 11 6 ± 2 K 1461 ± 496 762 ± 258 K 46302 ± 15733 29512 ± 9983  Fig. 584 ± 202 46 ± 16 F 55 ± 18 15 ± 5 F E 13488 ± 4601 7230 ± 2454  G 140 ± 48 66 ± 23 F G 35 ± 12 23 ± 8 F G 14028 ± 4754 10127 ± 3426  J 435 ± 149 112 ± 38 F G 35 ± 12 23 ± 8 F G 3426 ± 12614 31268 ± 1057  K 249 ± 86 99 ± 34 F G 57 F G 50 ± 17 F G 50 F G 50 ± 17 F G 50 F G 50 F G 50 F G 608  B 1629 ± 598 1046 ± 390 F G 526 ± 178 285 ± 96 F G 50 F G 50 F G 608 ± 205 F G 608 ± 205 F G 7 F G 608 F G 7	Α	339	± 133	82	±	32	Sr	G	647	±	220	488	±	165	Na	G	42001 ±	14297	36817	12	1438
Pb E 584 ± 202 46 ± 16	В	47	± 18	23	±	8		J	1786	±	606	1163	±	393		J	54668 ±	18508	47068 ±	15	889
G 140 ± 48 66 ± 23 V G 35 ± 12 23 ± 8 K G 14028 ± 4754 10127 ± 3426    J 435 ± 149 112 ± 38 J 139 ± 47 71 ± 24 J 37220 ± 12614 31268 ± 1057    K 249 ± 86 99 ± 34 K 86 ± 29 50 ± 17 K 24865 ± 8424 17733 ± 6004    A 5166 ± 1863 1823 ± 657 E 9436 ± 3213 203 ± 69 E 20148 ± 6784 4293 ± 1439    B 1629 ± 598 1046 ± 390 Ba G 526 ± 178 285 ± 96 M G 10654 ± 3570 7140 ± 2386    H 380 ± 166 884 ± 334 J 1717 ± 582 608 ± 205 B J 30146 ± 10088 15228 ± 5083    Zn E 9992 ± 3380 1179 ± 398 K 886 ± 301 374 ± 127 K 22225 ± 7459 10154 ± 3397    G 3143 ± 1061 1587 ± 534 E 3 ± 4 8 ± 4119	Н	15	± 11	6	±	2		K	1461	±	496	762	±	258		K	46302 ±	15733	29512 ±	<u> 99</u>	981
J 435 ± 149 112 ± 38	Pb E	584	± 202	46	±	16		E	55	±	18	15	±	5		E	13488 ±	4601	7230 ±	<u> 2</u> 4	454
K 249 ± 86 99 ± 34 K 86 ± 29 50 ± 17 K 24865 ± 8424 17733 ± 6004  A 5166 ± 1863 1823 ± 657 E 9436 ± 3213 203 ± 69 E 20148 ± 6784 4293 ± 1438  B 1629 ± 598 1046 ± 390 Ba G 526 ± 178 285 ± 96 M G 10654 ± 3570 7140 ± 2386  H 380 ± 166 884 ± 334 J 1717 ± 582 608 ± 205 B J 30146 ± 10088 15228 ± 5083  Zn E 9992 ± 3380 1179 ± 398 K 886 ± 301 374 ± 127 K 22225 ± 7459 10154 ± 3399  G 3143 ± 1061 1587 ± 534 E 33 ± 4 8 ± 4119	G	140	± 48	66	±	23	· v ····	G	35	±	12	23	±	8	K	G	14028 ±	4754	10127	<u> 3</u> 4	426
A 5166 ± 1863 1823 ± 657 B 1629 ± 598 1046 ± 390 B 1629 ± 166 884 ± 334  Zn E 9992 ± 3380 1179 ± 398  K 886 ± 301 374 ± 127  K 22225 ± 7459 10154 ± 3399  G 3143 ± 1061 1587 ± 534  E 9436 ± 3213 203 ± 69  M G 10654 ± 3570 7140 ± 2386  G 3143 ± 1061 1587 ± 534	J	435	± 149	112	±	38		J	139	±	47	71	±	24		J	37220 ±	12614	31268	10	)579
B 1629 ± 598 1046 ± 390 Ba G 526 ± 178 285 ± 96 M G 10654 ± 3570 7140 ± 2386 Ba D 1717 ± 582 608 ± 205 B D 30146 ± 10088 15228 ± 5083 B D 30146 ± 10088 B D 30146 ± 10088 D 30146 ± 100	K	249	± 86	99	±	34		K	86	±	29	50	±	17		K	24865 ±	8424	17733	<u> 60</u>	004
H 380 ± 166 884 ± 334	Α	5166	± 1863	1823	±	657		E	9436	±	3213	203	±	69		E	20148 ±	6784	4293	t 14	439
H 380 ± 166 884 ± 334	В	1629	± 598	1046	±	390	Ba ····	G	526	±	178	285	±	96	М	G	10654 ±	3570	7140	± 23	386
G 3143 ± 1061 1587 ± 534 E 3 ± 4 8 ± 4119	Н	380	± 166	884	±	334		J	1717	±	582	608	±	205	g	J	30146 ±	10088	15228	± 5(	083
G 3143 ± 1061 1587 ± 534 E 3 ± 4 8 ± 4119	Zn E	9992	± 3380	1179	±	398		K	886	±	301	374	±	127		K				± 3	397
		3143	± 1061	1587	±	534										Ε				± 41	199
1 7700 . 2005 2000 . 744																	24339		17314		
J 7739 ± 2605   2208 ± 741   Ca G 3 ± 81939   4 ± 5819   Ca G 8186   22949   41609   1395	J	7739	± 2605	2208	±	741	_								Ca	G	·····		•	·····	
K 3776 ± 1272   1579 ± 531 J 3 ± 7 2 ± 8	K	3776	± 1272	1579	±	531										J	3 ±	7	2 =		
50142 16937 28627   K   3 ± 4   1 ± 9617																K				± 96	5170

