

Caractérisation de la pollution des eaux de temps de pluie et de temps sec issues du réseau pluvial séparatif de la ville de Toulouse

Characterization of wet weather and dry weather stormwater pollution from the separated stormwater network of Toulouse city

Deffontis S.* , Breton A.** , Vialle C.* , Montréjaud-Vignoles M.* , Vignoles C.*** , Sablayrolles C.*

* Université de Toulouse, INP-ENSIACET, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle), F-31030 Toulouse, France - INRA, UMR 1010 CAI, F-31030 Toulouse, France Stephanie.Deffontis@ensiacet.fr

** CATAR-CRITT Agroressources – CRT n°96/7 ; LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle) – UMR 1010 INRA/INPT ; ENSIACET, 4 allée Emile Monso – BP 44 362 – 31 432 Toulouse Cedex 4

*** Veolia Eau, Direction Régionale Sud-Ouest Générale des Eaux, 22 avenue Marcel Dassault BP 5873, 31506 Toulouse, France

RÉSUMÉ

Une ville comme Toulouse dotée d'un réseau d'assainissement séparatif est un site de choix pour l'étude des eaux pluviales. Cependant, des rejets de temps sec transitent aussi dans ce réseau et leur impact sur la qualité des eaux est l'objet de ce travail.

Des prélèvements ont été réalisés en sortie de deux collecteurs d'eaux pluviales situés dans des zones d'urbanisation forte et modérée. Ces prélèvements ont eu lieu durant des événements pluvieux et durant des événements de temps sec de janvier 2010 à février 2011 à raison de trois prélèvements temps sec et deux prélèvements temps de pluie par trimestre et sur chaque collecteur. Les paramètres globaux de pollution ont été analysés (DCO, DBO₅, N_T, NH₄⁺, NO₃⁻, P_T, MES, MVS, pH, conductivité, turbidité). La caractérisation a été complétée par l'analyse de composés traces organiques : hydrocarbures aromatiques polycycliques, polychlorobiphényles, indice d'hydrocarbures, méthyl *tert*-butyl éther, diéthylhexylphthalate, nonylphénols, alkylbenzène sulfonates linéaires, hormones. Les résultats obtenus pour certains paramètres ne répondaient pas aux exigences de la législation sur les rejets dans le milieu naturel. Des corrélations entre plusieurs paramètres ont pu être identifiées par analyse en composantes principales. Les résultats ont montré que le temps sec avait un réel impact sur la qualité des eaux pluviales et que le taux d'urbanisation avait aussi une influence.

ABSTRACT

The city of Toulouse with its separate sewer system is ideal for studying stormwater. However, this sewer also carries dry weather discharges, and it is their impact on water quality that is the object of this study.

Samples have been taken from the outlets of two storm drains located in heavily and moderately urbanized areas. Sampling has been undertaken during wet weather and during dry weather between January 2010 and February 2011. Three dry weather and two wet weather samples have been taken every three months and from each outlet. The overall pollution parameters have been analyzed (COD, BOD, Tot-N, NH₄⁺, NO₃⁻, Tot-P, SSM, VSM, pH, conductivity, turbidity). Characterization has been completed by analysis of trace organic compounds: polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorobiphenyls, total hydrocarbons, methyl *tert*-butyl ether, diethylhexylphthalate, nonylphenols, linear alkylbenzene sulphonates, hormones. For certain parameters, the results obtained did not conform to legislative requirements concerning discharge into the natural environment. Correlations between these parameters have been identified using principal component analysis. Results showed that dry weather had an impact on stormwater quality and that level of urbanization was also a factor.

MOTS CLES

Analyse en composantes principales, Collecteurs, Eaux pluviales, Réseau séparatif, Temps de pluie, Temps sec

INTRODUCTION

Les eaux pluviales ont longtemps été considérées seulement d'un point de vue hydraulique par les municipalités. Elles sont maintenant reconnues comme source de pollution du milieu récepteur. L'utilisation d'un réseau d'assainissement séparatif permet l'étude de ces eaux pluviales indépendamment des eaux usées. La ville de Toulouse a opté pour un tel réseau depuis près de six décennies. Les eaux collectées dans le réseau pluvial rassemblent principalement les eaux ruisselant des toitures des habitations et des surfaces imperméabilisées, au premier rang desquelles les voiries. Elles empruntent des collecteurs et des égouts spécifiques avant d'arriver dans le milieu naturel. Les eaux pluviales de la ville de Toulouse étant rejetées en Garonne sans traitement préalable, celles-ci doivent respecter des exigences pour certains paramètres classiques fixées par l'arrêté du 2 février 1998 (*Arrêté du 2 février 1998*).

La pollution générée par les eaux du réseau pluvial peut donc provenir des eaux de ruissellement mais également de certaines entreprises comme les stations de lavage automobiles (*Sablayrolles et al., 2010*) ou des chantiers temporaires qui peuvent être autorisées à déverser leurs eaux usées après un prétraitement dans le réseau, de branchements illicites malgré une surveillance par la police des réseaux, d'une infiltration des eaux souterraines, ainsi que d'une fuite du réseau d'eaux usées dans le réseau pluvial. Ces sources engendrent ainsi un écoulement constant d'eau dans le réseau, même durant des jours de temps sec. Cette étude a donc été réalisée en vue de caractériser la pollution des eaux pluviales en période de temps sec et d'évaluer l'impact des rejets de temps sec sur la qualité globale des eaux pluviales de la ville de Toulouse. La qualité des rejets pluviaux a été suivie durant une année sur deux collecteurs.

1 MATERIEL ET METHODES

1.1 Sites étudiés

Deux collecteurs d'importance majeure dans l'architecture pluviale toulousaine ont été sélectionnés. Le premier d'entre eux, le collecteur des Boulevards (Bvds), draine les eaux de l'hyper-centre de la ville de Toulouse. Le bassin versant lié à ce collecteur s'étend sur 439 hectares et est représentatif d'une zone fortement urbanisée. Le second, dénommé collecteur du Mirail, draine les eaux d'une zone composée d'habitations, maisons et immeubles entourés de jardin. Le bassin versant lié à ce collecteur s'étend sur 1428 hectares.

