

Journée scientifique OPUR – 8 juin 2011

Substances prioritaires et autres contaminants dans les eaux pluviales



Observatoire des Polluants Urbains

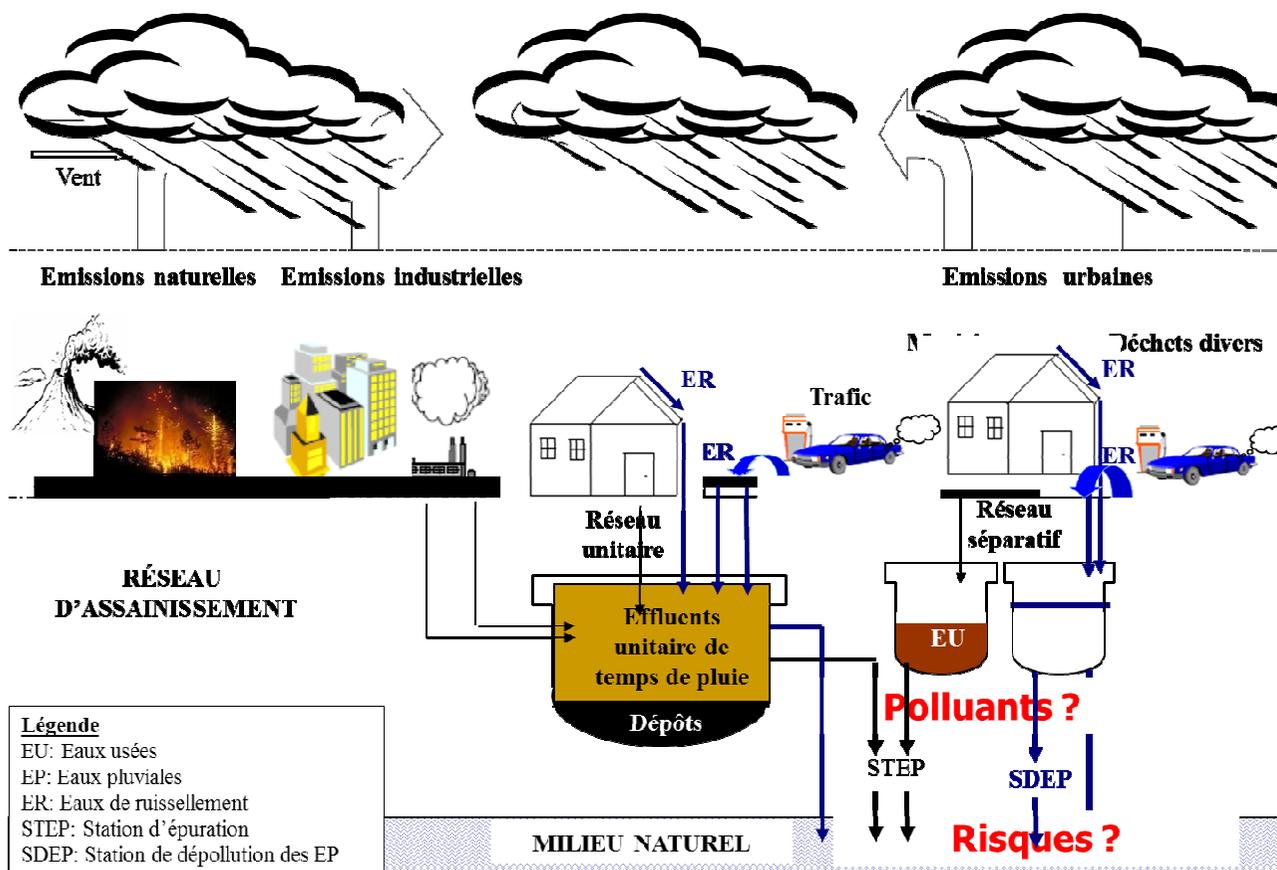
Les eaux pluviales urbaines : Quels micropolluants ? Sous quelle forme ?



R. Moilleron, S. Zgheib, S et G. Chebbo
(Gasperi J)

Contexte urbain et environnemental

Thème 2 : Sources et flux de contaminants à l'échelle des bassins versants



Thème 2 : Sources et flux de contaminants à l'échelle des bassins versants

Thèse de Sally Zgheib « Flux et sources de polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire »

Mise en place d'une méthodologie d'échantillonnage adaptée à l'analyse de plusieurs polluants « screening »

Étude de la répartition dissous / particulaire

Évaluation des concentrations & flux de polluants des eaux pluviales en fonction du type d'occupation du sol

Estimation de la contribution des retombées atmosphériques à la pollution des eaux pluviales

Eaux usées

Stations
d'épuration

Rejets
unitaires

Eaux pluviales

(1) Méthodologie

- ◆ Choix des polluants urbains
- ◆ Sites expérimentaux

(2) Polluants dans les eaux pluviales

- ◆ Quels polluants ?
- ◆ Quelles concentrations dans les eaux pluviales ?
- ◆ Eaux pluviales vs eaux usées
- ◆ Répartition dissous - particulaire

(3) Conclusions

- ◆ Spécificité des eaux pluviales
- ◆ Perspectives

Quels polluants recherchés dans les eaux urbaines ?

Substances prioritaires : 41 (33 + 8)

- **22 polluants prioritaires (PPs) de la DCE 2000/60/CE** → risque pour ou via l'environnement aquatique
- **11 substances dangereuses prioritaires (sdp*)** → toxiques, persistantes & bioaccumulables
- **8 autres polluants** (liste I de la Directive 76/464/CE)