(on ug)		Me		ΔΜε	Ms		ΔMs			Me		ΔMe	Ms		ΔMs
(en µg)															
	C F	630261 168207	±_	256162 71104	485619	±	195104 47841		C F	130806		516015	510599 46557		242407
		1532156	±		116862	±						60203		±	
N	G H	128939	±	663434	1073006	±±	480119 41503	Pyr	G H	68083	±	511728			294167 14112
	<u>! !</u>			53367 42960884	102373		35690388			2328414	± +	32536 1087422	31776 930689	± +	397183
	K	19074923		17262354	19065610		16734668		 К	1859627	<u>+</u>	•••••	661736	<u>+</u>	298956
		0	±	0	0	±	0		C	288798	±	887803 171973	128952		76541
	C F	12956	±	5415	0		0		F	53656	<u>+</u>	32013	14313	±	8502
	G	52152		19781	48286		18226		G	706255	<u>+</u>	422873	343419	±	205417
Acy	Н	7974		3434	0		0	BaA	Н	32050	<u>+</u>	19365	9560	<u>+</u>	5749
	J	100091		37891	99490	 ±	37586		J	1795619		19303	724322		433048
	K	59040		22396			16767		К	1261785		•••••	604811	•	
			±		44332	±					±	735842			340122
		57109		23792 19003	43299	±	17824		C F	453685		335366	199968	±	147501
	F	45119	±		24685	±	10529			44802	±	33123	10272	±	7574
Ace	G	482160	±	239666 4814	363846	±	177141 4164	Chr	G H	662028		466172 21059	272840		186882 4935
	H	11490	±	474348	10065	±				28166			6635		77635
	J K	999264	±	259164	306139	± .	125442		J K	994225	± .	737732	104817 304253	±	
	C	520599 157916	±	64177	390430	±	177830 36489			955493 737434	±	690261 476104			205983
		28862			86660	±			C F	62012		•••••			
	F	702413	±	12162 277402	23495	±	9857 135428			813226	±	40065 512480	18027		11594 304259
Flu	G				348893	±	7524	BbF	G	40043	±	•••••			8809
	H	13099	±	5372 279409	15937	±			H J			26176	13552	±	
	 К	717702 616708		241748	782242 565510	± ±	310582 219968		К	1839472 1274093	± 	1193124 826977	559442	•	447198 362433
		744293								246956			99592	±	41269
	C F	120996	±	312666 47729	389233	±	153065 23013		C F	27736		103221 11619	4768	<u>+</u> 	1983
		1387744	<u>+</u>	570885	61698 782284	±±	306664			296093	±	123228	239266		98929
Phe	G H		<del>-</del>	25868	38609		15093	BkF	Н	18045		7757	4111		1748
	<u> </u>	2830664		1194376	1400189		520998		<u>!</u>	1083725			270711	<u>+</u>	
	K	1969958	<u>+</u> 	856033	1279000		526056		У	596499	<u>+</u>	252584	282835		
	С	21055	±	8800	0	±	0		С	352244	±	147223	154762		
	F	21102	<u>÷</u>	8781	14354	<u>÷</u>	5913		F	25446	<u>÷</u>	10661	0	<u>÷</u>	0
	G	346760	±	146583	0	<u>-</u>	0		G	393718	±	166481		•	112416
Α	Н	20873	±	8066	8390		3470	BaP	Н	7023	±	3023	0	±	0
	<u>!.'.</u>	142412		58619	145501	±	59607		<u>'</u>	583524	±	246521	0	<u>÷</u>	0
	 К	76126	±	31291	72064	±	29516		K	231484	<u>÷</u>	97979	211915		
	С	949603	±	531731	492384	±	266353		C	242023	±	101171	0	±	0
	F	111782		60269	33984		16469		F	33218	± ±	13910	0	<u>+</u> 	0
		1182233	<u>+</u>	646101	690402		363990				<u>+</u>	179339	0	±	0
Flh	G H	70938	±	39317	24892		12800	IP	G H	0	±	0	27443	±	11679
	<u>!.!</u>	2643733	<u>+</u>	1443852	860133	<u>+</u>	404576		<u>.'.'.</u>	1796879			0	<u>+</u>	0
									У			•••••			
	K	1981767	±	1105829	820476	±	431862	l	ĸ	712903	Í	301019	413077	±	1/4490

		Me		ΔМе	Ms		ΔMs
	С	319427	±	133649	160131	±	66336
	F	70623	±	29598	0	±	0
Bper	G	523526	±	221655	329119	±	138700
	Н	106394	±	45794	0	±	0
	J	845214	±	356526	0	±	0
	K	713235	±	301276	0	±	0

(en μg)		Me		ΔМе	Ms		ΔMs			Me		ΔМе	Ms		ΔMs
	С	223001.8	±	75861.22	177088.86	±	60345	B28	E	124.85	±	51.52	97.71	±	40.14
	E	377991.94	±	267204.68	235939.03	±	179251.4	DEG	ı	11966.19	±	4580.52	3008.57	±	1146.76
4-OP	F	67492.33	±	22878.32	37203.04	±	12663.86	B47	E	67204.9	±	66803.24	53564.33	±	49461.32
	Н	37707.18	±	13070.34	33400.53	±	11699.2	J .,	ı	100304.34	±	101622.3	95168.63	±	89913.18
	I	641929.77	±	417503.34	606074.52	±	477178.82	B99	E	36191.5	±	47863.28	23991.3	±	29599.74
	С	767054.2	±	289788.9	527864.28	±	195598.68	555	ı	0	±	0	2152.31	±	884.06
	E	3515935.11	±	1472720.54	3053442.49	±	1309003.98	B100	E	11476.56	±	4737.46	7163.69	±	2841.52
4-NP	F	1787917.73	±	617278	971072.73	±	333017.44	5100	ı	56524.26	±	22650.28	17990.74	±	7262.64
	Н	1231289.23	±	441846.48	1117063.53	±	388220.1	B153	E	0	±	0	0	±	0
	ı	12022602.2	±	5265708.16	8423619.22	±	3423741.92		ı	28325.95	±	12088.02	5578.79	±	2375.26
BPA	Ε	3646384.1	±	1552881.88	3069398	±	1314104.68	B183	E	14648.72	±	10872.98	8568.22	±	6362.56
	ı	8823970.44	±	3764876.68	7800979.31	±	3308268.74		ı	56498.96	±	41872.8	10275.82	±	7600.6
NPEC1	Ε	2716366.12	±	1094050.74	43286.8	±	43752.44	B209	E	1806147.19	±	1269374.26	609041.44	±	422983.46
	ı	4912118.24	±	1970517.64	4490625.56	±	1806800.54		I	1867513.64	±	1318958.4	463491.26	±	301364.62
OP1EO	E	92367.75	±	72902.86	172165.86	±	98459.54								
	I	317182.4	±	250079.32	225093.64	±	136920.18								
OP2EO	E	75620.24	±	33183.56	35978.22	±	15716.42								
	ı	113175.93	±	49995.5	61948.36	±	27242.72								
NP1EO	Ε	2676375.37	±	1172255.4	1136151.98	±	487032.08								
	ı	5325116.77	±	2348389.76	4041857.86	±	1731542.58								
NP2EO	Ε	1285117.85	±	591552.08	535277.71	±	237363.52								
	I	2622896.1	±	1175835.58	1657863.19	±	745360.56								

en μg)		Me		ΔΜε	Ms		ΔMs			Me		ΔMe	Ms		ΔMs
	С	235127	±	79388	283948	±	94322		С	13361	±	4521	20783	±	6912
,	D	8043	±	3100	44959	±	18505	Sim	F	200443	±	67967	149112	±	49660
Di	F	80627	±	27298	65576	±	21829		Н	0	±	0	0	±	0
וט	Н	19491	±	6680	17478	±	5864		С	3846	±	1296	4113	±	1365
	J	468810	±	187016	53633325	±	21939749	Chlor	F	4572	±	1547	3313	±	1099
	K	44003	±	17431	42079	±	16386		Н	0	±	0	0	±	0
	С	29154	±	9822	36356	±	12035		С	0	±	0	0	±	0
	D	77450	±	31515	86634	±	35307	Ahex	F	0	±	0	2816	±	934
Isop	F	11956	±	4035	8174	±	2711		Н	0	±	0	0	±	0
1300	Н	766	±	261	671	±	224		С	0	±	0	184173	±	76365
	J	107867	±	42715	668660	±	272876	DDD pp	F	0	±	0	0	±	0
	K	44004	±	17432	38017	±	15141		Н	0	±	0	0	±	0
	С	0	±	0	0	±	0		D	0	±	0	0	±	0
	D	0	±	0	23	±	10	Mec	J	0	±	0	0	±	0
Ald	F	0	±	0	0	±	0		K	4986	±	2110	1525	±	644
	Н	0	±	0	0	±	0		D	5125	±	2138	2205	±	906
	J	0	±	0	0	±	0	24M	J	0	±	0	0	±	0
	K	0	±	0	0	±	0		K	74619	±	29133	23909	±	9658
,	С	1822	±	613	1948	±	645		D	53671	±	20794	57407	±	21815
	D	0	±	0	0	±	0	Car	J	284569	±	114296	8597658	±	3512575
Chlorf	F	0	±	0	0	±	0		K	470608	±	192171	402164	±	164229
	Н	0	±	0	0	±	0		Ε	0	±	0	0	±	0
	J	0	±	0	0	±	0	Gly	G	52326	±	22073	21597	±	9112
	K	0	±	0	0	±	0		J	3814052	±	3061398	98905	±	41645
	С	6072	±	2051	7361	±	2441		Ε	0	±	0	0	±	0
Atr	F	7383	±	2501	6074	±	2019	AM	G	39265	±	19069	113420	±	55000
	Н	2298	±	786	2013	±	674		J	2887758	±	1659296	2916919	±	1653358
									Ε	687300	±	274978	0	±	0
								GIA	G	78482	±	33218	37801	±	15943
									J	0	±	0	0	±	0

Annexe 12 : Efficacités massiques évènementielles particulaires des ETM et élements majeurs (hormis Cd, Cu, Ni, Pb et Zn)