1.2 Méthodes de prélèvement

Les prélèvements ont été effectués de janvier 2010 à février 2011 à raison de deux prélèvements par temps de pluie et trois prélèvements par temps sec par saison et par collecteur.

A chaque fois, les eaux pluviales ont été collectées durant 24h grâce à un préleveur asservi au temps afin d'obtenir un échantillon moyen. Les prélèvements ont été effectués dans un flacon en verre de 18L. Ils ont ensuite été transférés dans des flacons plastiques et des flacons en verre ambré et conservés à -25°C pour être ensuite analysés.

Les prélèvements de temps sec (TS) ont été réalisés après au minimum deux jours de temps sec successifs. Pour les prélèvements de temps de pluie (TP), des journées de fortes pluies prévues ont été sélectionnées afin d'obtenir de préférence au moins 3mm de pluie. Cette valeur correspond à la pluviométrie minimum nécessaire pour avoir un ruissellement satisfaisant sur les toitures.

1.3 Analyses réalisées

Dans un premier temps, les paramètres classiques ont été mesurés sur les échantillons bruts : pH, turbidité, conductivité. Des tests commerciaux (Spectroquant®, Merck) ont été utilisés pour déterminer la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote total (N_T) et le phosphore total (P_T) dans les échantillons bruts ainsi que pour l'analyse des ions ammoniums (NH_4^+) et des ions nitrates (NO_3^-) dans les échantillons filtrés. Les matières solides en suspension (MES) et les matières volatiles en suspension (MVS) ont été réalisées par filtration selon les normes NF-T90-105-1 et NF-T90-029 respectivement. La demande biologique en oxygène à 5 jours (DBO_5) a été analysée selon la norme NF-EN-1899-1.

La caractérisation a été complétée par l'analyse de composés traces organiques (CTO). Seize hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : Naphtalène, Acénaphtylène, Acénaphène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène,

Benzo(b)Fluoranthène, Benzo(k)Fluoranthène, Benzo(a)pyrène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène, Dibenz(a,h)anthracène et Benzo(g,h,i)pérylène ont été analysés par extraction liquide-liquide et chromatographie liquide avec détecteur à fluorescence. Sept polychlorobiphényles : PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 ont été déterminés par extraction liquide-liquide et analyse par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Il en est de même pour le diéthylhexylphtalate (DEHP), le 4-Nonylphénol (4-NP), le 4-Nonylphénol-monoéthoxylates (NP1EO) et le 4-Nonylphénol-diéthoxylates (NP2EO). Le Méthyl *Tert*-Butyl-Ether (MTBE) a été analysé par espace de tête et GC-MS. Les hydrocarbures totaux (IH) de C10 à C40 ont été analysés par extraction liquide-liquide, chromatographie gazeuse et détecteur à ionisation de flamme. Les alkylbenzènes sulfonates linéaires (LAS) ont été analysés par extraction sur phase solide et chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les hormones sélectionnées (oestradiol et éthynyloestradiol) ont été analysées par extraction liquide-liquide et chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse.

1.4 Calcul des charges polluantes

Afin de déterminer la pollution générée par chaque collecteur, les charges polluantes annuelles de temps de pluie ou de temps sec de chaque collecteur ont été déterminées.

La charge polluante de temps de pluie de chaque prélèvement a été calculée grâce à l'équation (1) qui a ensuite permis de déterminer la charge polluante annuelle de temps de pluie avec l'équation (2). De même, la charge polluante de temps sec a été calculée pour chaque prélèvement grâce à l'équation (3) et la charge polluante annuelle de temps sec a été déterminée avec l'équation (4). Pour tous les résultats inférieurs à la LOQ, une valeur égale à la LOQ / 2 a été utilisée pour les calculs.

$$x_{i,p,j} = \frac{c_{i,p,j} \times Q_{i,j} \times t_i}{P_i} \quad (1) \quad X_{p,j} = \text{Médiane } x_{i,p,j} \times P_{2010} \quad (2)$$

$$y_{i,p,j} = c_{i,p,j} \times Q_{i,j} \quad (3) \quad Y_{p,j} = \text{Médiane } y_{i,p,j} \times t_{TS,2010} \quad (4)$$

$x_{i,p,j}$ est la charge polluante du prélèvement (i) de temps de pluie pour le polluant (p) pour le collecteur étudié (j) exprimée en mg/mm. De même, $y_{i,p,j}$ est la charge polluante de temps sec exprimée en mg/h. $c_{i,p,j}$ est la concentration du polluant (p) lors du prélèvement (i) pour le collecteur (j) exprimée en µg/L. $Q_{i,j}$ est le débit déterminé lors du prélèvement (i) sur le collecteur (j) exprimé en m³/h. t_i représente la durée du prélèvement (i) exprimé en h et est égale à 24h. P_i est la quantité de pluie tombée lors du prélèvement (i) exprimée en mm. $X_{p,j}$ est la charge polluante annuelle de temps de pluie pour le polluant (p) et le collecteur étudié (j) exprimée en mg/an. De même, $Y_{p,j}$ est la charge polluante annuelle de temps sec exprimée en mg/an. P_{2010} est la pluviométrie annuelle de l'année 2010 exprimée en mm/an et $t_{TS,2010}$ représente la durée de temps sec (TS) sur l'année 2010 exprimée en h.

Au cours de l'année 2010, 599 mm de pluie sont tombés dans la région toulousaine. Cette pluviométrie représente 90% de la pluviométrie annuelle normale déterminée sur la période 1971 – 2000. La durée du temps sec sur l'année 2010 est égale à 260 jours soit 6240h.

La charge annuelle totale est alors calculée en additionnant la charge annuelle de temps de pluie et la charge annuelle de temps sec. Ceci permet de déterminer la proportion de la charge annuelle totale due au temps sec.

