



THEME 10 : CARACTERISATION DES EAUX URBAINES

ACTION N°10.2 : VERS DE NOUVELLES METHODES DE SUIVI DE LA QUALITE CHIMIQUE

CONTEXTE

L'approche utilisée classiquement pour la surveillance de la qualité chimique des eaux urbaines, et notamment dans les phases précédentes d'OPUR, est souvent basée sur des échantillonnages ponctuels et des analyses de paramètres isolés. Cette approche permet d'évaluer les niveaux d'imprégnation et de déterminer les sources de contamination. Mais elle ne permet pas d'évaluer les dangers de l'exposition ni de la relier aux pressions anthropiques globales car elle ne tient pas compte :

- de la variabilité spatio-temporelle de la contamination (les pics de pollution ne sont par exemple pas toujours détectés),
- de la spéciation et du devenir des contaminants à long terme, notamment en termes de fixation, remobilisation ou biodisponibilité,
- de l'effet global de l'ensemble des contaminants (effet cocktail) et de contaminants non recherchés (molécules émergentes, produits de dégradation).

Améliorer ces points avec les méthodes classiques d'échantillonnage et d'analyse nécessiterait des techniques analytiques coûteuses et des plans d'échantillonnage entraînant un nombre d'échantillons difficilement gérable (en temps et en coût).

Les progrès analytiques permettent de trouver **des solutions alternatives** à l'échantillonnage ponctuel. Des outils ont été développés pour améliorer la représentativité des échantillonnages comme les **échantillonneurs passifs** ou la **mesure en continu**. Les échantillonneurs passifs permettent d'extraire et pré-concentrer *in situ* des micropolluants organiques en intégrant la contamination sur une longue durée. Les plus classiquement utilisés pour l'analyse des micropolluants organiques sont les Semi Permeable Membrane Devices (SPMD) (Huckins et al. 2002, Tusseau-Vuillemin et al. 2007) et les Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) (Togola & Budzinski 2007). Mais ces outils sont complexes d'utilisation, difficiles à calibrer pour de nouvelles molécules et sont essentiellement utilisés en milieu naturel et peu dans les réseaux d'assainissement. C'est pourquoi le Leesu développe depuis quelques années un **nouveau type d'échantillonneur passif** basé sur des membranes polymériques et a porté un effort important sur la **calibration** de l'outil en vue de son application opérationnelle (Lorgeoux *et al.* 2011). Les premières applications en réseau d'assainissement dans le cadre de la phase 3 d'OPUR se sont avérées très prometteuses (Lorgeoux *et al.* 2009).

D'autre part, les progrès en chromatographie couplée à la spectrométrie de masse permettent aujourd'hui de **caractériser plus facilement les mélanges de substances inconnues**, en particulier dans les matrices complexes que sont les effluents urbains (Krauss *et al.* 2010). Cet outil permet de séparer les molécules par chromatographie, puis d'analyser leur structure par spectrométrie de masse qui donne des indications sur la masse de la molécule et sur ses groupements fonctionnels par différents modes de fragmentation. Ces informations, comparées à des bases de données de spectres de masse, permettent de remonter à l'identité des molécules. Aujourd'hui, le Leesu focalise ses recherches sur quelques familles de contaminants (HAP, PCB, PBDE, alkylphénols et leurs éthoxylates, benzalkonium, parabènes...). Cependant analyser et doser séparément les principales substances réglementées donne une vision limitée du potentiel toxique d'un échantillon. L'idée est donc d'arriver à **identifier sans a priori les molécules présentes** dans des échantillons par un **screening qualitatif non ciblé**. Cette méthodologie pourrait être utilisée pour étudier les émissions

des matériaux, comme les matériaux de construction qui sont lessivés par la pluie, ou pour suivre le devenir des substances dans les ouvrages de traitement, voire dans le milieu.

OBJECTIFS

Dans ce contexte, l'objectif est de développer des méthodes de suivi de la qualité des eaux urbaines qui permettent d'avoir une approche globale et d'obtenir le maximum d'informations sur les sources et le devenir de la contamination dans les systèmes d'assainissement et de traitement. Dans un but plus opérationnel, l'objectif est également de développer des outils et des méthodologies simples de surveillance, de détection et de caractérisation de rejets qui permettraient une aide à la décision aux gestionnaires.

Le premier axe envisagé vise le **développement des membranes polymériques** pour le suivi de la contamination des eaux urbaines. Dans le prolongement de la phase 3 d'OPUR, il s'agit de continuer le développement de ces échantillonneurs passifs en testant la *robustesse* de l'outil dans les réseaux d'assainissement et les stations d'épuration ainsi que son potentiel *d'utilisation par les opérationnels*. Un autre type d'échantillonneur passif, la micro-extraction en phase solide (SPME), sera développé pour étudier les **interactions entre la matière organique dissoute et les micropolluants organiques** en collaboration avec Gilles Varrault (action 9.3).

Le deuxième axe, en collaboration avec Céline Bonhomme, vise à tester et caractériser métrologiquement **la mesure des HAP en continu** par fluorimétrie UV et d'expérimenter son application au suivi de la contamination des eaux de ruissellement de chaussée, dans le cadre du projet ANR-Traffipollu (2013-2015). L'objectif est d'estimer la **spécificité de l'outil, sa sensibilité** par rapport aux concentrations attendues dans le ruissellement et **sa fiabilité**.

Le troisième axe vise à évaluer le potentiel et la faisabilité de développer au Leesu des méthodes de **screening qualitatif non ciblé** et de déterminer le type d'instrumentation qui serait nécessaire afin de proposer des collaborations avec des laboratoires équipés et possédant un degré d'expertise dans l'analyse des composés organiques.