	Dis	sous							Parti	culai	ire						
	Campagne	$EME_d$ (%)		Campagne	EM.	$E_p$	(%)		Campagne	EN	$IE_p$	(%)		Campagne	EM	$E_p$	(%)
	E	100 ± 0		E	84	±	8		E	91	±	4		E	88	±	6
Co	J	100 ± 0	۸۵	G	51	±	25	Ti	G	54	±	23	Р	G	57	±	21
	K	100 ± 0	As	J	70	±	16	11	J	75	±	12		J	67	±	17
Мо	G	81 ± 9		K	52	±	25		K	52	±	23	Na	K	658	±	221
IVIO	J	100 ± 0		E	92	±	4		E	85	±	7		E	79	±	12
Pt	K	100 ± 0	Co	G	100	±	0	v	G	44	±	28	K	J	41	±	39
C	Е	35 ± 32		J	76	±	12	V	J	84	±	8		E	90	±	5
Sr	K	37 ± 31		K	54	±	23		K	57	±	21	N4-	G	47	±	27
Fe	E	48 ± 25		E	89	±	6		E	90	±	5	Mg	J	66	±	17
N.4	Е	79 ± 10	Cr	G	87	±	6	Al	G	47	±	26		K	61	±	21
Mn	G	64 ± 18		J	77	±	11	AI	J	62	±	19		E	95	±	11
	Е	100 ± 0		K	60	±	20		K	52	±	24	<b>C</b> -	G	65	±	55
Р	J	100 ± 0		G	97	±	2		E	92	±	4	Ca	J	87	±	17
	K	74 ± 13	Мо	J	88	±	6		G	54	±	23		K	80	±	45
Mg	K	48 ± 25		G	100	±	0	Fe	J	82	±	9		E	99	±	1
Ва	E	47 ± 26	Pt	K	123	±	12		K	57	±	21	D-	G	55	±	23
				E	93	±	4		E	91	±	4	Ва	J	79	±	10
				G	50	±	37		G	52	±	23		K	71	±	15
			Sr	J	75	±	18	Mn	J	76	±	12					
				K	79	±	16		K	55	±	22					

## Annexe 13 : caractérisation des différentes couches de sédiments

## A. Caractérisation physique

#### 1. Matières sèches et matières volatiles

Le point P01 a été divisé en trois couches : surface, couche intermédiaire et le fond. Ces trois parties ainsi que les couches supérieures des points P02, P04, P05 et P07 ont été étudiées sur la campagne IX.

Tableau 1. Teneur en MS et MV sur différentes couches lors de la campagne IX et incertitudes élargies

		IX					
		MS	(%	MB)	MV	(%	MS)
Surface	P01	52	±	4	27	±	3
Intermédiaire	P01	59	±	10	16	±	3
Fond	P01	65	±	11	8	±	2
	P02	53	±	2	22	±	10
Surface	P04	52	±	5	23	±	9
Surface	P05	58	±	2	22	±	3
	P07	59	±	2	22	±	5
	P02	57	±	3	20	±	3
Totale	P04	60	±	5	17	±	6
Totale	P05	65	±	2	15	±	4
	P07	65	±	3	16	±	4

D'après le Tableau 1, on remarque que les sédiments prélevés sur la couche inférieure du bassin présentent une teneur en matières volatiles significativement plus faible que les couches supérieures. Une diminution de la teneur en matière organique avec la profondeur a déjà été mise en avant dans des études antérieures (Yousef et al. 1990).

L'homogénéité des teneurs en matières volatiles entre les points P02, P04, P05 et P07 prélevés en surface a été confirmée par un test de Kruskall-Wallis avec un seuil à 5% (*p-value* de 0.26). Compte tenu des incertitudes, les valeurs sont relativement proches des teneurs sur les échantillons prélevés sur la colonne de sédiments.

## 2. Granulométrie

La granulométrie des différentes couches au point P01 et sur les couches de surface des points P02, P04, P05 et P07 a été étudiée.

Tableau 2. Diamètres médians D50 (µm) et coefficient de variation (%) sur différentes couches

	IX		
		D50 (μm)	CV (%)
Surface	P01	52	6
Intermédiaire	P01	33	2
Fond	P01	32	2
	P02	27	1
Surface	P04	30	2
Surface	P05	30	1
	P07	30	3
	P02	33	2
Tatala	P04	27	1
Totale	P05	32	4
	P07	33	2

D'après les résultats de la campagne IX, il semblerait que la taille des particules soit plus faible sur le fond du bassin pour le point P01 (cf Tableau 2). La différence observée entre les trois couches est confirmée par le test de Kruskall-Wallis (*p-value* de 0.0273). Les particules les plus fines peuvent avoir migré plus facilement que ce qui est observé habituellement. Cependant ces résultats restent à confirmer par des campagnes supplémentaires.

Les diamètres médians D50 sont très proches pour les 4 points prélevés en surface. Cette homogénéité est confirmée par le test de Kruskall-Wallis (*p-value* de 0.07 mais proche du seuil 0.05). De même que pour les MS et MV, les diamètres médians des sédiments de surface sont très proches des diamètres des sédiments en mélange.

## 3. Synthèse de la caractérisation physique

La caractérisation physique de différentes couches d'un même point indique que la teneur en matières volatiles est plus faible au fond du bassin, ce qui est peut être assez logique et en accord avec des études similaires. Cependant les valeurs restent du même ordre. Par contre, le diamètre médian des particules semble également suivre cette tendance sur ce point. La remise en suspension lors d'un évènement pourrait expliquer cette observation.

## B. Les teneurs en micropolluants

#### 1. Les éléments traces métalliques et élements majeurs

Le point P01 a été étudié sur toute sa profondeur et pour l'ensemble des ETM et élements majeurs lors de la campagne IX. Les résultats sont présentés sur les figures suivantes.

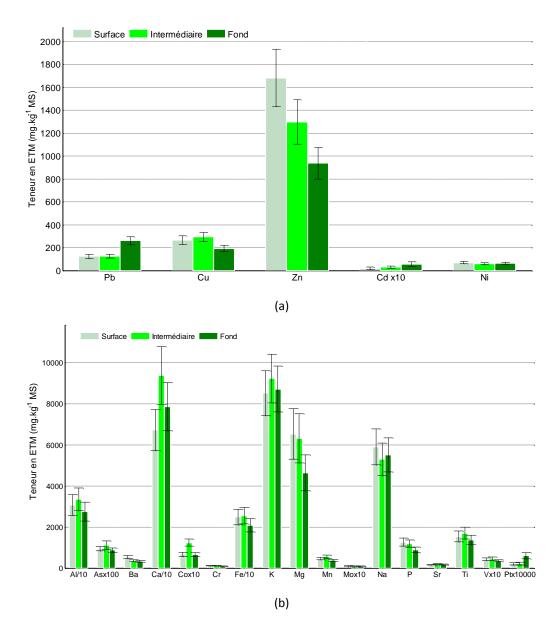


Figure 1. Comparaison des teneurs en ETM sur trois couches du point P01

Il n'y a pas de tendance générale sur la répartition des ETM au sein des différentes couches étudiées. On remarque notamment que la teneur en Pb semble plus importante au fond du bassin, de même que le Cd ou encore le Pt alors qu'elle parait la plus faible pour le Cu ou encore le Zn. Pour ces deux composés seulement, cette observation est cohérente avec une étude antérieure indiquant que les teneurs en ETM diminuent avec la profondeur (Guo 1997). Nous nous garderons cependant de conclure sur si peu d'information.

#### 2. Les HAPs

D'après la Figure 2, la contamination en HAPs ne semble pas varier avec la profondeur. La somme des 10 HAPs est proche entre la surface, la couche intermédiaire et le fond du bassin au point P01, respectivement égale à 1 210, 1 668 et 919  $\mu$ g.kg<sup>-1</sup> MS.