2 RESULTATS ET DISCUSSION

2.1 Teneurs

2.1.1 Paramètres globaux de pollution

Les valeurs moyenne et médiane ainsi que l'écart type ont été calculés pour chaque temps de prélèvements et pour chaque collecteur étudié (40 prélèvements au total : 12 prélèvements de temps sec et 8 prélèvements de temps de pluie pour chaque collecteur). Une valeur de LOQ / 2 a été appliquée pour les calculs statistiques lorsque les valeurs étaient inférieures à la LOQ (*Directive 2009/90/CE*). Les résultats sont présentés dans le Tableau I. Les valeurs limites figurant dans l'article 32 de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux eaux résiduaires rejetées au milieu naturel sont également indiquées dans ce tableau (*Arrêté du 2 février 1998*).

Globalement, les concentrations en paramètres globaux de pollution sont très différentes d'un

collecteur à l'autre et varient fortement pour les divers prélèvements réalisés sur un même collecteur et par un temps météorologique identique comme l'indique les écart-types relativement élevés obtenus.

D'après l'arrêté du 8 février 1998, les valeurs de pH des eaux doivent être comprises entre 5,5 et 8,5 (*Arrêté du 2 février 1998*). Cet intervalle n'est pas respecté pour sept prélèvements de temps de pluie du collecteur des Boulevards et sept prélèvements de temps sec. Le collecteur du Mirail présente trois prélèvements de temps de pluie et quatre prélèvements de temps sec non compris dans l'intervalle normé de pH. Une partie des prélèvements réalisés présente donc des valeurs plus basiques que celles exigées par la législation.

Tableau I. Données statistiques sur les analyses de paramètres classiques
Moyenne \pm Ecart-type (Médiane)

Paramètres	Unité	Collecteur des Boulevards				Collecteur du Mirail				Exigences
		Temps de pluie		Temps sec		Temps de pluie		Temps sec		
		Données	Occurrence (n=8) %	Données	Occurrence (n=12) %	Données	Occurrence (n=8) %	Données	Occurrence (n=12) %	
Pluviométrie	mm	13,1 \pm 12,4 (12,5)				12,0 \pm 12,9 (7,5)				
Débit	m ³ /h	728 \pm 475 (645)		296 \pm 156 (397)		694 \pm 483 (626)		399 \pm 227 (524)		
pH	-	8,9 \pm 0,3 (8,8)		8,7 \pm 0,4 (8,6)		8,6 \pm 0,4 (8,5)		8,4 \pm 0,4 (8,3)		5,5 - 8,5
Conductivité	μ S/cm	362 \pm 203 (349)		500 \pm 61 (499)		278 \pm 120 (264)		367 \pm 206 (321)		
Turbidité	NTU	9,8 \pm 5,3 (9,8)		16,2 \pm 5,0 (14,6)		12,4 \pm 6,0 (14,2)		13,2 \pm 5,4 (12,4)		
DCO	mg O ₂ /L	20,1 \pm 9,1 (19,0)	100	17,8 \pm 11,1 (16,0)	100	6,1 \pm 5,2 (5)	75,0	7,7 \pm 11,8 (2,5)	58,3	125
DBO ₅	mg O ₂ /L	2,9 \pm 2,9 (2,0)	12,5	3,9 \pm 2,7 (3,5)	8,3	4,5 \pm 6,0 (2,5)	12,5	<3	0,0	25
P _T	mg P/L	0,45 \pm 0,16 (0,47)	100	0,65 \pm 0,17 (0,63)	100	0,08 \pm 0,01 (0,09)	100	0,07 \pm 0,02 (0,08)	100	2
N _T	mg N/L	5,5 \pm 2,5 (5,5)	100	7,2 \pm 3,0 (6,5)	100	4,5 \pm 1,9 (4,5)	100	5,1 \pm 2,0 (5,5)	91,7	30
NH ₄ ⁺	mg N/L	0,89 \pm 0,55 (0,87)	87,5	2,0 \pm 1,0 (1,8)	100	<0,1	0,0	<0,1	0,0	
NO ₃ ⁻	mg N/L	3,1 \pm 1,1 (2,9)	100	4,2 \pm 0,95 (4,2)	100	2,6 \pm 1,4 (2,2)	100	3,4 \pm 1,6 (2,5)	100	
MES	mg/L	54,2 \pm 18,3 (55,1)	100	70,1 \pm 29,1 (68,0)	100	29,8 \pm 7,0 (29,1)	100	42,0 \pm 12,4 (41,1)	100	35
MVS	% MES	35,6 \pm 12,5 (36,3)	100	22,1 \pm 5,9 (23,3)	100	28,4 \pm 6,9 (30,4)	100	21,2 \pm 4,6 (20,1)	100	

Dans l'ensemble, la demande chimique en oxygène est faible comparée à des études internes antérieures sur ces mêmes collecteurs réalisées en 2004 (DCO moyenne Bvds = 103,8mg O₂/L ; DCO moyenne Mirail = 49,3mg O₂/L, *Xaumier et al., 2004*) et 2007 (DCO moyenne Bvds = 80mg O₂/L ; DCO moyenne Mirail = 61mg O₂/L, *Sablayrolles et al., 2008*). Les données sont également faibles par rapport à la littérature (*Terzakis et al., 2008 ; Zgheib et al., 2011 ; Bressy et al., 2011*). Aucun prélèvement ne dépasse la valeur seuil de 125mg O₂/L. La demande biologique en oxygène est également très faible et des valeurs de concentration supérieures à la limite de quantification n'ont été retrouvées que pour deux prélèvements du collecteur des Boulevards et un seul prélèvement du collecteur du Mirail. Les rapports médians DBO₅/DCO pour le collecteur des Boulevards sont égaux à 0,11 et 0,22 pour le temps de pluie et le temps sec respectivement. La biodégradabilité des eaux pluviales étudiées peut donc être considérée comme mauvaise (rapport inférieur à 0,3). Ces données concordent avec certaines données de la littérature pour des eaux de ruissellement (*Zhang et al., 2010 ; Teemusk et Mander, 2007*). Néanmoins, la biodégradabilité des eaux pluviales semble variable car des valeurs plus importantes du rapport DBO₅/DCO ont également été trouvées (*Lee et Bang, 2000 ; Luo et al., 2009*).