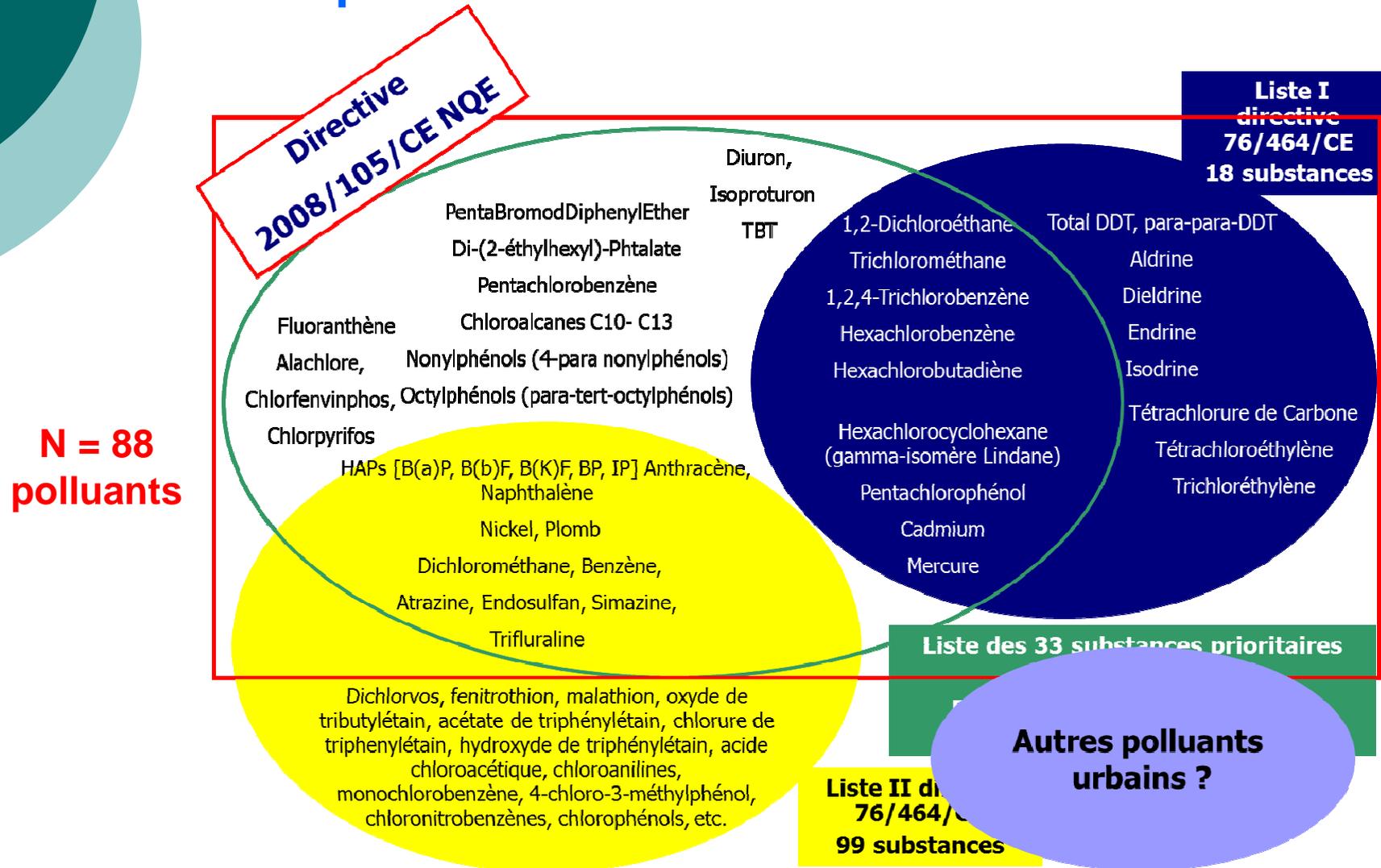
Substances candidates : 13

- **13 subst. candidates - Directive 2008/105/CE** (décision avt janvier 2013)

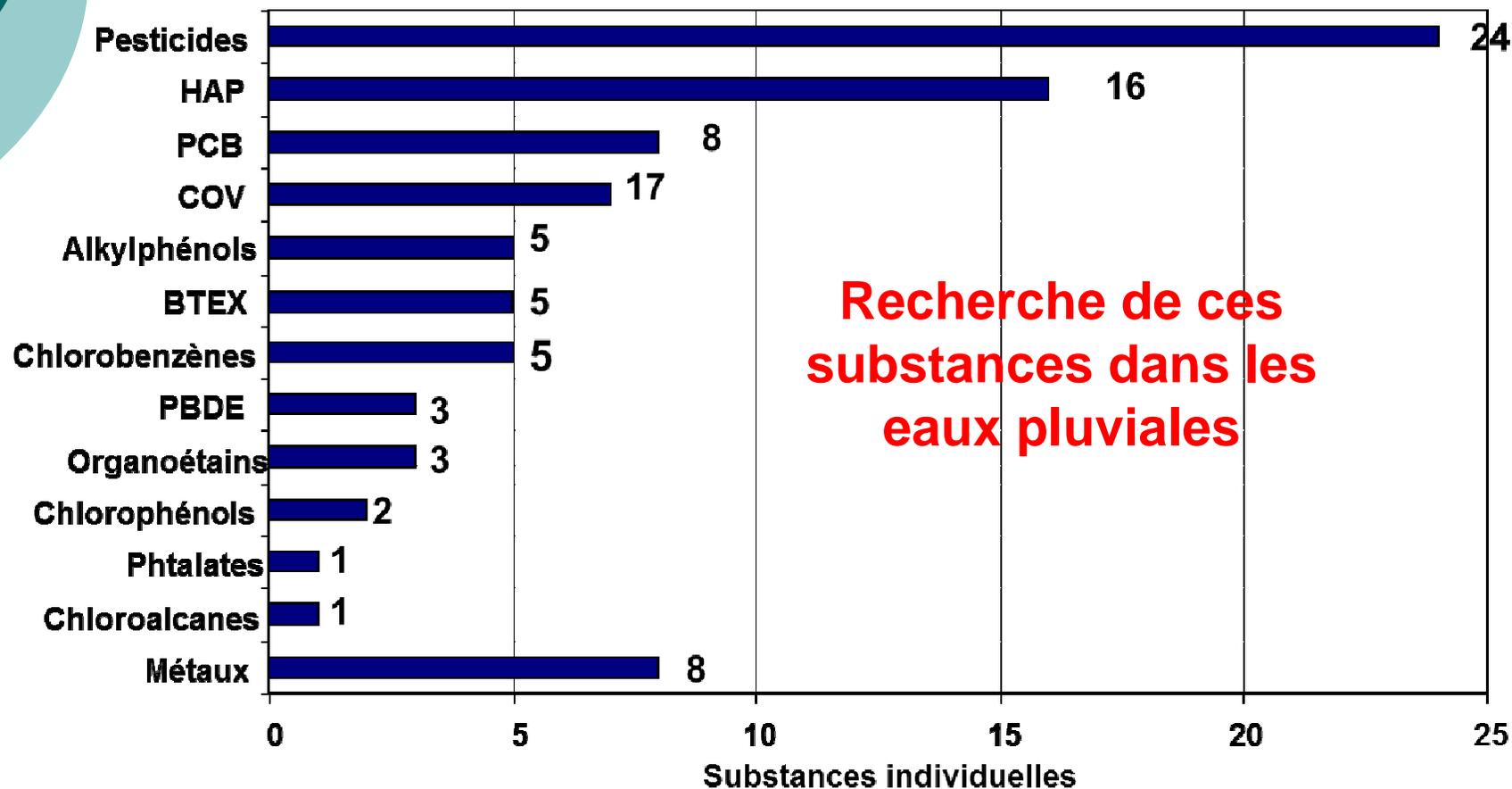
Substances pertinentes : 86

- **86 substances possédant des NQEp dans la circulaire du 7 mai 2007** → substances de la liste II de la Directive 76

Quels polluants recherchés dans les eaux urbaines ?



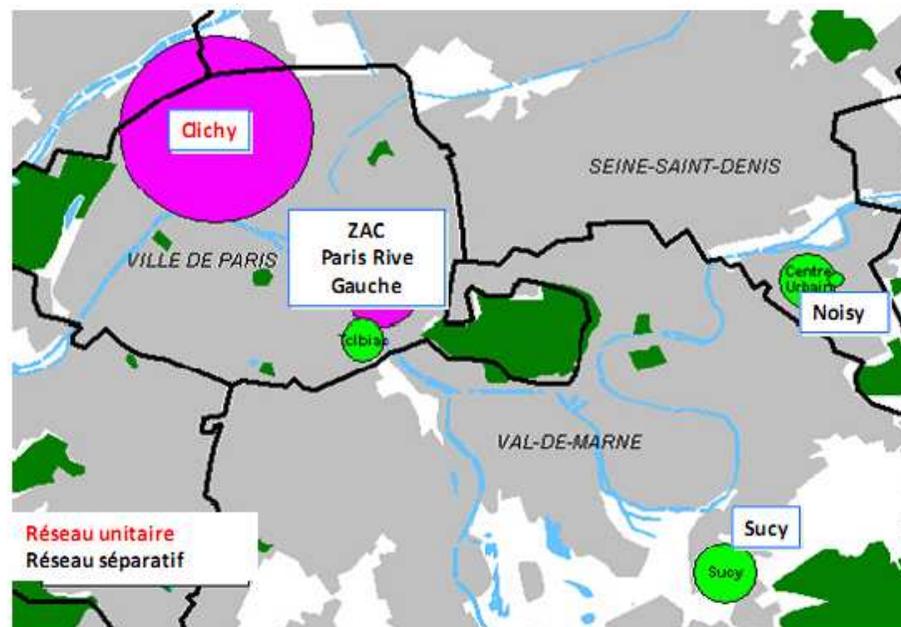
Quels polluants recherchés dans les eaux urbaines ?