MÉTHODOLOGIE ET PLANNING

1 / Développement des échantillonneurs passifs

Le **développement de la SPME pour évaluer les interactions matière organique dissoute – micropolluants organiques** a débuté dans le cadre de la thèse de Caroline Soares début 2012 (Cf. action 9.3).

La deuxième action est de **tester la robustesse des membranes polymériques dans les eaux urbaines** pour évaluer son utilisation dans un cadre plus opérationnel, comme la surveillance des pollutions. Les membranes ont pour l'instant été testées sur des rivières pilotes (projet ANR Emestox) et dans les lacs (projet ANR Pulse). Or les conditions hydrodynamiques, la charge en matières en suspension et en matière organique, et la salinité sont des paramètres variables en fonction des milieux qui influencent l'accumulation des micropolluants dans les membranes. De plus ces outils intègrent la contamination en fonction de la concentration et non du flux.

Il s'agira :

- De tester ces membranes dans les eaux résiduaires urbaines (forte charge en MES et matière organique, régime hydrodynamique très différent du milieu naturel) et d'optimiser leur utilisation dans ces conditions, par exemple en essayant de tenir compte du débit (Lorgeoux *et al.* 2010).
- D'appliquer la méthode développée pour mesurer l'efficacité des filières d'épuration, notamment le traitement biologique. Cette action sera basée sur une dizaine de campagnes par temps sec et temps de pluie, en collaboration avec les autres équipes du Leesu qui travaillent sur les STEP (Johnny Gasperi, Françoise Lucas).

- D'évaluer la capacité de ces outils à intégrer les pics de pollution de très courte durée comme dans le cas d'événements pluvieux en réseau d'assainissement ou stations d'épuration. Une approche théorique par simulation des cinétiques d'accumulation pourrait être un point de départ pour évaluer la pertinence de l'outil comme cela a déjà été fait pour d'autres échantillonneurs (Gourlay-Francé *et al.* 2008).
- De réfléchir à l'applicabilité de cet outil dans un cadre réglementaire et à son transfert vers l'opérationnel.

Une thèse sur ces actions sera proposée en 2013 ou 2014.

2 / Mesure des HAP en continu

Dans le cadre du projet ANR Traffipollu, les essais de **mesure des HAP en continu par fluorimètre UV** commenceront dès fin 2012 par des tests comparatifs entre mesures spectrométrique et mesures chimiques par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Une réflexion sur la mise en place d'un protocole de maintenance/calibration et d'évaluation des incertitudes de l'outil sera également développée.

3 / Screening qualitatif non ciblé

Les actions menées sur cet axe seront préliminaires dans OPUR 4. Le principe de la méthodologie à développer s'appuiera sur l'optimisation d'extractions couvrant un large spectre de propriétés physico-chimiques et sur le couplage chromatographe / spectromètre de masse. Cette action commencera en 2014 par un stage de L3 ou M1 pour réaliser une synthèse bibliographique sur les méthodes existantes et les outils nécessaires. En fonction de ces informations, un autre stage ou un postdoc pourrait être lancé en 2014/2015.

RÉSULTATS ATTENDUS ET RETOMBÉES

Les résultats attendus sont :

1/ Des **développements métrologiques** pour la mesure des contaminants organiques dans l'eau :

- Échantillonneurs passifs dans les réseaux d'assainissement et STEP
- SPME pour étudier les interactions matière organique/micropolluants organiques
- HAP en continu par fluorimétrie UV
- Screening qualitatif non ciblé pour déterminer quelles sont les molécules en présence

2/ La **caractérisation des effluents urbains** :

- Caractérisation des interactions matière organique dissoute micropolluants organiques
- Mesure et comparaison de Kdoc dans différentes eaux par SPME et échantillonneurs passifs
- Efficacité des filières d'épuration sur la fraction libre/dissoute des polluants.

PARTENAIRES

- Partenaires scientifiques : LEESU
- Partenaires opérationnels : SIAAP

CONTACTS

Adèle Bressy : adele.bressy@leesu.enpc.fr

Bibliographie :

- Huckins, J. N., J. D. Petty, J. A. Lebo, F. V. Almeida, K. Booij, D. A. Alvarez, R. C. Clark & B. B. Mogensen (2002) Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science & Technology*, **36**(1), 85-91.
- Krauss, M., H. Singer & J. Hollender (2010) LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns. *Anal. Bioanal. Chem.*, **397**(3), 943-951.
- Lorgeoux, C., C. Gourlay-Francé & J.-M. Mouchel (2009) Polymeric Membrane as passive sampler: a new simple calibration protocol. *3rd International Passive Sampling Workshop and Symposium*. Czech Republic.
- Lorgeoux, C., C. Mirande-Bret, S. Sans, E. Uher, C. Gourlay-Francé & V. Rocher (2010) Influence of environmental conditions on the accumulation of PAHs in various passive samplers. *11th European Meeting of Environmental Chemistry*. Slovenia.
- Lorgeoux, C., C. Soulier, C. Miegé & H. Budzinski (2011) Protocole validé de détermination des constantes thermodynamiques et cinétiques d'accumulation des substances dans les échantillonneurs passifs. Délivrable D 3.2 du projet ANR Emestox.
- Togola, A. & H. Budzinski (2007) Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Anal. Chem.*, **79**(17), 6734-6741.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., C. Gourlay, C. Lorgeoux, J.-M. Mouchel, R. Buzier, R. Gilbin, J.-L. Seidel & F. Elbaz-Poulichet (2007) Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of The Total Environment*, **375**(1-3), 244-256.