La totalité des prélèvements des collecteurs du Mirail et des Boulevards respecte les valeurs limites de la législation pour le phosphore total et l'azote total. Ceci n'est pas le cas pour la quantité de matières en suspension présente dans ces eaux. En effet, pour le collecteur des Boulevards, seuls un prélèvement de temps de pluie et un prélèvement de temps sec présentent des concentrations en MES inférieures à la valeur limite de 35mg/L. Pour le collecteur du Mirail, les concentrations observées étant plus faibles, deux prélèvements de temps de pluie et huit prélèvements de temps sec ne respectent pas la norme en vigueur.

Finalement, il apparaît que les échantillons prélevés dans le collecteur des Boulevards présentent des concentrations supérieures à celles trouvées dans le collecteur du Mirail. De plus, les valeurs obtenues lors des prélèvements de temps sec sont dans l'ensemble nettement plus élevées que celles obtenues par temps de pluie pour les deux collecteurs étudiés hormis pour la demande chimique en oxygène et le pH où l'inverse est observé.

2.1.2 Composés traces organiques

Les valeurs moyenne et médiane ainsi que l'écart type ont été calculés pour chaque temps de prélèvements et pour chaque collecteur étudié. Une valeur de LOQ / 2 a été appliquée lorsque les valeurs étaient inférieures à la LOQ (*directive 2009/90/CE*). Les résultats sont présentés dans le Tableau II. La valeur limite en hydrocarbures totaux figurant dans l'article 32 de l'arrêté du 2 février

1998 relatif aux eaux résiduaires rejetées au milieu naturel (*Arrêté du 2 février 1998*) est également indiquée dans ce tableau.

Concernant les composés traces organiques, des textes de loi spécifiques aux eaux pluviales n'existant pas, il a été choisi de comparer les résultats en composés traces organiques aux normes de qualité environnementale (NQE) relatives aux eaux de surface décrites dans la *directive 2008/105/CE* et reprises dans *l'arrêté du 25 janvier 2010*. Ces NQE moyennes admissibles sont indiquées dans le tableau suivant.

Tableau II. Données statistiques sur les analyses de composés traces organiques
Moyenne \pm Ecart-type (Médiane)

Paramètres	Unité	Collecteur des Boulevards				Collecteur du Mirail				Exigences
		Temps de pluie		Temps sec		Temps de pluie		Temps sec		
		Données	Occurrence % (n=8)	Données	Occurrence % (n=12)	Données	Occurrence % (n=8)	Données	Occurrence % (n=12)	
Σ HAP (16)	$\mu\text{g/L}$	0,068 \pm 0,115 (0,013)	37,5	0,058 \pm 0,112 (0,010)	33,3	<0,02	0,0	0,016 \pm 0,014 (0,010)	8,3	
Σ PCB (7)	$\mu\text{g/L}$	<0,005	0,0	<0,005	0,0	0,004 \pm 0,005 (0,003)	12,5	0,006 \pm 0,009 (0,003)	25,0	
DEHP	$\mu\text{g/L}$	<2	0,0	<2	0,0	<2	0,0	<2	0,0	1,3
MTBE	$\mu\text{g/L}$	<0,5	0,0	<0,5	0,0	<0,5	0,0	<0,5	0,0	
IH	mg/L	0,031 \pm 0,016 (0,025)	12,5	0,131 \pm 0,368 (0,025)	8,3	0,029 \pm 0,012 (0,025)	12,5	<0,05	0,0	10,0
4-NP	$\mu\text{g/L}$	<0,1	0,0	<0,1	0,0	0,078 \pm 0,078 (0,050)	12,5	<0,1	0,0	0,3
NP1EO	$\mu\text{g/L}$	0,054 \pm 0,024 (0,05)	12,5	0,163 \pm 0,218 (0,050)	41,7	<0,1	0,0	<0,1	0,0	
NP2EO	$\mu\text{g/L}$	0,143 \pm 0,195 (0,05)	37,5	0,282 \pm 0,732 (0,050)	25,0	0,063 \pm 0,035 (0,050)	12,5	<0,1	0,0	
Σ LAS (4)	$\mu\text{g/L}$	214,8 \pm 132,4 (164,6)	100,0	271,2 \pm 194,1 (206,9)	100,0	115,9 \pm 65,3 (98,9)	100,0	148,3 \pm 40,8 (156,3)	100,0	
Oestradiol	$\mu\text{g/L}$	0,012 \pm 0,014 (0,005)	25,0	0,006 \pm 0,002 (0,005)	8,3	<0,01	0,0	<0,01	0,0	
Ethinyl - oestradiol	$\mu\text{g/L}$	<0,01	0,0	0,005 \pm 0,001 (0,005)	8,3	0,009 \pm 0,011 (0,050)	12,5	0,006 \pm 0,002 (0,005)	8,3	

Globalement, les concentrations en composés traces organiques retrouvées dans les eaux pluviales sont très faibles pour les deux collecteurs étudiés. Les composés sont quantifiables dans très peu d'échantillons prélevés, comme l'indiquent les pourcentages d'occurrence faibles. Seuls les HAP, les PCB, les NPEO, les LAS et l'oestradiol ont été quantifiés dans au moins 25% des échantillons de temps de pluie ou de temps sec.

Parmi les seize HAP étudiés, seuls cinq congénères ont été quantifiés au moins une fois : Naphtalène, Fluorène, Acénaphène, Phénanthrène et Pyrène. De plus, les concentrations retrouvées sont très faibles comparées à une étude interne réalisée sur ces collecteurs en 2004 ([HAP]moyen Bvds = 0,11 $\mu\text{g/L}$; [HAP]moyen Mirail = 0,05 $\mu\text{g/L}$, *Xaumier et al., 2004*) mais également à la littérature (*Cheng et al., 2011 ; Rianawati et al., 2009 ; Terzakis et al., 2008 ; Zgheib et al., 2011 ; Bressy et al., 2011*). Cependant, une autre étude interne de 2007 présentait également des concentrations en HAP moyennes et médianes inférieures à la limite de quantification (=0,01 $\mu\text{g/L}$) pour les deux collecteurs étudiés (*Sablayrolles et al., 2008*). Parmi les cinq HAP quantifiés, seul le naphtalène présente une norme de qualité environnementale (NQE) moyenne annuelle égale à 2,4 $\mu\text{g/L}$ (*Directive 2008/105/CE*). Les concentrations moyennes en naphtalène obtenue sur les vingt prélèvements de chacun des collecteurs sont inférieures à cette NQE.