Méthodologie

Sites expérimentaux

- 3 réseaux séparatifs EP
- 1 réseau séparatif EU
- 1 réseau unitaire EU



	Bassin	S (ha)	C _{imp}	Urbanisation	n _{éch}
EP n = 20	ZAC Paris Rive Gauche	60	80%	Urbain très dense	4
	Noisy le Grand	230	65%	Urbain dense de banlieue	6
	Sucy en Brie	215	25%	Pavillonnaire	10
EU n = 8	Sucy en Brie	215	25%	Pavillonnaire	4
	Clichy	12 000	50%	Urbain très dense	4

Méthodologie

Sites expérimentaux

- 3 réseaux séparatifs EP
- 1 réseau séparatif EU
- 1 réseau unitaire EU



*Exutoire
Sucy*

Débitmètre et 2 préleveurs automatiques réfrigérés (Bühler 1029)
Flacons en verre + tuyau d'aspiration en téflon → substances organiques
Flacons en polyéthylène + tuyau d'aspiration en PVC → métaux

Vérification des critères lors de l'installation (*Bertrand-Krajewksi et al. 2000*)



Noisy

n=6



ZAC

n=4



Sucy

n=10



Clichy

n=4

Méthodologie

Flacons verres



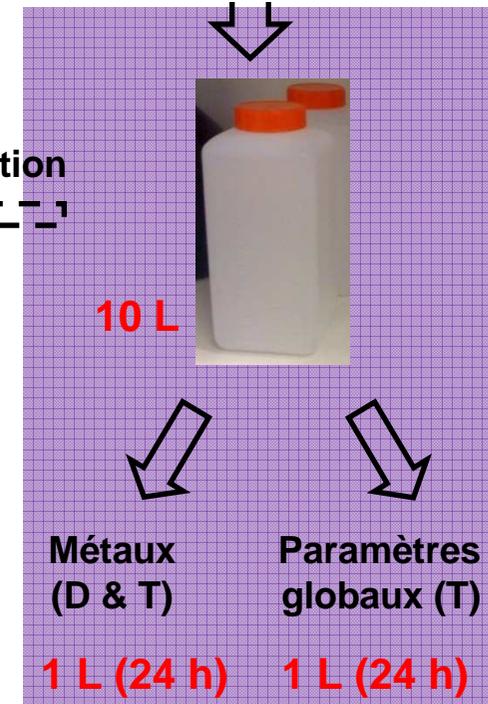
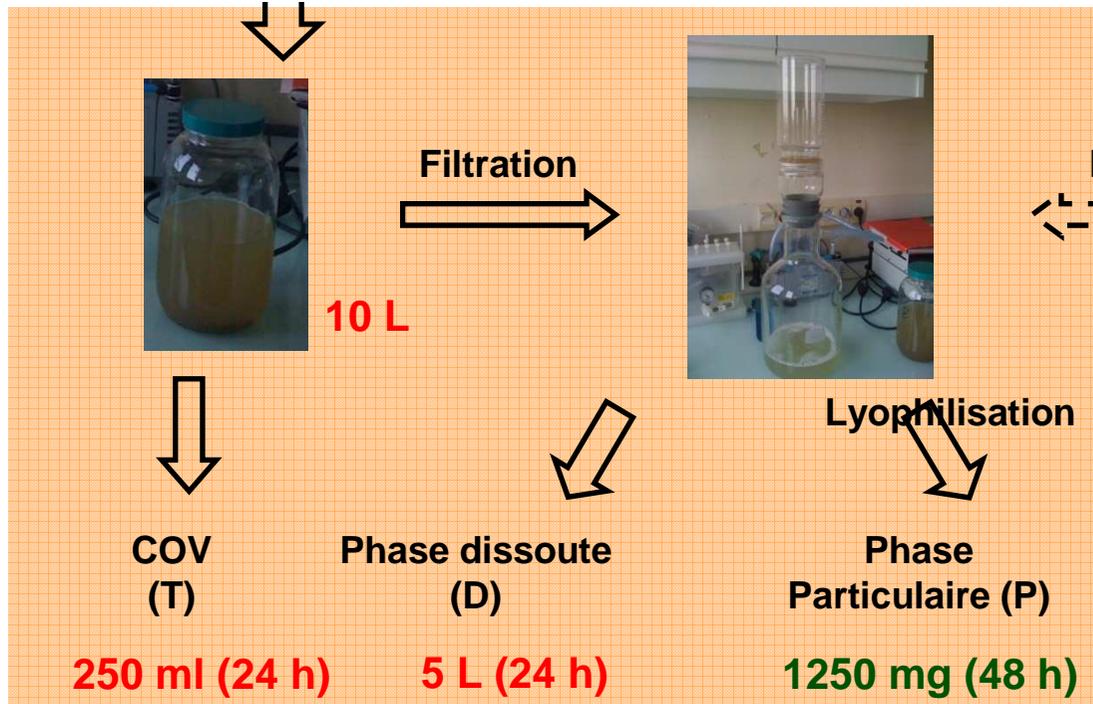
Homogénéisation



Flacons plastiques



Homogénéisation



Protocoles analytiques

Analyses labo COFRAC sur **total** ou dissous + particulaire
5 extractions différentes par éch (phases solides / liquides)

Groupes	Total	Normes	Méthodes	Phase
Alkylphénols	5 (2)	ISO 18857-1	GC-MSMS	P + D
BTEX	5 (1)	NF EN ISO 11423-1	GC-MS	T
Chloroalcanes	1 (1)	méthode interne	CG-ECD	P + D
Chlorobenzènes	5 (3)	EN ISO 6468	GC-MS	P + D
Chlorophenols	1 (1)	NF EN 12673 + ISO 6468	GC-MSMS	P + D
HVOCs	7 (4)	NF EN ISO 10301 + 6468	GC-MS	T
HAP	16 (8)	ISO 17993	HPLC-Fluo	P + D
Métaux	8 (4)	NF EN ISO 11885 + 1483	ICP and AAS	T + D
Organoétains	3 (3)	NF EN ISO 17353	GC-MS	P + D
PBDE	3 (1)	ISO 22032	CG-ECD	P + D
PCB	8	NF EN ISO 6468	GC-MS-MS	P + D
Pesticides	25 (12)	NF EN ISO 11369 + méthode interne	GC-MS UPLC-MSMS	P + D
Phthalates	1 (1)	méthode interne	GC-MS	P + D

Polluants dans les eaux pluviales

Polluants non détectés ou détectés < 15 % (n = 11-17)

Métaux

Cd*, Hg*, Ni*, Pt

Chlorobenzènes

Hexachlorobenz*
Pentachlorobenz
Trichlorobenz (3)