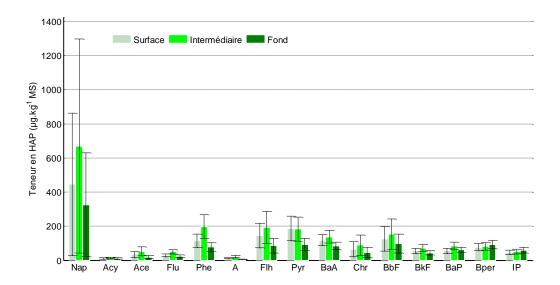


Figure 2. Comparaison des teneurs en HAPs sur trois couches du point P01

## 3. Les Alkylphénols, alkylphénols éthoxylates et Bisphénol A

OP1EO n'a jamais été détecté au niveau du point P01 ce qui confirme une variabilité spatiale pour ce composé. Les incertitudes globales ne permettent pas de conclure à une répartition verticale de la pollution en APs, APEos et Bisphénol A.

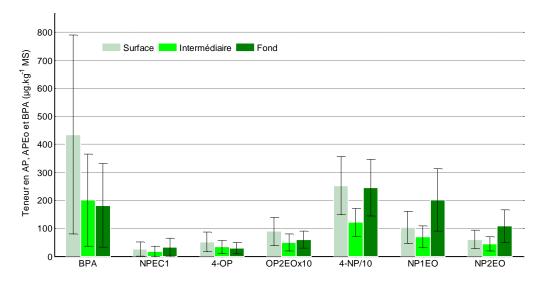


Figure 3. Comparaison des teneurs en APs, APEos et BPA sur trois couches du point P01

## 4. Les PBDEs

L'étude des différentes couches au point P01 n'indique pas de différence de teneur en PBDE entre la surface, la couche intermédiaire et le fond du bassin comme le montre la Figure 4 sauf peut-être pour le B209. On notera

également que le PBDE B28 n'a pas été détecté en surface et que le B100 n'a pas été trouvé sur le fond. Là encore trop peu de données sont présentes pour conclure.

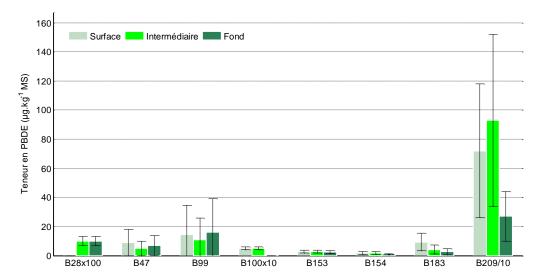


Figure. 4. Comparaison des teneurs en PBDEs sur trois couches du point P01

## 5. Les pesticides

Seuls 6 pesticides sur 30 ont été détectés lors de l'étude de la teneur en pesticides à différentes profondeurs au point P01. Les teneurs pour ces substances sont présentées sur la figure 5.

On remarque également pour ce point la présence de Diflufénicanil mais également du Tébuconazole (qui n'a jamais été détecté sur les échantillons de RUTP). Il peut être utilisé comme fongicide ou biocide.

Sur le point P01, il y a une variabilité inter-substances puisque le Diuron présente la teneur la plus élevée à la surface de même que le Tebuconazole alors que les teneurs en Glyphosate ou Carbendazime sont similaires sur les trois couches.

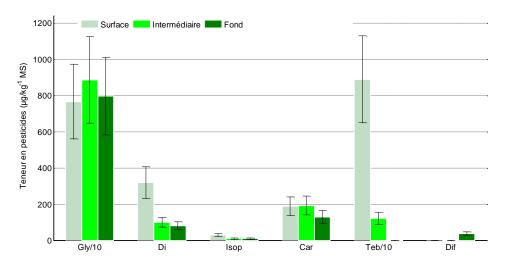


Fig. 5. Comparaison des teneurs en pesticides sur trois couches du point P01

#### 6. Conclusions

L'étude de la répartition de la pollution sur les couches de sédiments n'a pas montré de tendance générale à l'augmentation ou la diminution avec la profondeur. La variabilité inter-couches est masquée par les incertitudes. Toutefois, les teneurs en cuivre et zinc sont cependant plus faibles en fond de l'ouvrage, ce qui semble être également le cas pour B209.

## Annexe 14 : teneurs en micropolluants dans les sédiments accumulés et incertitudes élargies

Tableau 1. Teneurs en ETM et élements majeurs dans les sédiments accumulés et incertitude élargie – campagne IX (en mg.kg<sup>-1</sup> MS)

					Ec	hantillo	on moy	en					SL	ırfa	ce	interi	mér	diaire	S	ocl	e						sur	face					
		P02			P04			P05		l	P07	,					P01	-			_	ı	P02			P04		F	205		Р	07	
Pb	245	±	35	155	±	22	141	±	20	182	±	26	124	±	18	126	±	18	260	±	37	146	±	21	156	±	22	192	±	27	145	±	21
Cu	269	±	38	262	±	37	260	±	37	240	±	34	266	±	38	293	±	41	193	±	27	268	±	38	260	±	37	251	±	35	263	±	37
Zn	1517	±	226	1636	±	243	1704	±	253	1317	±	196	1682	±	250	1298	±	193	937	±	139	1786	±	266	1634	±	243	1429	±	212	1631	±	242
Cd	5.5	±	2	2.7	±	1	2.7	±	1	4	±	1	1.9	±	1	2.9	±	1	5.6	±	2	2.9	±	1	2.8	±	1	4	±	1	2.5	±	1
Ni	75	±	11	73	±	10	72	±	10	73	±	10	70	±	10	60	±	8	62	±	9	75	±	11	72	±	10	70	±	10	68	±	10
Al	31734	±	5205	36359	±	5963	36150	±	5929	33941	±	5567	30713	±	5037	33524	±	5498	27553	±	4519	34635	±	5681	36276	±	5950	35146	±	5764	34636	± 5	5681
As	11	±	2	11.5	±	2	12	±	2	11	±	2	9.4	±	1	11.2	±	2	8.8	±	1	11.8	±	2	11.1	±	2	12.1	±	2	10.9	±	2
Ва	387	±	50	438	±	56	424	±	54	388	±	50	545	±	70	357	±	46	341	±	44	457	±	59	433	±	55	431	±	55	409	±	52
Ca	78625	±	11688	68097	±	10123	71025	±	10559	81484	±	12113	67322	±	10008	93897	±	13959	78705	±	11700	66461	±	9880	67450	±	10027	75780	±	11266	71078	± 1	.0567
Co	68	±	10	62	±	9	71	±	11	94	±	14	67	±	10	124	±	18	66	±	10	69	±	10	62	±	9	81	±	12	94	±	14
Cr	116	±	16	110	±	15	106	±	14	107	±	14	110	±	15	108	±	15	91	±	12	111	±	15	105	±	14	103	±	14	104	±	14
Fe	25507	±	3984	28547	±	4459	28205	±	4406	25717	±	4017	24902	±	3890	25549	±	3991	20748	±	3241	27392	±	4279	28545	±	4459	26916	±	4204	27143	± 4	4240
K	8576	±	1098	9220	±	1181	9370	±	1200	8988	±	1151	8534	±	1093	9240	±	1183	8723	±	1117	8990	±	1151	9186	±	1176	9221	±	1181	8778	± 1	1124
Mg	6352	±	1198	7263	±	1370	7236	±	1365	6387	±	1205	6539	±	1234	6319	±	1192	4650	±	877	7018	±	1324	7195	±	1358	6630	±	1251	7101	± 1	1340
Mn	453	±	64	486	±	69	530	±	75	480	±	68	456	±	64	553	±	78	378	±	53	532	±	75	484	±	68	464	±	66	520	±	74
Мо	10.8	±	3	8.9	±	2	9.2	±	3	9.3	±	3	9.5	±	3	7.8	±	2	7.8	±	2	9.4	±	3	9	±	3	9	±	3	9	±	3
Na	5359	±	797	6011	±	894	5886	±	875	5768	±	857	5916	±	879	5299	±	788	5516	±	820	5741	±	853	5949	±	884	5726	±	851	5921	±	880
Р	1190	±	186	1476	±	231	1454	±	227	1067	±	167	1263	±	197	1183	±	185	884	±	138	1429	±	223	1464	±	229	1177	±	184	1351	±	211
Sr	166	±	17	156	±	16	162	±	17	173	±	18	155	±	16	190	±	20	176	±	18	154	±	16	154	±	16	167	±	17	161	±	17
Ti	1798	±	309	2161	±	372	1987	±	342	1811	±	312	1536	±	264	1702	±	293	1365	±	235	2010	±	346	1989	±	342	1814	±	312	2054	±	353
V	45	±	6	54	±	8	54	±	8	48	±	7	43	±	6	46	±	7	36	±	5	51	±	7	54	±	8	50	±	7	52	±	7
Pt*	61	±	16	29	±	8	33	±	9	26	±	7	21	±	6	22	±	6	60	±	16	27	±	7	20	±	5	20	±	5	23	±	6