Contrairement aux autres CTO, les PCB n'ont été quantifiés que dans les eaux pluviales du collecteur du Mirail. Peu de données supérieures à la limite de quantification ont été retrouvées. Une légère différence a été observée entre les deux temps de prélèvements mais étant donné le faible nombre de résultats supérieurs à la LOQ, cette différence ne peut être considérée comme significative. Ces concentrations sont faibles par rapport à celles retrouvées dans la littérature (*Zgheib et al., 2011 ; De Rossi et al., 2003*) et à celles de l'étude interne réalisée par *Sablayrolles et al.* en 2008 sur ces mêmes collecteurs ([PCB]moyen Bvds = 0,28 $\mu\text{g/L}$; [PCB]moyen Mirail = 0,27 $\mu\text{g/L}$).

Une concentration maximale en hydrocarbures totaux égale à 10 mg/L ne doit pas être dépassée (*Arrêté du 2 février 1998*). Cette valeur n'a été dépassée pour aucun des prélèvements effectués. La concentration en hydrocarbures totaux est faible car seulement trois des quarante échantillons ont montré une concentration supérieure à la limite de quantification de 50 $\mu\text{g/L}$. Ces données sont faibles par rapport à celles obtenues dans la littérature dans des eaux de ruissellement (*Legret et Pagotto, 1999 ; Barraud et Fouillet, 2006 ; Daligault et al., 1999*). Cependant, ceci concorde avec des concentrations également faibles en HAP.

Une norme de qualité environnementale existe également pour le 4-nonylphénol et elle est égale à 0,3 $\mu\text{g/L}$. Les concentrations moyennes en 4-NP sont inférieures à cette NQE moyenne annuelle. De plus, le 4-NP n'a été retrouvé que dans un seul échantillon sur les quarante réalisés.

Concernant les alkybenzènes sulfonates linéaires, la totalité des échantillons analysés présentent des

concentrations supérieures à la LOQ soit 1µg/L. Globalement, les concentrations en LAS sont plus importantes dans les prélèvements de temps sec. Dans la littérature, aucune publication reprenant des concentrations en LAS dans les eaux pluviales n'a été trouvée. En comparant les résultats de cette étude avec celle effectuée en 2008 par *Sablayrolles et al.*, les résultats de l'étude actuelle se sont avérés relativement proches pour le collecteur des Boulevards et un peu plus faible pour celui du Mirail ([LAS]moyen Bvds = 252µg/L ; [LAS]moyen Mirail =245µg/L).

Globalement, le collecteur des Boulevards présente des concentrations en composés traces organiques légèrement plus élevées que le collecteur du Mirail.

2.2 Charges polluantes et impact des rejets de temps sec

2.2.1 Paramètres globaux de pollution

La pollution générée par chaque collecteur est due à la concentration en polluants au moment du prélèvement mais également au débit car, plus le débit sera élevé, plus la quantité de polluants charriés pourra être importante. Ainsi, pour réaliser une comparaison significative entre les collecteurs et les temps de prélèvements de cette pollution, il est judicieux de raisonner de préférence sur les charges polluantes. Celles-ci ont pu être calculées grâce aux équations 1 à 4 présentées dans la partie 1.4 Calcul des charges polluantes. Pour les charges polluantes annuelles, il s'agit d'estimation réalisée à partir des quarante prélèvements effectués au cours de l'année et l'incertitude sur ces valeurs reste relativement élevée car les valeurs de débit fluctuent de manière importante au cours de l'année mais également au cours d'un même prélèvement. Cependant, celles-ci permettent de mettre en évidence des tendances et de pouvoir comparer entre eux les types de prélèvements ainsi que les collecteurs.

Les résultats des charges polluantes en paramètres globaux de pollution et en composés traces organiques sont illustrés par la Figure 1, laquelle présente également le pourcentage d'impact du temps sec sur la charge polluante annuelle.

Les calculs de charges indiquent que, dans l'ensemble, les eaux pluviales les plus polluées sont celles issues du collecteur des Boulevards. Ceci s'explique par la nature du bassin versant du collecteur qui dessert en effet une zone plus fortement urbanisée que celle desservie par le collecteur du Mirail. Seule la charge polluante annuelle en azote total est plus forte dans les eaux pluviales du collecteur du Mirail que dans celles du collecteur des Boulevards. Cependant, le collecteur du Mirail présente une charge polluante en ions nitrates plus faible et une charge en ions ammoniums négligeable. La charge polluante en azote total est donc également due à la présence d'azote organique pouvant être d'origine végétale (feuille, branche,...) ou animale (matières fécales,...) ou provenant d'engrais organiques. Bien que la taille des bassins versants des deux collecteurs étudiés soit différente, les charges annuelles exprimées par hectare de bassin versant restent nettement plus importantes pour le collecteur des Boulevards, par exemple pour le paramètre DCO, cette charge annuelle pour le collecteur des Boulevards est égale à 121kg/ha/an et celle pour le collecteur du Mirail a été estimée à 31kg/ha/an.

Les calculs des charges de temps de pluie et de temps sec ont permis de mettre en évidence un impact des rejets de temps sec sur la charge polluante annuelle totale des eaux pluviales et donc sur la qualité globale de ces eaux qui sont ensuite rejetées dans le milieu récepteur sans traitement supplémentaire. En effet, hormis pour la DBO₅, l'impact des rejets de temps sec varie entre 65% (MVS) et 89% (NH₄⁺) pour le collecteur des Boulevards et entre 53% (DCO) et 78% (MES) pour le collecteur du Mirail (Figure 1).