Alkylphénols linéaires

4-n-octylphénol
4-n-nonylphénol

COVs

Dichloroéthane*
Tetrachloride de carb.
Isopropylbenzène
Hexachlorobutad*

PCB

PCB 194

+
chloroalcanes

PBDE

Pentabromodiphényléther
Octabromodiphényléther
Décabromodiphényléther

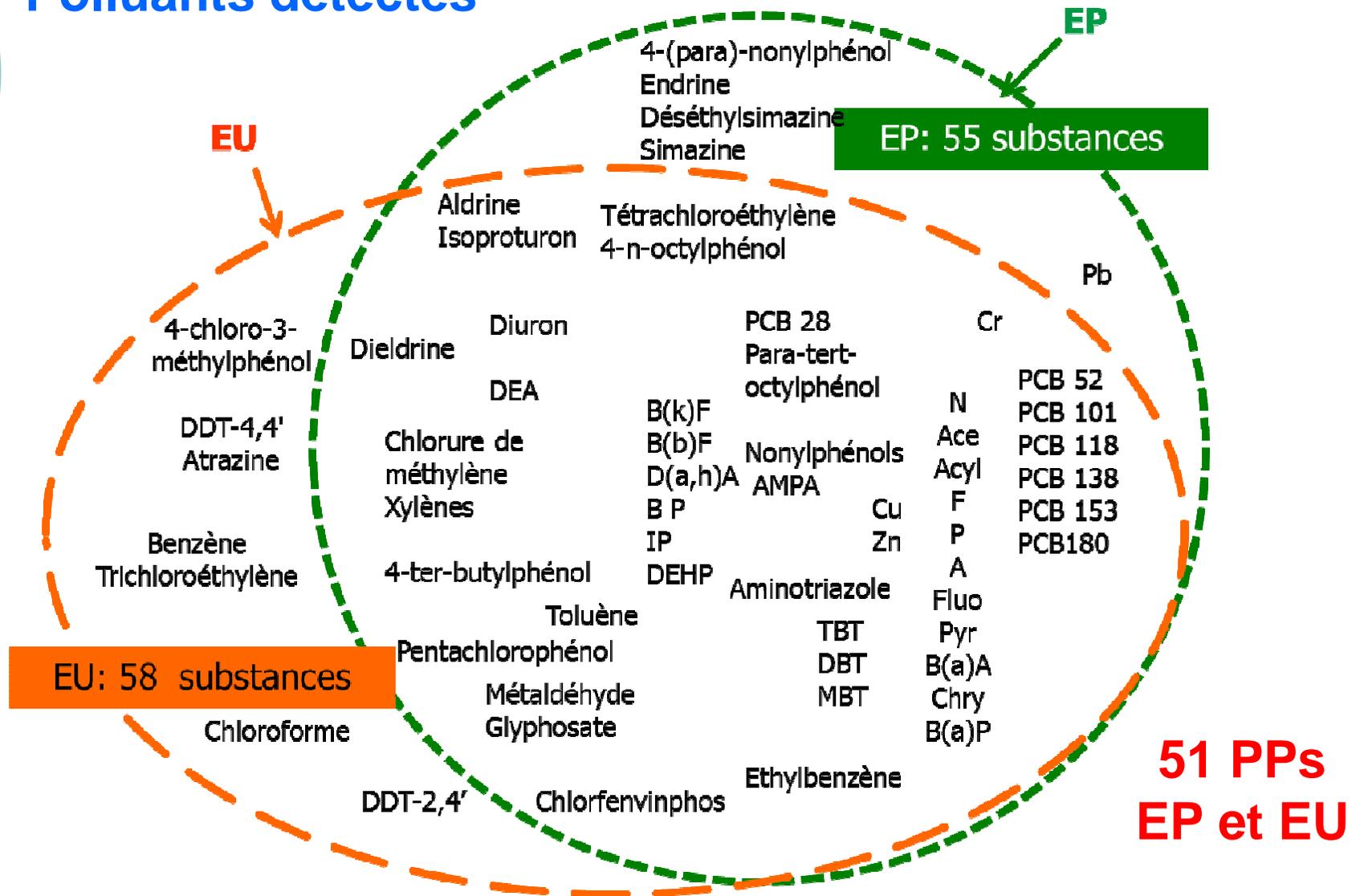
Pesticides

Alachlore*
DDT (2)
Isodrine
Endosulfane (2)
Lindane*
Hexachlorohex*
Chlorfenvinphos*
Déséthylsimazine
Trifluraline*

- 30 PPs non ou très peu détectés
- Concentrations < LD proposées
- Absence reflet de leur interdiction