<sup>\*</sup>En μg.kg<sup>-1</sup>

Tableau 2. Teneurs en HAPs dans les sédiments accumulés et incertitude élargie – campagne IX (en μg.kg<sup>-1</sup> MS)

					Ec	hantil	lon mo	yen					9	surfa	асе	inte	rmé	diaire		soc	le						sur	face					
	F	202		F	P04		ı	205		F	207						P0	1				ı	202			P04		F	05			P07	
Nap	0	±	0	745	±	697	163	±	152	784.0	±	733	446	±	417.2	670	±	626.7	326	±	304.9	101	±	94	813	±	760	37	±	35	810	±	758
Acy	12	±	3	15	±	4	14	±	4	12.0	±	3	11	±	3.0	14	±	3.8	11	±	3.0	10	±	3	16	±	4	10	±	3	13	±	4
Ace	24	±	12	48.0	±	25	31.0	±	16	17.0	±	9	34	±	17.7	52	±	27.0	19	±	9.9	31	±	16	37	±	19	25	±	13	22	±	11
Flu	35	±	9	45.0	±	12	33.0	±	9	24.0	±	6	30	±	8.1	50	±	13.5	24	±	6.5	29	±	8	34	±	9	25	±	7	29	±	8
Phe	93	±	32	148.0	±	51	98.0	±	34	102.0	±	35	115	±	39.7	198	±	68.3	78	±	26.9	115	±	40	132	±	46	91	±	31	114	±	39
Α	5.15	±	1	37.0	±	10	5.3	±	1	16.0	±	4	13	±	3.5	22	±	5.9	5	±	1.3	21	±	6	23	±	6	5.25	±	1	23	±	6
Flh	111	±	54	193.0	±	95	136.0	±	67	140.0	±	69	146	±	71.6	193	±	94.6	87	±	42.7	187	±	92	179	±	88	138	±	68	195	±	96
Pyr	113	±	43	192.0	±	74	140.0	±	54	143.0	±	55	187	±	71.7	184	±	70.5	94	±	36.0	191	±	73	181	±	69	158	±	61	185	±	71
BaA	85	±	23	155.0	±	42	135.0	±	36	136.0	±	37	119	±	32.0	138	±	37.2	85	±	22.9	133	±	36	164	±	44	135	±	36	178	±	48
Chr	47	±	32	131.0	±	89	88.0	±	60	89.0	±	60	66	±	44.7	89	±	60.3	45	±	30.5	108	±	73	105	±	71	92	±	62	112	±	76
BbF	86	±	49	209.0	±	119	167.0	±	95	171.0	±	97	126	±	71.7	154	±	87.6	98	±	55.7	153	±	87	187	±	106	137	±	78	214	±	122
BkF	59	±	16	72.0	±	19	68.0	±	18	75.0	±	20	56	±	15.1	72	±	19.4	44	±	11.8	81	±	22	77	±	21	59	±	16	91	±	25
BaP	44	±	12	91.0	±	25	63.0	±	17	68.0	±	18	56	±	15.1	85	±	22.9	61	±	16.4	76	±	20	85	±	23	52	±	14	101	±	27
Bper	64	±	17	113.0	±	30	105.0	±	28	101.0	±	27	77	±	20.7	81	±	21.8	92	±	24.8	82	±	22	100	±	27	65	±	18	112	±	30
IP	19	±	5	81.0	±	22	60.0	±	16	56.0	±	15	46	±	12.4	51	±	13.7	59	±	15.9	47	±	13	60	±	16	42	±	11	72	±	19

#### Annexes

Tableau 3. Teneurs en APs, APEos et BPA dans les sédiments accumulés et incertitude élargie – campagne IX (en μg.kg<sup>-1</sup> MS)

					Ecl	hantillo	n moyer	1					S	urfa	ice	inter	mé	diaire		soc	le						su	rface					
		P02			P04			P05	i		P07	•					P0:	1					P02			P04			P05			P07	
BPA	325.0	±	265.2	101.0	±	82.4	120.0	±	97.9	131.0	±	106.9	435	±	355.0	201	±	164.0	182	±	148.5	309	±	252	223	±	182	27	±	22	216	±	176
NPEC1	26.0	±	25.4	21.0	±	20.5	17.0	±	16.6	16.0	±	15.6	26	±	25.4	18	±	17.6	33	±	32.2	13	±	13	16	±	16	31	±	30	37	±	36
4-OP	58.0	±	38.7	28.0	±	18.7	32.0	±	21.4	33.0	±	22.0	52	±	34.7	34	±	22.7	30	±	20.0	30	±	20	32	±	21	98	±	65	60	±	40
OP1EO	68.0	±	30.0	0.0	±	0.0	0.0	±	0.0	53.0	±	23.4	0	±	0.0	0	±	0.0	0	±	0.0	0	±	0	57	±	25	0	±	0	0	±	0
OP2EO	6.0	±	3.4	6.0	±	3.4	6.0	±	3.4	6.0	±	3.4	9	±	5.0	5	±	2.8	6	±	3.4	5	±	3	5	±	3	8	±	4	6	±	3
4-NP	3047.0	±	1256.3	1907.0	±	786.3	2497.0	±	1029.5	837.0	±	345.1	2527	±	1041.9	1217	±	501.8	2454	±	1011.8	1470	±	606	765	±	315	2614	±	1078	2164	±	892
NP1EO	275.0	±	151.0	180.0	±	98.9	155.0	±	85.1	87.0	±	47.8	104	±	57.1	70	±	38.4	202	±	110.9	75	±	41	50	±	27	98	±	54	129	±	71
NP2EO	94.0	±	51.6	90.0	±	49.4	74.0	±	40.6	32.0	±	17.6	60	±	33.0	45	±	24.7	108	±	59.3	37	±	20	26	±	14	58	±	32	74	±	41

Tableau 4. Teneurs en PBDEs dans les sédiments accumulés et incertitude élargie – campagne IX (en μg.kg<sup>-1</sup> MS)

					E	chantillo	on moy	en					su	rfac	e	inter	mé	diaire	,	socle	9						surf	ace					
		P02			P04	ļ		P05			P07						P01						P02		ſ	P04			P05		F	207	
B28	0.1	±	0.0	0.3	±	0.1	0.2	±	0.1	0.1	±	0.0	0	±	0.0	0.1	±	0.0	0.1	±	0.0	0.26	±	0.1	0.1	±	0.0	0.1	±	0.0	0.1	±	0.0
B47	17.0	±	17.7	7.8	±	8.1	9.0	±	9.4	5.8	±	6.0	8.99	±	9.4	4.89	±	5.1	6.91	±	7.2	6.27	±	6.6	5.39	±	5.6	5.75	±	6.0	6.17	±	6.4
В99	32.6	±	45.8	17.3	±	24.3	20.3	±	28.4	13.1	±	18.4	14.51	±	20.4	10.89	±	15.3	16.23	±	22.8	13.51	±	19.0	11.77	±	16.5	13.6	±	19.1	12.3	±	17.3
B100	0.5	±	0.1	1.2	±	0.3	0.5	±	0.1	0.5	±	0.1	0.5	±	0.1	0.5	±	0.1	0	±	0.0	1.24	±	0.3	0.45	±	0.1	0.45	±	0.1	0.45	±	0.1
B153	4.9	±	2.1	3.4	±	1.4	4.1	±	1.7	3.0	±	1.3	2.86	±	1.2	2.85	±	1.2	2.3	±	1.0	3.62	±	1.5	2.44	±	1.0	4.24	±	1.8	2.67	±	1.1
B154	2.8	±	0.9	2.2	±	0.7	1.9	±	0.6	1.3	±	0.4	1.86	±	0.6	1.79	±	0.6	1.29	±	0.4	1.88	±	0.6	1.4	±	0.5	1.63	±	0.5	1.66	±	0.6
B183	9.9	±	6.7	5.7	±	3.9	4.8	±	3.3	4.1	±	2.8	9.34	±	6.3	4.2	±	2.8	2.64	±	1.8	4.72	±	3.2	4.82	±	3.3	12.08	±	8.2	4.69	±	3.2
B209	536.1	±	341.9	576.5	±	367.7	495.3	±	315.9	466.0	±	297.2	722.04	±	460.6	925.51	±	590.4	273.24	±	174.3	643.03	±	410.2	555.44	±	354.3	530.3	±	338.3	602.67	±	384.4