Des tests statistiques de Student ou de Mann-Whitney ont été réalisés afin de vérifier la significativité des différences entre les deux collecteurs et entre les temps de prélèvements. Ces tests ont permis de confirmer une différence significative (à un niveau $\alpha=0,10$) entre les pollutions engendrées par le collecteur des Boulevards et par celui du Mirail pour la majorité des paramètres globaux de pollution étudiés, hormis pour les charges polluantes en azote total et en ions nitrates. Ces mêmes tests établis sur les temps de prélèvements ont mis en évidence que la différence de charge polluante entre le temps de pluie et le temps sec était significative pour la DCO, les ions nitrates, les matières en suspension et les matières volatiles en suspension pour le collecteur des Boulevards et pour la charge polluante en phosphore total pour le collecteur du Mirail. L'impact du temps sec est donc significatif pour ces paramètres.

2.2.2 Composés traces organiques

Les charges annuelles en CTO ont été calculées de la même façon que les charges annuelles en

paramètres globaux de pollution. Les charges calculées sont illustrées dans la Figure 1. Il a été choisi de ne considérer par la suite que les composés présentant une occurrence d'au moins 25%.

Les calculs de charges indiquent que, globalement, la charge polluante la plus importante est celle contenue dans les eaux pluviales issues du collecteur des Boulevards pour les composés présentant une occurrence d'au moins 25%, hormis pour les PCB. De même que pour les paramètres globaux de pollution, ceci s'explique par la nature du bassin versant plus fortement urbanisé pour le collecteur des Boulevards.

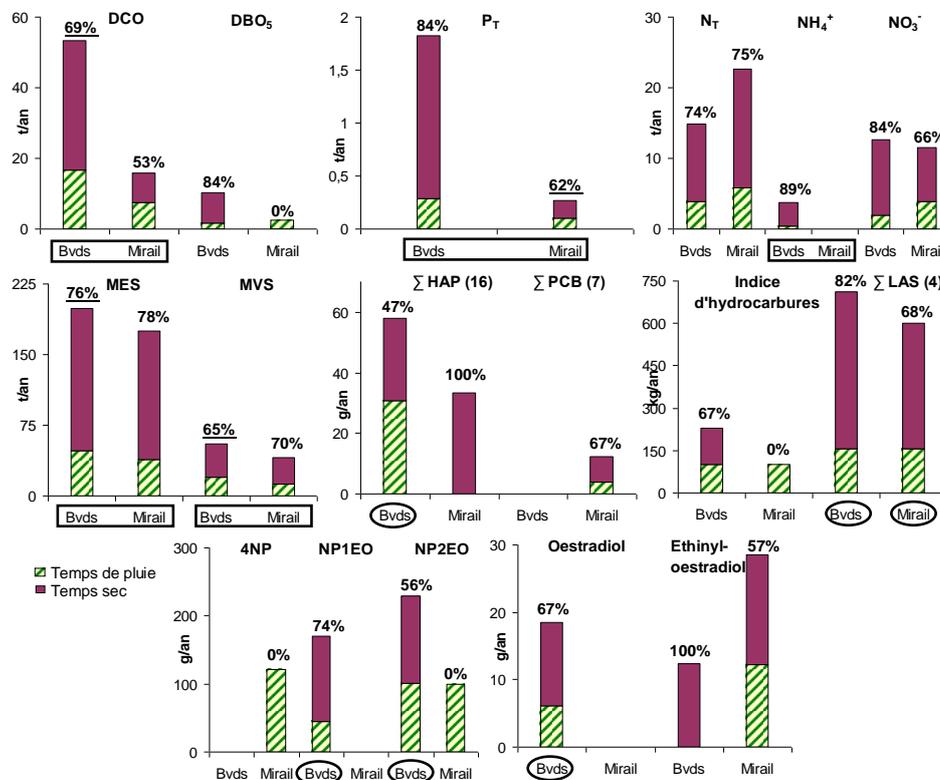


Figure 1 : Charges annuelles de temps de pluie et de temps sec pour les collecteurs du Mirail et des Boulevards pour les paramètres globaux de pollution et pour les composés traces organiques

Les pourcentages correspondent à l'impact des rejets de temps sec sur la charge annuelle et ceux soulignés se sont avérés être significatifs à un seuil $\alpha=0,10$ – Lorsqu'une différence significative entre les deux collecteurs à un seuil $\alpha=0,10$ a été déterminée, les deux collecteurs sont encadrés pour le paramètre concerné – Pour les CTO, si au moins 25% des échantillons ont présenté une concentration supérieure à la LOQ, le collecteur concerné est entouré

Le calcul des charges de temps de pluie et de temps sec ont permis de mettre en évidence un impact des eaux pluviales de temps sec sur la charge polluante annuelle en nonylphénol éthoxylates (74% pour le NP1EO et 56% pour le NP2EO), en oestradiol (67%) et en LAS (82% pour le collecteur des Boulevards et 68% pour le collecteur du Mirail).

La charge polluante en HAP est quasiment semblable par temps de pluie et par temps sec pour le collecteur des Boulevards. Ceci peut s'expliquer par une quantité en HAP relarguée dans le réseau pluviale par les stations de lavages automobiles par temps sec et par un lessivage des chaussées par temps de pluie. Les deux effets peuvent donc être considérés comme ayant un impact similaire.

2.3 Analyses en composantes principales

Pour mettre en évidence des groupes homogènes de prélèvement et permettre de visualiser de manière rapide le regroupement des prélèvements en fonction du collecteur, du type de prélèvement ou encore de la saison, des analyses en composantes principales (ACP) ont été menées sur l'ensemble des données des deux collecteurs concernant les paramètres globaux de pollution et les composés traces organiques (occurrence $\geq 25\%$). De manière succincte, le principe de l'ACP est de passer d'un espace multidimension à un nouveau repère de dimension réduite en perdant le moins d'informations possible et permettant ainsi une visualisation rapide des données. Schématiquement, l'ACP peut être comparée à un appareil photo qui permet de passer de trois à deux dimensions.

Il s'est avéré que lors de la réalisation de ces premières ACP, les composés traces organiques étaient

mal représentés sur les nouveaux axes F1, F2 et F3 générés par l'ACP et aucune tendance n'a pu être observée. De nouvelles ACP ont donc été réalisées reprenant seulement les valeurs en paramètres globaux de pollution obtenues pour les deux collecteurs (Figure 2). Dans cette figure, chaque point représente un prélèvement. Les points en rouge représentent les prélèvements présentant une valeur de \cos^2 supérieure à 0,7, ils sont donc bien représentés sur cette ACP. Plus la taille du point est importante, plus le prélèvement en question est bien représenté sur l'ACP.