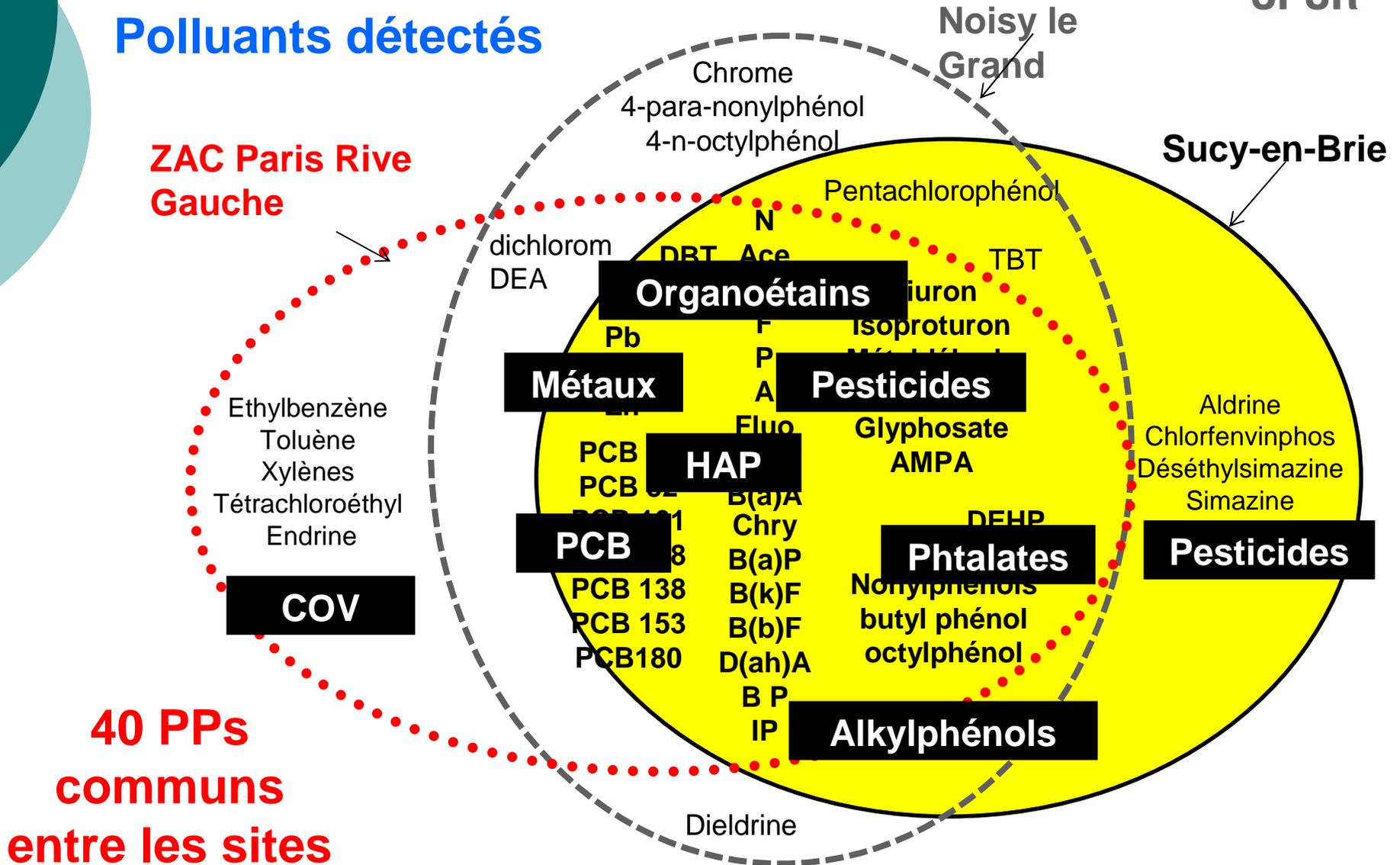
Polluants dans les eaux pluviales

Polluants détectés



Polluants dans les eaux pluviales

Polluants détectés



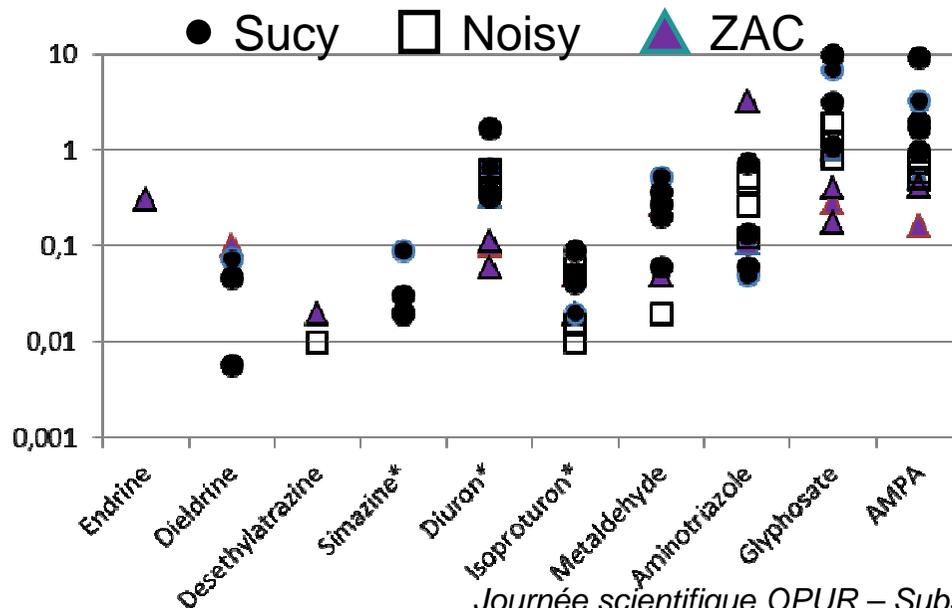
Polluants dans les eaux pluviales

Quelques spécificités selon bassin versant

1) Présence de COV sur ZAC Rive gauche → Ethylbenzène, toluène, xylènes, dichlorométhane, tétrachloroéthylène

↳ Eaux pluviales avec forte conductivité → apports eaux usées
Réseau pluvial séparatif mais probable apports
Eaux usées concentrations importantes de COV

2) Pesticides sur Sucy



- Plus de pesticides détectés : Aldrine, chlorfenvinphos, déséthylsimazine, simazine
- Conc sur Sucy globalement dans la fourchette haute des concentrations mesurées

Polluants dans les eaux pluviales



Les tendances similaires à chaque bassin

Molécules ubiquistes et non spécifiques d'un bassin versant

Métaux

HAP

PCB

Pesticides

Alkylphénols

Variabilité intra-site > variabilité inter-sites (test ANOVA)

Influence du type d'occupation du sol pas observée (existe-t-elle ?)

Mélange des concentrations sur les 3 sites (Sucy, ZAC et Noisy)

Concentrations d10, médianes et d90 avec n = 10 - 17

Comparaison avec eaux usées (n= 8 + 3)