Tableau 5. Teneurs en pesticides dans les sédiments accumulés et incertitude élargie – campagne IX (en μg.kg<sup>-1</sup> MS)

					Ec	hantillo	n moyer	1					9	urfa	ice	inte	rméc	liaire	S	ocle							surf	ace					
		P02	2		P04			P05			P07						P01					1	P02			P04			P05			P07	
Gly	8683	±	2338	8939	±	2407	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>10468</td><td>±</td><td>2819</td><td>7671</td><td>±</td><td>2065.5</td><td>8870</td><td>±</td><td>2388.3</td><td>7980</td><td>±</td><td>2149</td><td>8970</td><td>±</td><td>2415</td><td>9500</td><td>±</td><td>2558</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>8347</td><td>±</td><td>2247</td></lod<></td></lod<>	±	0	10468	±	2819	7671	±	2065.5	8870	±	2388.3	7980	±	2149	8970	±	2415	9500	±	2558	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>8347</td><td>±</td><td>2247</td></lod<>	±	0	8347	±	2247
AM	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>1884</td><td>±</td><td>686</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><old< td=""><td>±</td><td>0</td><td>3991</td><td>±</td><td>1453</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></old<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	1884	±	686	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><old< td=""><td>±</td><td>0</td><td>3991</td><td>±</td><td>1453</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></old<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><old< td=""><td>±</td><td>0</td><td>3991</td><td>±</td><td>1453</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></old<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><old< td=""><td>±</td><td>0</td><td>3991</td><td>±</td><td>1453</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></old<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><old< td=""><td>±</td><td>0</td><td>3991</td><td>±</td><td>1453</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></old<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><old< td=""><td>±</td><td>0</td><td>3991</td><td>±</td><td>1453</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></old<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><old< td=""><td>±</td><td>0</td><td>3991</td><td>±</td><td>1453</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></old<></td></lod<>	±	0	<old< td=""><td>±</td><td>0</td><td>3991</td><td>±</td><td>1453</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></old<>	±	0	3991	±	1453	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<>	±	0
GIA	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>2532</td><td>±</td><td>682</td><td>20.1</td><td>±</td><td>5</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>400</td><td>±</td><td>108</td><td>1489</td><td>±</td><td>401</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>2532</td><td>±</td><td>682</td><td>20.1</td><td>±</td><td>5</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>400</td><td>±</td><td>108</td><td>1489</td><td>±</td><td>401</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	2532	±	682	20.1	±	5	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>400</td><td>±</td><td>108</td><td>1489</td><td>±</td><td>401</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>400</td><td>±</td><td>108</td><td>1489</td><td>±</td><td>401</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>400</td><td>±</td><td>108</td><td>1489</td><td>±</td><td>401</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>400</td><td>±</td><td>108</td><td>1489</td><td>±</td><td>401</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<>	±	0	400	±	108	1489	±	401	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<>	±	0
Di	90	±	24	20	±	5	630	±	170	570	±	153	320	±	86.2	100	±	27	80	±	22	230	±	62	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>1710</td><td>±</td><td>460</td><td>80</td><td>±</td><td>22</td></lod<>	±	0	1710	±	460	80	±	22
Isop	10	±	3	10	±	3	10	±	3	30	±	8	30	±	3.0	10	±	3	10	±	3	10	±	3	10	±	3	40	±	11	10	±	3
Ald	570	±	153	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>16.2</td><td>±</td><td>4</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>16.2</td><td>±</td><td>4</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	16.2	±	4	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>16.2</td><td>±</td><td>4</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>16.2</td><td>±</td><td>4</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>16.2</td><td>±</td><td>4</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>16.2</td><td>±</td><td>4</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	16.2	±	4	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<>	±	0
Mec	28.8	±	8	28.8	±	8	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><ld< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></ld<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><ld< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></ld<></td></lod<>	±	0	<ld< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></ld<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td>28.8</td><td>±</td><td>8</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	28.8	±	8	28.8	±	8	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<>	±	0
24M	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>19.8</td><td>±</td><td>5</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	19.8	±	5	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<>	±	0
Car	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>210</td><td>±</td><td>57</td><td>660</td><td>±</td><td>178</td><td>190</td><td>±</td><td>51</td><td>192</td><td>±</td><td>52</td><td>130</td><td>±</td><td>35</td><td>201</td><td>±</td><td>54</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>40</td><td>±</td><td>11</td><td>180</td><td>±</td><td>48</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>210</td><td>±</td><td>57</td><td>660</td><td>±</td><td>178</td><td>190</td><td>±</td><td>51</td><td>192</td><td>±</td><td>52</td><td>130</td><td>±</td><td>35</td><td>201</td><td>±</td><td>54</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>40</td><td>±</td><td>11</td><td>180</td><td>±</td><td>48</td></lod<></td></lod<>	±	0	210	±	57	660	±	178	190	±	51	192	±	52	130	±	35	201	±	54	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>40</td><td>±</td><td>11</td><td>180</td><td>±</td><td>48</td></lod<>	±	0	40	±	11	180	±	48
Dif	1350	±	363	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>36.6</td><td>±</td><td>10</td><td>1830</td><td>±</td><td>493</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>36.6</td><td>±</td><td>10</td><td>2000</td><td>±</td><td>539</td><td>2100</td><td>±</td><td>565</td><td>1850</td><td>±</td><td>498</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	36.6	±	10	1830	±	493	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>36.6</td><td>±</td><td>10</td><td>2000</td><td>±</td><td>539</td><td>2100</td><td>±</td><td>565</td><td>1850</td><td>±</td><td>498</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>36.6</td><td>±</td><td>10</td><td>2000</td><td>±</td><td>539</td><td>2100</td><td>±</td><td>565</td><td>1850</td><td>±</td><td>498</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<>	±	0	36.6	±	10	2000	±	539	2100	±	565	1850	±	498	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<>	±	0
Teb	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>8900</td><td>±</td><td>2396</td><td>1215</td><td>±</td><td>327</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>8900</td><td>±</td><td>2396</td><td>1215</td><td>±</td><td>327</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>8900</td><td>±</td><td>2396</td><td>1215</td><td>±</td><td>327</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td>8900</td><td>±</td><td>2396</td><td>1215</td><td>±</td><td>327</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	8900	±	2396	1215	±	327	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td><td><lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<></td></lod<>	±	0	<lod< td=""><td>±</td><td>0</td></lod<>	±	0

## Annexe 15 : Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP)

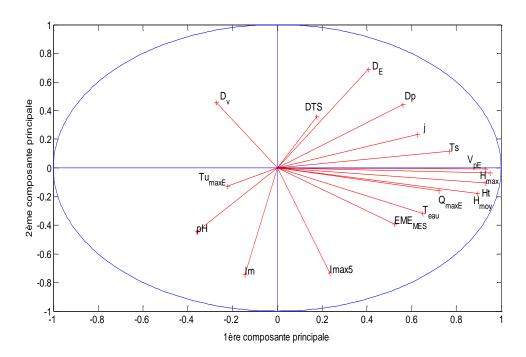


Figure 1. Analyse en Composantes Principales (cercle de corrélation) (La variance expliquée est de 38% pour le premier axe et 15% pour le deuxième).