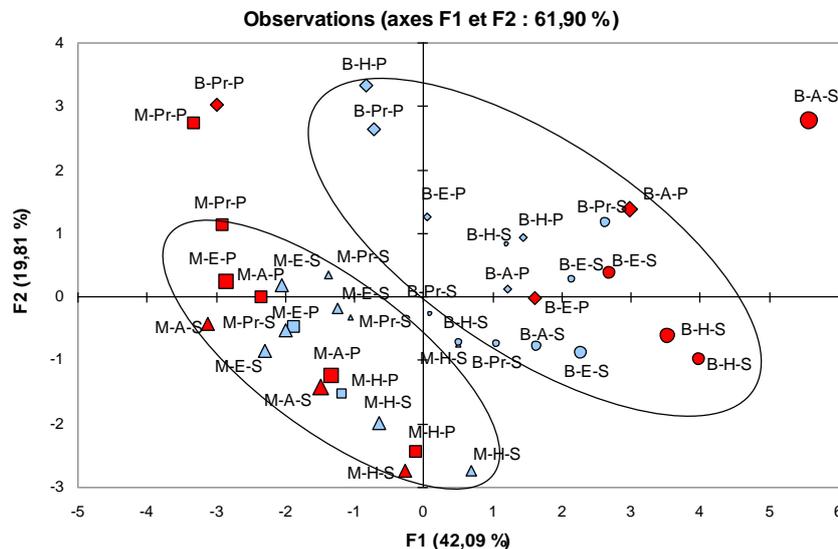


Figure 2 : Analyse en composantes principales sur les prélèvements des collecteurs des Boulevards (B) et du Mirail (M) – Représentation de la totalité des prélèvements selon les composantes F1 et F2.

H = Hiver ; Pr = Printemps ; E = Été ; A = Automne ; S = Sec ; P = Pluie

Ces ACP ont permis de mettre en évidence une différence significative entre les deux collecteurs. En effet, les observations de chacun des collecteurs étaient rassemblées en deux clusters distincts. Ceci a donc permis de confirmer les conclusions établies précédemment. Cependant, en regroupant les données des deux collecteurs, les vecteurs correspondant aux variables, donc les paramètres globaux de pollution étudiés, étaient fortement influencés par les données du collecteur des Boulevards, il a donc été décidé de réaliser d'autres ACP pour les étudier séparément les deux collecteurs.

En plus de permettre de visualiser un regroupement des observations, les analyses en composantes principales permettent également de déterminer rapidement les corrélations entre les différentes variables. Les ACP réalisées pour étudier les corrélations entre les paramètres globaux de pollution sur le collecteur des Boulevards et sur celui du Mirail sont illustrées dans la Figure 3. Cette nouvelle représentation représente les cercles de corrélations avec les deux premières composantes principales (F1 et F2), combinaisons linéaires des anciennes variables. Chaque ligne correspond au vecteur de chacun des paramètres globaux de pollution étudiés et les variables colinéaires sont significativement corrélées.

Les trois premières composantes principales regroupent 72% de la variance. La composante F1 semble représenter les nutriments (P_T , N_T , NO_3^- , NH_4^+), la composante F2 peut être établie comme une composante organique (MVS et DCO) et la composante F3 est représentée essentiellement par le pH.

D'après l'interprétation de ces cercles et également au regard des coefficients de Pearson (P) et des coefficients de corrélation linéaire ($R^2 = P \times P$) déterminés, des corrélations significatives entre certains paramètres ont pu être établies (à un niveau $\alpha = 0,05$) : $P_T - NH_4^+$ ($R^2 = 0,554$) ; $P_T - NO_3^-$ ($R^2 = 0,536$) ; $P_T - \text{Turbidité}$ ($R^2 = 0,600$) ; $NO_3^- - \text{Conductivité}$ ($R^2 = 0,667$) ; $NO_3^- - \text{Turbidité}$ ($R^2 = 0,556$) et $\text{Conductivité} - \text{Turbidité}$ ($R^2 = 0,661$). Une corrélation forte a été observée entre la conductivité et la concentration en phosphore total ($R^2 = 0,834$).

La corrélation entre le phosphore total et les ions ammoniums peut s'expliquer par la présence possible de phosphate d'ammonium pouvant être utilisé comme engrais mais pouvant également provenir d'entreprises. La forte corrélation entre le phosphore et la conductivité concorde avec ces hypothèses car ceci confirme la présence du phosphore sous forme ionique (ions phosphates).

La conductivité et la turbidité sont également corrélées. Il est possible que ceci soit dû à une phase colloïdale ionique. Cette hypothèse est appuyée par la présence de corrélation de ces deux

paramètres avec les ions nitrates et le phosphore total.

Des ACP ont également été réalisés sur les données des prélèvements du collecteur du Mirail (Figure 3). Seule la corrélation entre la conductivité et la concentration en ions nitrates a pu être retrouvée ($R^2 = 0,679$). Une corrélation supplémentaire a été mise en évidence entre la conductivité et le débit ($R^2 = 0,531$). Les corrélations établies ici sont donc spécifiques au collecteur étudié et au taux d'urbanisation du collecteur.

Pour les deux collecteurs étudiés, la quantité d'azote total n'est pas corrélée avec la quantité d'ions ammonium et d'ions nitrate présents. L'azote est donc présent sous forme organique (excréments d'animaux, engrais organiques, végétaux). Cette hypothèse a déjà été établie lors de l'interprétation des charges et ces résultats permettent donc de la confirmer.