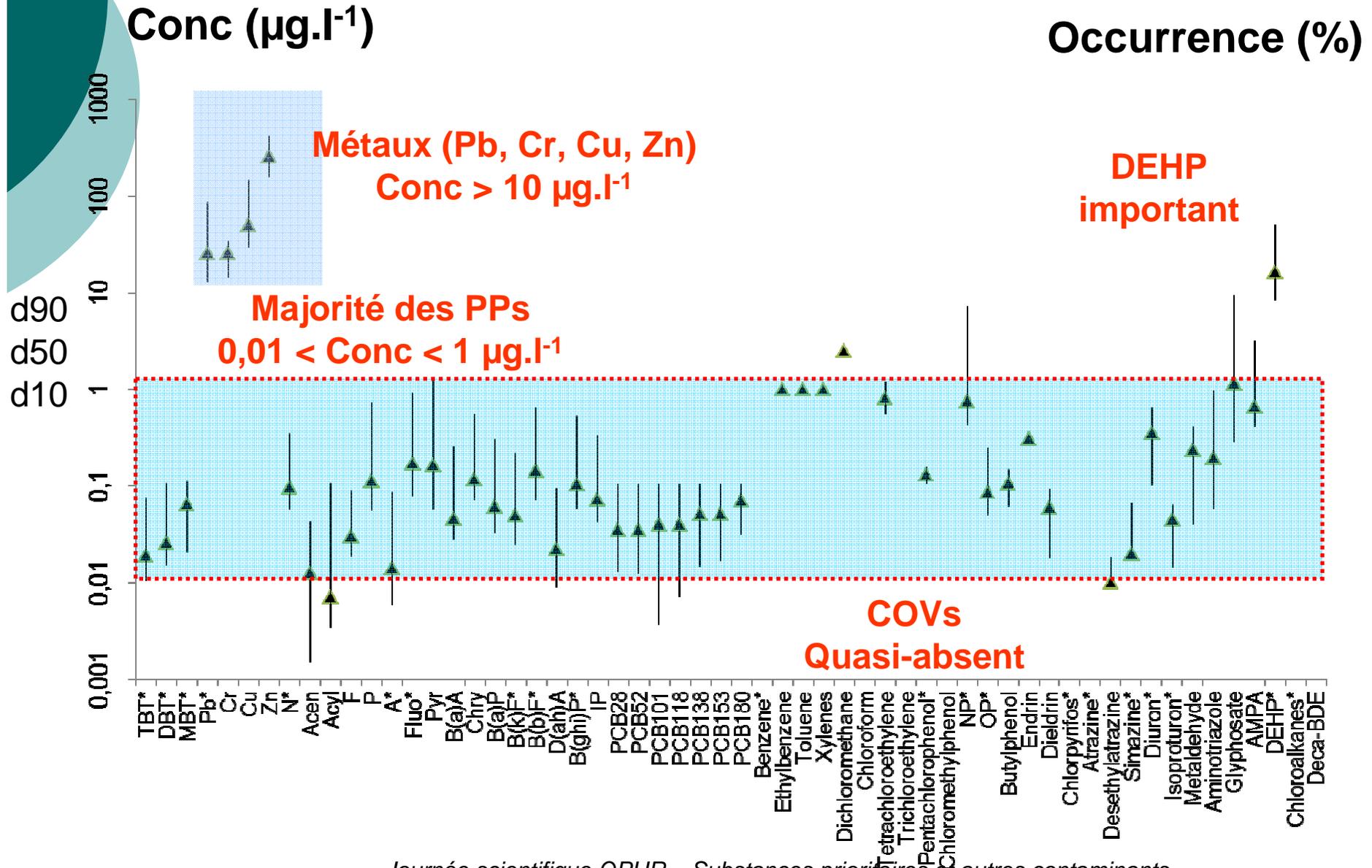
d90

d50

d10



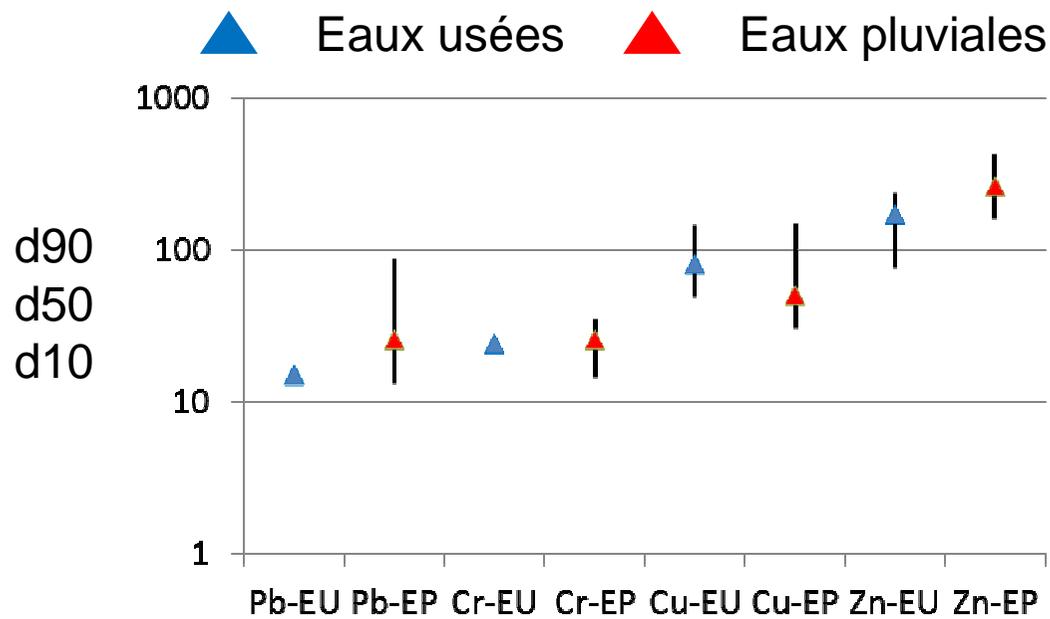
Polluants dans les eaux pluviales



Polluants dans les eaux pluviales

Métaux $\mu\text{g.L}^{-1}$

1. LD élevées pour métaux traces (Ni, Hg)
2. Eaux pluviales : $[\text{Zn}] > [\text{Cu}] > [\text{Pb}] > [\text{Cr}]$
3. Zn et Pb, $[\text{eaux pluviales}] > [\text{eaux usées}]$



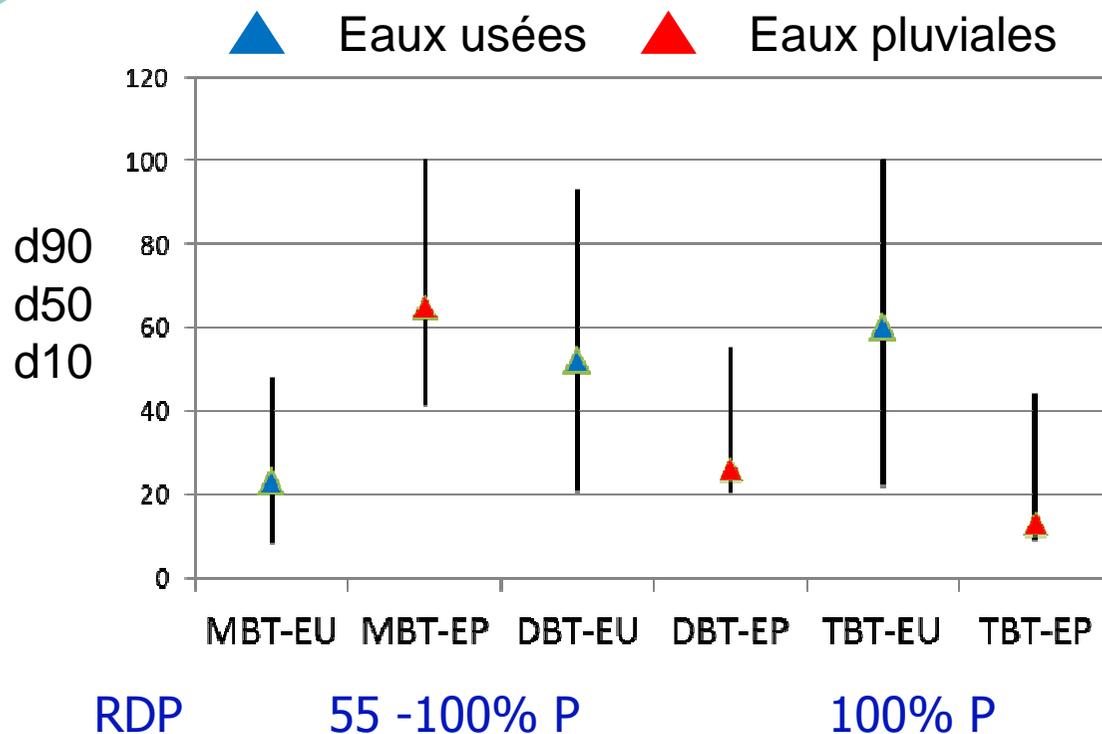
RDP

Uniq part selon méthode 50 – 100% P

Polluants dans les eaux pluviales

Organo-étains ng.L⁻¹

1. Profil différent pour eaux usées et eaux pluviales
2. Forte proportion de MBT dans eaux pluviales et de TBT dans eaux usées
3. Biocides (anti-acariens, anti-moisissures) - application PVC et peinture



Littérature → MBT et DBT
Dégradation de TBT

Hoch *et al.* (2001) →
Relargage de MBT
et DBT depuis PVC

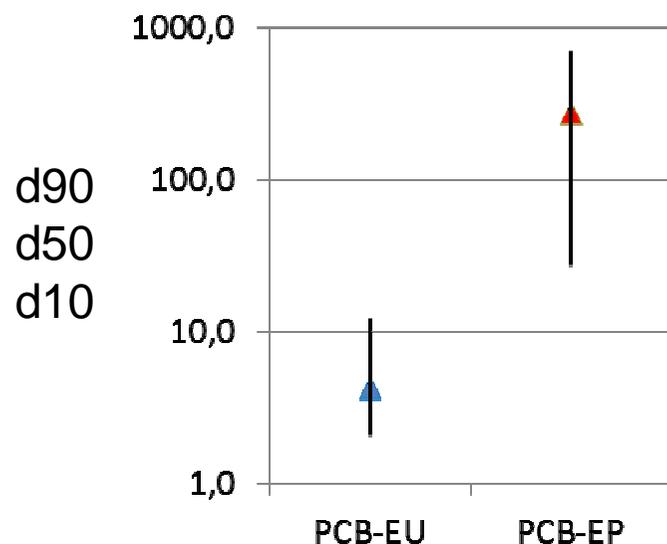
Polluants dans les eaux pluviales

PCB ng.L⁻¹

1. PCB [eaux pluviales] > [eaux usées]
2. Concentrations EP >> eaux de pluie
3. Apport par lessivage atmosphérique + stocks (?)