# Annexe 16: Combinaisons de variables explicatives selon la méthode LOOCV

Tableau 1. Analyse des corrélations -EME<sub>MES</sub>

J	Dp	Ht	DTS	lm	Imax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
		Х														0.4017	7.4538	0.1983
		Х		Х												0.5121	6.4920	0.3295
				Х		Х		Х								0.6524	6.9185	0.3983
Χ						Х	Х	Х								0.8190	5.3880	0.5236
				Х				Х		х		Χ	Χ			0.8136	5.1020	0.6107
		Х		Х						Х	Х	Χ			Х	0.9040	4.6001	0.7140
		Х	Χ	Х						Х	Х	Χ			Х	0.9469	4.3530	0.7349
Χ		Х	Χ	Х						х	Х	Х			х	0.9735	3.6003	0.8322
Χ		Х	Χ	Х				Х		х	Х	Х			х	0.9900	3.4722	0.8339
Χ			Χ	х		Х		Х	х	х	Х	Х		Х		0.9986	1.9469	0.9534
Χ	Χ		Χ			Х		Х	х	х	Х	Х	Х	Х		0.9999	0.8824	0.9874
Χ	Χ	Х	Χ	Х			Х	Х	х	Х		Х	Х		Х	1.0000	0.1578	0.9996
Χ	Χ	Х	Χ	Х		Х	Х		Х	х	Χ	Χ	Х		Χ	1.0000	0.2405	0.9974
Χ	Χ	Х	Χ	Х		Х	Х	Х	Х	Х	Х	Χ	Х		Х	1.0000	0.2529	0.9970

Tableau 2. Analyse des corrélations -EME<sub>MVS</sub>

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	Im	lmax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
X																	0.813	8.242	0.398
					Х						Х						0.999	1.798	0.976
				Х											Х	Х	1.000	0.138	1.000
							Х	Х				х	Х				1.000	0.079	1.000
							Х	Х	Х			Х	Х				1.000	0.079	1.000

## Tableau 3. Analyse des corrélations - $EME_{COP}$

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	Im	lmax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
		Х															0.927	3.653	0.726
X	Х																0.992	1.388	0.958
						Х					Х					Х	1.000	0.068	0.999
	х			Х				Х								Х	1.000	0.001	0.999
	Х	Х	Х		Х							Х					1.000	0.008	0.999

## Tableau 4. Analyse des corrélations – EME<sub>Zn</sub>

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	lm	lmax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
															Х		0.751	10.555	0.261
															Х	Х	0.997	2.911	0.921
		Χ		Х			Χ										1.000	0.003	1.000
		Х		х			Х		Х								1.000	0.003	1.000
		Χ		Х			Χ		Х							Х	1.000	0.003	1.000
Х			Х		Х			Х	Х						Х		1.000	0.068	1.000

## Tableau 5. Analyse des corrélations –EME<sub>Pb</sub>

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	Im	Imax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
										Χ							0.699	8.647	0.374
										Х		Χ					0.900	8.910	0.469
						Х			Х	Х							0.998	2.580	0.932
	Х							Х			х				Χ		1.000	0.558	0.998
		Х						Х		Х	Х					Х	1.000	0.001	1.000
						Х		Х	Х	Χ					Х	Х	1.000	0.053	1.000
X	Х	Х	Х		Х		Х									Х	1.000	0.116	1.000

## Tableau 6. Analyse des corrélations -EME<sub>cu</sub>

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	lm	lmax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
															Х		0.669	14.050	0.157
Χ															Х		0.891	10.809	0.226
					Х					Х				Х			0.999	1.316	0.991
Χ			Х			Х								Х			1.000	0.026	1.000
	Х				Х	Х				Х			Х				1.000	0.005	1.000
	Х				Х	Х				Χ			Х	Х			1.000	0.005	1.000

## Tableau 7. Analyse des corrélations $-EME_{Ni}$

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	lm	lmax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
												Χ					0.652	10.401	0.246
				Χ		Х											0.956	5.444	0.828
				Х		Χ									Χ		1.000	0.340	0.999
										х		Х		Х		Х	1.000	0.125	1.000
							Χ			х	Х	Χ			Х		1.000	0.271	1.000
					Х		Χ			Х	Х	Χ			Х		1.000	0.271	1.000

# Tableau 8. Analyse des corrélations $-EME_{Bper}$

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	lm	Imax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
•							Χ	Х		Х			Х				1.000	0.132	1.000
Χ	Х						Х			х	х						1.000	0.424	0.999

## Tableau 9. Analyse des corrélations – EME<sub>IP</sub>

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	Im	Imax5	V <sub>pE</sub>	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
					Χ					Х				Х	Х		1.000	0.052	1.000
						Х		Χ	Χ			Χ				Χ	1.000	1.614	0.995

## Tableau 10. Analyse des corrélations $-EME_{BkF}$

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	Im	lmax5	$V_{pE}$	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	$T_{eau}$	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
											Χ						0.747	7.664	0.350
X														Х			0.999	1.168	0.989
X												Χ		Х			1.000	0.075	1.000
X		Х		Х			Χ										1.000	0.014	1.000
X		Х		Χ			Х	Х									1.000	0.014	1.000

## Tableau 11. Analyse des corrélations -EME<sub>Pyr</sub>

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	lm	lmax5	$V_{pE}$	H <sub>moy</sub>	H <sub>max</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
		Х					Χ										0.963	3.118	0.707
						Х		Х							Χ		1.000	0.344	0.996
	х						Χ						Х		Х		1.000	0.031	1.000
	Х				Х		Χ						Х		Χ		1.000	0.031	1.000

#### Annexes

Tableau 12. Analyse des corrélations  $-EME_{BaA}$ 

EME <sub>MES</sub>	J	Dp	Ht	DTS	lm	lmax5	$V_{pE}$	H <sub>moy</sub>	$H_{\text{max}}$	D <sub>v</sub>	D <sub>E</sub>	T <sub>eau</sub>	рН	Q <sub>maxE</sub>	Tu <sub>maxE</sub>	Ts	NS calage	RMSE	NS validation
											Х						0.896	4.089	0.728
			Х								Х						0.991	2.323	0.914
							Х		Х			Χ					1.000	0.378	0.998
	Х		Х	Х												Х	1.000	0.073	1.000
				Χ						х	Х	Χ					1.000	0.170	1.000
				Χ	Х	Х				Х	Χ	Χ					1.000	0.170	1.000

# Annexe 17 : Ecart relatif entre les $EME_p$ expérimentales et calculées par le modèle empirique de décantation

Tableau 1 : Ecart relatif entre les  $EME_p$  expérimentales et calculées – ETM et élements majeurs

	Campagne	écart relatif		Campagne	écart relatif		Campagne	écart relatif		Campagne	écart relatif
	E	35%		Е	33%		E	37%		Α	40%
As	G	31%	V	G	9%	Mg	G	30%		В	51%
713	J	23%	ľ	J	2%	1418	J	23%	Ni	Е	31%
	K	27%		K	27%		K	62%	141	G	49%
	E	29%		E	23%		E	59%		J	21%
Со	G	100%	Al	G	20%	Ca	G	78%		K	28%
Co	J	8%	/ 11	J	37%	Cu	J	74%		Α	13%
	K	25%		K	17%		K	78%		В	0%
	E	26%		E	25%		E	31%		Н	100%
Cr	G	37%	Fe	G	5%	Ва	G	26%	Pb	Е	26%
Ċ.	J	2%	10	J	4%	Du	J	17%		G	7%
	K	12%		K	4%		K	38%		J	9%
Мо	G	85%		E	31%	Pt	G	41%		K	3%
	J	38%	Mn	G	2%		K	100%		Α	56%
	E	66%	14111	J	8%		Α	76%		В	78%
Sr	G	77%		K	1%		В	94%	Zn	E	32%
31	J	75%		E	26%	Cd	E	31%	211	G	25%
	K	84%	Р	G	0%	Cu	G	32%		J	17%
	E	24%		J	4%		J	19%		K	37%
Ti	G	7%	Na	K	93%		K	44%			
'''	J	14%	K	E	62%		Α	24%			
	K	15%	K	J	49%		В	40%			
						Cu	E	28%			
						Cu	G	7%			
							J	6%			
							K	15%			