▲ Eaux usées ▲ Eaux pluviales



Eaux pluviales

Bressy (2010) 3,3 – 9,0 ng.l⁻¹

Rossi *et al.* (2004) 0,11 - 403 ng.l⁻¹

Eaux de pluie

Bressy (2010) 3,4 – 13 ng.l⁻¹

Blanchard *et al.* (2007) 0,6 - 8,1 ng.l⁻¹

RDP Méthode analytique pas assez sensible

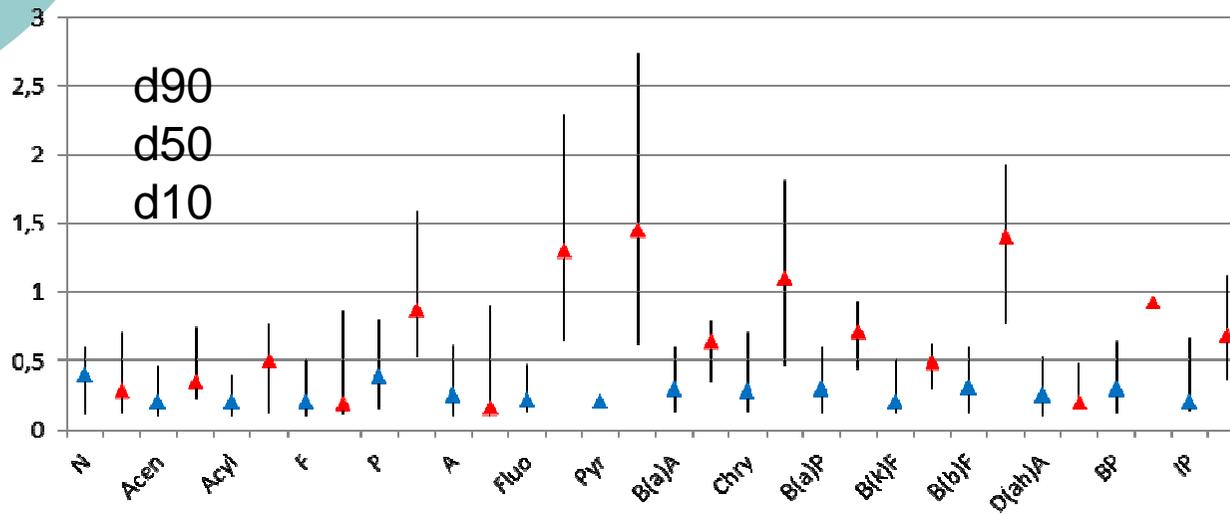
Polluants dans les eaux pluviales

HAP $\mu\text{g.L}^{-1}$

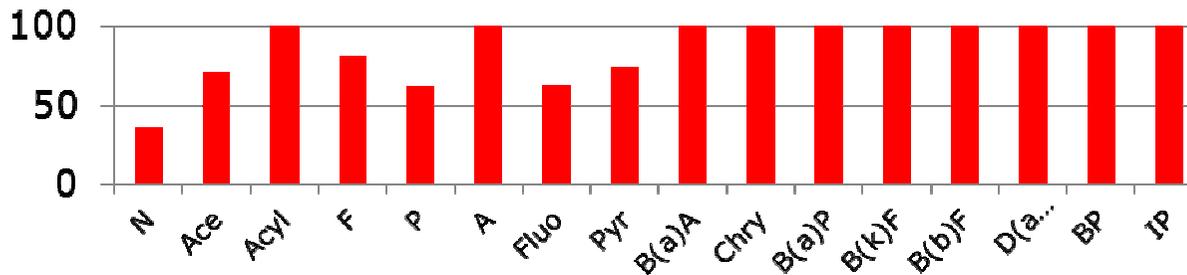
1. EP → distribution dominée par HAP lourds
2. HAP lourds : [eaux pluviales] > [eaux usées]
3. Lessivage atmosphérique et chaussées/voirie



Somme [HAP]
 1,0 - 1,6 $\mu\text{g.l}^{-1}$
 0,7 - 3,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$



RDP



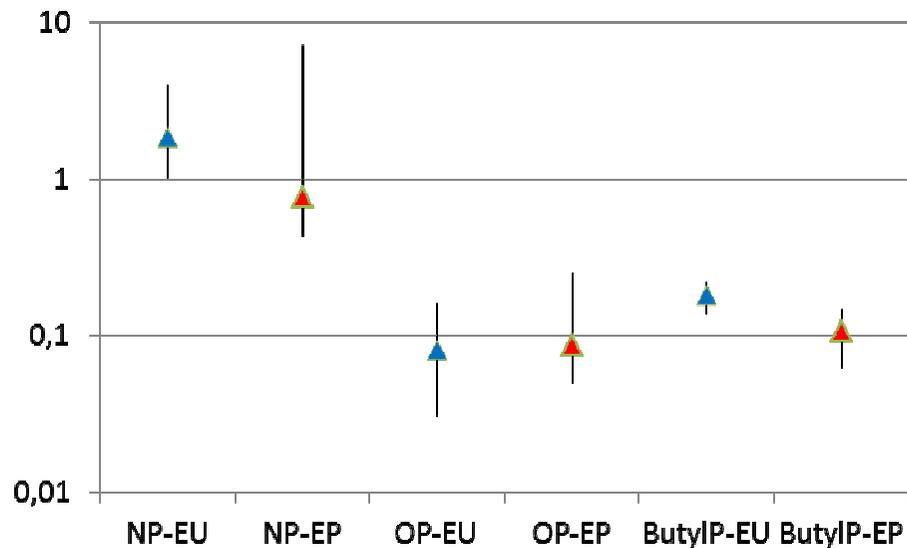
Bressy A (2010)
 0,55 - 2,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$

Motelay *et al.* (2006)
 0,49 - 34 $\mu\text{g.l}^{-1}$

Polluants dans les eaux pluviales

Alkylphénols $\mu\text{g.L}^{-1}$

1. Nonylphénols prédominant (Ying *et al.*, 2002)
2. [eaux pluviales] \Leftrightarrow [eaux usées]
3. Apport par lessivage atmosphérique et matériaux urbains



RDP

55 -100% P

100% dissous



Bjorklund *et al.* (2009)

[NP] 0,10 - 1,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$

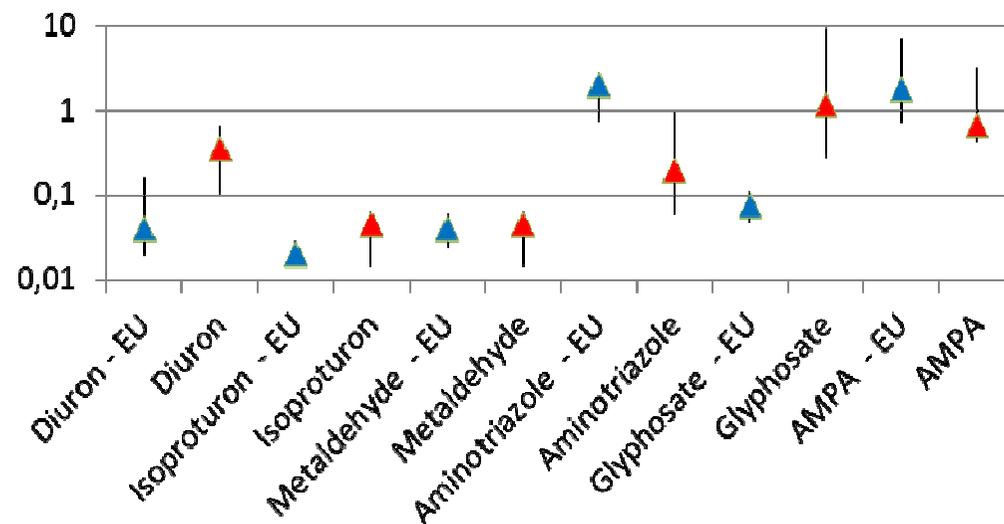
Bressy A (2010)

[NP] 0,16 – 0,47 – 0,92 $\mu\text{g.l}^{-1}$

Polluants dans les eaux pluviales

Pesticides $\mu\text{g.L}^{-1}$

1. Herbicides prédominants
2. [eaux pluviales] > [eaux usées] sauf AMPA
3. Apport par lessivage surfaces urbaines → remobilisation



Blanchard *et al.* (2007)
jusqu'à 80% remobilisés

AMPA eaux pluviales
Dégradation glyphosate

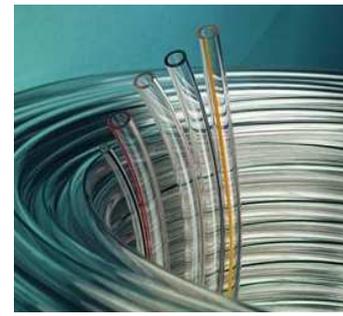
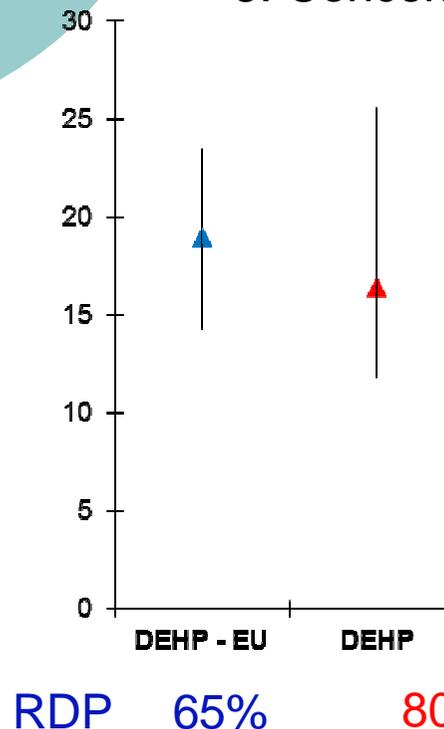
AMPA eaux usées
Dégradation glyphosate +
composés phosphonates
(Botta, 2009)