Tableau 2. Ecart relatif entre les  $EME_p$  expérimentales et calculées - HAPs

	Campagne	écart relatif		Campagne	écart relatif		Campagne	écart relatif
Acy	F	99%		С	8%		С	8%
ACY	Н	99%		F	2%	BaP	F	19%
Ace	J	43%	Pyr	Н	3%	Dar	Н	29%
	С	70%		J	6%		J	13%
Flu	G	25%		K	18%		С	48%
	Н	73%		С	7%		F	19%
	С	32%	BaA	Н	1%	IP	G	41%
	F	23%	Dart	J	45%		J	13%
Phe	G	21%		K	9%		K	47%
	Н	2%		F	4%		С	3%
	J	7%	Chr	Н	7%		F	19%
	С	99%	Cili	J	3%	Bper	Н	29%
Α	G	99%		K	15%		J	13%
	Н	100%		F	14%		K	38%
	F	4%	BbF	Н	7%			
Flh	Н	6%		J	39%			
	J	4%		С	14%			
	K	7%		F	3%			
			BkF	Н	8%			
				J	15%			
				K	18%			

Tableau 3. Ecart relatif entre les  $\mathit{EME}_p$  expérimentales et calculées – AP, APEO, PBDE et pesticides

	Campagnes	écart relatif		Campagnes	écart relatif
4-OP	С	23%	Isop	D	95%
4-NP	I	11%	Mec	K	9%
OP2EO	Е	66%	Car	K	97%
UPZEU	1	67%	Gly	G	5%
NP1EO	E	54%	GIA	E	94%
NPIEU	1	60%	GIA	G	20%
NP2EO	E	52%			
NPZEU	I	64%			
B28	ı	77%			
D100	E	54%			
B100	1	94%			
B153	ı	100%			
B183	E	34%			
B193	I	22%			
B209	E	15%			
D2U9	I	20%			

## **Publications, communications**

#### Publications dans revues à comité de lecture

- **Sébastian C.**, Barraud S., Ribun S., Zoropogui A., Blaha D., Becouze-Lareure C., Lipeme Kouyi G., Cournoyer B. (2013). Accumulated sediments in a detention basin: chemical and microbial hazards assessment linked to hydrological processes. *Environmental Science and Pollution Research* (DOI: 10.1007/s11356-013-2397-z).
- **Sébastian C.**, Barraud S., Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Visiedo R. (2013). Stormwater retention basin efficiency regarding micropollutants loads and ecotoxicity. *Water Science and Technology* (DOI: 10.2166/wst.2013.807).
- **Sébastian C.** et Barraud S. (2012). Effet d'un bassin de retenue-décantation des eaux pluviales sur les flux de micropolluants. Approche globale. *Techniques Sciences et Méthodes (accepté)*.
- Gasperi J., **Sébastian C.**, Ruban V., Delamain M., Percot S., Wiest L., Mirande C., Caupos E., Demare D., Diallo Kessoo M., Saad M., Schwartz J-J., Dubois P., Fratta C., Wolff H., Moilleron R., Chebbo G., Cren C., Millet M., Barraud S., Gromaire M-C. (2013). Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations and atmospheric contribution for a wide range of contaminants on three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research* (DOI: 10.1007/s11356-013-2396-0).
- Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Barraud S., **Sébastian C.**, Becouze-Lareure C., Bazin C., Lipeme-Kouyi G. (2013). Spatial variability of ecotoxical sediments in a large stormwater detention basin. *Environmental Science and Pollution Research* (DOI: 10.1007/s11356-013-2325-2).
- Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., **Sébastian C.**, Bazin C., Winiarski T., Barraud S. (2013). Ecotoxicological characterization of sediments from stormwater retention basins. *Water Science and Technology* (DOI:10.2166/wst.2014.006).
- Yan H., Lipeme-Kouyi G., Gonzalez-Merchan C., Becouze-Lareure C., **Sébastian C.**, Barraud S., Bertrand-Krajewski J-L. (2013). CFD modeling of flow and particulate contaminants sedimentation in an urban stormwater detention and settling basin. *Environmental Science and Pollution Research* (DOI: 10.1007/s11356-013-2455-6).

#### Publications dans des conférences nationales ou internationales

- **Sébastian C.** et Barraud S. (2010). Comportement d'un bassin de retenue-décantation des eaux pluviales vis-àvis des flux de micropolluants et écotoxicité des rejets. *d*<sup>èmes</sup> *Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine (JDHU)*, Champs sur Marne, France, 16-17 Novembre, 8p.
- **Sébastian C.**, Barraud S., Ribun S., Blaha D., Perrodin Y., Bazin C., Clozel B., Cournoyer B. (2011). Assessment of chemical and microbial hazards in a full-scale stormwater detention basin: Their characterization, toxicity and fate. 12<sup>th</sup> International Conference on Urban Drainage (ICUD), Porto Alegre, Brazil, 11-16 September, 8p.

- **Sébastian C.**, Moilleron R., Ruban V., Barraud S., Lorgeoux C., Saad M., Cren C., Wiest L., Percot S., Demare D., Gromaire M-C., Gasperi J., Millet M., Maro D., Chebbo G. (2011). INOGEV project an original French approach in micropollutant characterization assessment in urban wet weather effluents and atmospheric deposits. 12<sup>th</sup> International Conference on Urban Drainage (ICUD), Porto Alegre, Brazil, 11-16 September, 8p.
- Sébastian C., Barraud S., Perrodin Y., Gonzalez-Merchan C., Becouze-Lareure C., Bazin C. (2012).
  Micropollutants and ecotoxicity monitoring in a large dry detention basin. 9<sup>th</sup> Urban Drainage Modelling (UDM), Belgrade, Serbia, 3-7 September, 11 p.
- **Sébastian C.** et Barraud S. (2012). Effet d'un bassin de retenue-décantation des eaux pluviales sur les flux de micropolluants. Approche globale. 5<sup>èmes</sup> *Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine (JDHU)*, Strasbourg, France, 16-17 Octobre, 11 p.
- **Sébastian C.**, Barraud S., Gonzalez-Merchan C., Perrodin Y., Visiedo R. (2013). Stormwater retention basin efficiciency regarding micropollutants loads and ecotoxicity. 8<sup>th</sup> International Conference NOVATECH, Lyon, France, 23-27 June, 10 p.
- **Sébastian C.**, Barraud S., Becouze-Lareure C., Gonzalez-Merchan C., Lipeme-Kouyi G., Gibello C. (2013).

  Accumulated sediments in a large dry stormwater retention-detention basin: physico-chemical spatial characterization and evolution Estimation of metals, pesticides, PAHs and alkylphenols contents. 8<sup>th</sup>

  International Conference NOVATECH, Lyon, France, 23-27 June, 10 p.

## Programmes de recherche

Barraud S., Perrodin Y., Gonzalez-Merchan C., **Sébastian C.**, Bazin C., Becouze-Lareure C. (2012). *Efficacité des bassins de retenue-décantation des eaux pluviales en matière d'abattement des flux de substances prioritaires et d'écotoxicité des rejets (projet BR-TOX)*. Rapport Final. Action n°25 du programme 2010 au titre de l'accord cadre Agence de l'eau ZABR.

## Autre – Organisation et animation d'un workshop

Sébastian C. et Bertrand-Krajewski J-L. (2012). Quantification of sources and dynamics of micropollutants in urban sewer systems: Feedbacks. Micropollutant workshop, 9<sup>th</sup> *Urban Drainage Modelling* (UDM) – Belgrade (Serbia), 3<sup>rd</sup> September 2012