RDP Majoritairement dissous (80 – 100%)
AMPA= acide aminométhylphosphonique

Polluants dans les eaux pluviales

DEHP $\mu\text{g.L}^{-1}$

1. DEHP : plastifiant (PVC mou) le plus utilisé, omniprésent
2. [DEHP] systématiquement $> 10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (pollution significative)
3. Concentrations comparables dans les EP et EU

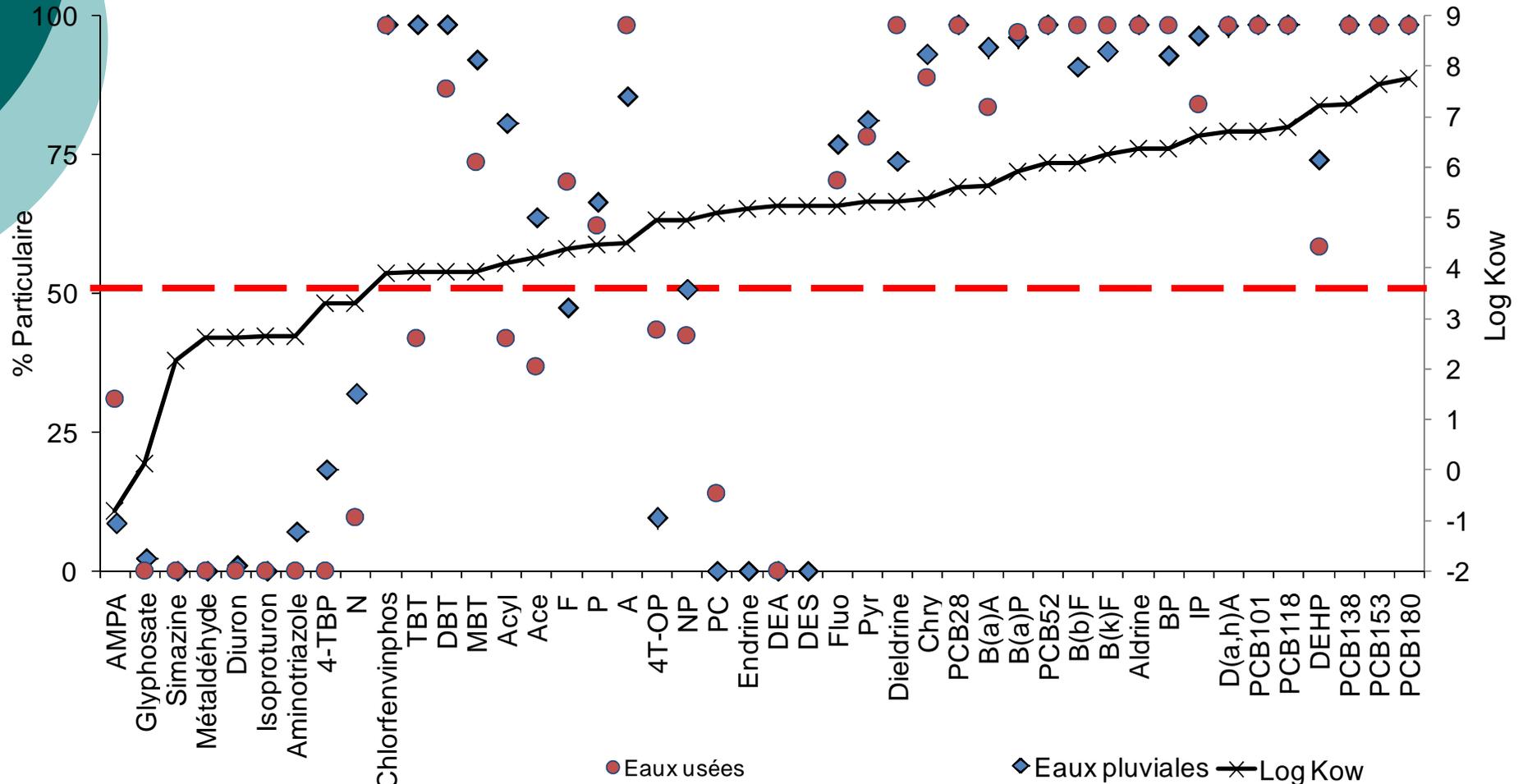


Bjorklund *et al.* (2009)
[DEHP] « traffic-related origin »
peut être reliée aux émissions
asphalte et composants automobiles



Polluants dans les eaux pluviales

Sous quelle forme ? Synthèse



Importance de la pollution particulaire pour EP & EU

Conclusions



Quels polluants dans les eaux pluviales

Première base de données sur la pollution des eaux urbaines (EP, EU) pour 88 substances chimiques

Phase dissoutes ($\mu\text{g.L}^{-1}$) & particulaire (mg.kg^{-1} m.s)
Concentrations totales D+P ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Substances ubiquistes : métaux, HAP, PCB, organoétains, alkylphénols, DEHP, pesticides

Quelles concentrations ?

Quelques spécificités selon bassin versant (COVs et pesticides)
Concentrations globalement comparables pour les 3 sites
Comparaison possible avec EU et EP

Quels impacts sur le milieu ?

Facteur de dilution pour respect des NQE

Facteur de dilution pour respect des NQE

Site	Sucy-en-Brie	Noisy-le-Grand	ZAC Paris Rive Gauche
< ou = 1	Pentachlorophénol, Ace, Acyl, Cd, simazine, N, F, Ni, Isoproturon	Ace, N, Pentachlorophénol, 4-n-octylphénol, Acyl, F, Chlorure de méthylène, Isoproturon, A	Toluène, Ace, Ethylbenzène, Xylènes, Acyl, N, Chlorure de méthylène, Tétrachloroéthylène, F, Isoproturon, A
]1-10]	A, B(k)F, Chlorfenvinphos, Fluo, Cr, Diuron, Aldrine, Pb, B(a)P, P	Diuron, B(a)P, P, B(k)F, Fluo	Diuron, Nonylphénols, Pb, B(a)P, P, B(k)F, Fluo
]10-100]	B(b)F, Dieldrine, Nonylphénols, DEHP, B(a)A, Chry, Cu	Cr, Pb, B(b)F, Nonylphénols, DEHP Pyr, B(a)A, Chry, Zn, 7 PCBs	B(a)A, Chry, Dieldrine, B(b)F, Pyr, Cu, DEHP, Endrine
]100-200]	7PCBs, IP, Zn, BP, Pyr, TBT	Cu, IP	7 PCBs, Zn
> 200	DBT, MBT, D(a,h)A	BP, TBT, DBT, MBT, D(a,h)A	BP, MBT, DBT, D(a,h)A

Journée scientifique OPUR – 8 juin 2011

Substances prioritaires et autres contaminants dans les eaux pluviales



Observatoire des Polluants Urbains

Les eaux pluviales urbaines : Quels micropolluants ? Sous quelle forme ?



R. Moilleron, S. Zgheib, S et G. Chebbo
(Gasperi J)