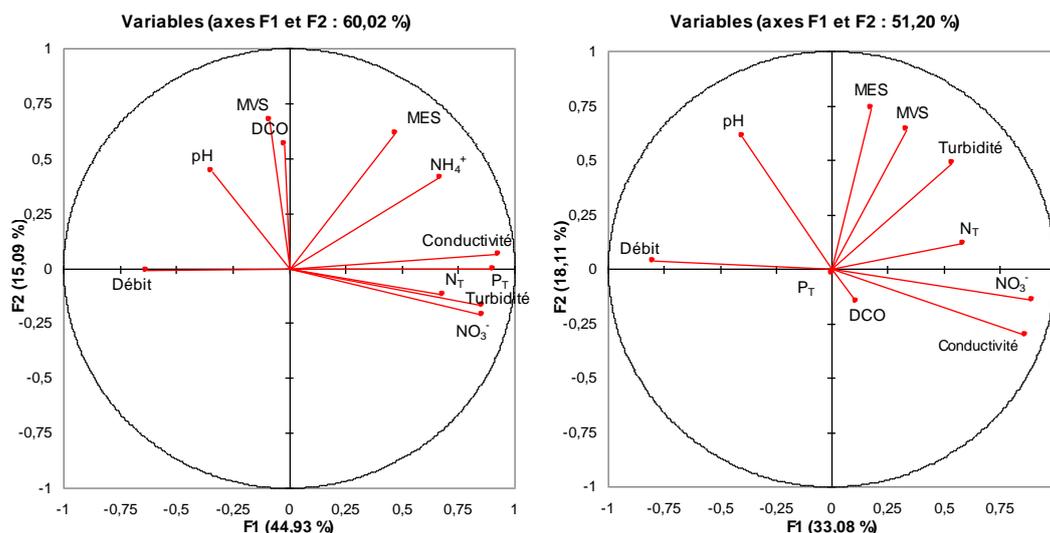


Figure 3 : Représentation des paramètres globaux de pollution par ACP selon les axes F1 et F2 – A droite, ACP sur le collecteur des Boulevards – A gauche, ACP sur le collecteur du Mirail

Pour les composés traces organiques, les coefficients de Pearson et de corrélations linéaire permettant d'établir des corrélations avec les paramètres globaux de pollution ou entre eux ont été déterminés. Ils ont permis de trouver les corrélations significatives (à un niveau $\alpha=0,05$) suivantes : NP1EO – DCO ($R^2=0,800$) ; NP2EO – DCO ($R^2=0,788$) ; NP2EO – Turbidité ($R^2=0,792$) ; Oestradiol – Conductivité ($R^2=0,997$, corrélation inverse). Néanmoins, pour établir des corrélations fiables, le nombre de données disponible doit être plus important.

Une ACP représentant tous les prélèvements du collecteur des Boulevards a été réalisée. Celle-ci a permis de visualiser un regroupement des prélèvements en fonction du temps météorologique, de la même façon que l'ACP présentée dans la Figure 2 présentait un regroupement des prélèvements en fonction du collecteur. Ainsi, cette nouvelle ACP confirme la présence d'une différence de résultats entre ces deux types de prélèvements. Aucune influence de la saison n'est visible car il n'y a pas de regroupement des résultats selon la saison étudiée. Cette hypothèse a été confirmée par la réalisation de tests statistiques ANOVA.

CONCLUSION

L'étude de la qualité des eaux pluviales en sortie de deux collecteurs d'importance majeure dans l'architecture pluviale toulousaine a été réalisée. Le but de cette étude était également de déterminer l'impact des rejets de temps sec sur la qualité globale de ces eaux. Pour cela, douze événements de temps sec et huit événements pluvieux ont été échantillonnés sur une période d'un an sur chacun des collecteurs. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons moyens prélevés sur 24 heures. En plus des paramètres globaux de pollution (MES, pH, Conductivité, Turbidité, DCO, DBO₅, P_T, N_T, NH₄⁺ et NO₃⁻), huit groupes de composés traces organiques ont été suivis (HAP, PCB, DEHP, MTBE, Indice d'hydrocarbures, nonylphénols, LAS et hormones).

Dans l'ensemble, pour les deux collecteurs étudiés, les concentrations et charges déterminées par temps sec se sont avérées plus élevées que celles obtenues par temps de pluie. Les impacts des rejets par temps sec sur la charge polluante annuelle et donc sur la qualité des eaux pluviales sont significatifs pour la DCO, les MES, MVS et pour le P_T.

Certains prélèvements réalisés ne respectaient pas les exigences de la législation pour la quantité de

matières en suspension présente et le pH. Pour les autres paramètres globaux de pollution, les exigences étaient respectées. Concernant les données en composés traces organiques, les concentrations retrouvées dans les échantillons sont très faibles. Le MTBE et le DEHP n'ont été retrouvés dans aucun échantillon. Les LAS ont été retrouvés dans la totalité des échantillons. Les autres polluants étudiés : les HAP, PCB, NPEO, NP, hydrocarbures et hormones ont été quantifiés dans très peu d'échantillons.

En comparant les charges polluantes des deux collecteurs, la charge polluante du collecteur des Boulevards est, dans l'ensemble, nettement plus élevée que celle du collecteur du Mirail. Ceci s'explique par les différences d'urbanisation du bassin versant. En effet, le bassin versant du collecteur des Boulevards est plus fortement urbanisé que celui du collecteur du Mirail. Ceci conduit également à des corrélations entre les paramètres globaux de pollution différentes.

BIBLIOGRAPHIE

- Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation - Section II : Eaux pluviales - Article 32 les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel respectent par ailleurs les valeurs limites de concentration suivantes, selon le flux journalier maximal autorisé.
- Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface.
- Barraud, S., Fouillet, B. 2006. *Caractérisation des eaux pluviales et risques sanitaires*. Conférence ASTEE, Eau et santé, Eaux pluviales et assainissement : nouvelles préoccupations sanitaires, Lyon-Villeurbanne
- Bressy, A., Gromaire, M.C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G., 2011. *Contamination des eaux pluviales d'un bassin versant résidentiel dense amont*. TSM n°4 2011
- Cheng, J., Matsadiq, G., Liu, L., Zhou, Y.W., Chen, G. 2011. *Development of a novel ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction method and its application to the analysis of eleven polycyclic aromatic hydrocarbons at trace levels in water*. Journal of Chromatography A, 1218(18), 2476-2482.
- Daligault, A., Meaudre, D., Arnault, D., Due, V., Bardin, N., Aires N., Biau D., Schmid, J., Clement, P., Viau, J.-Y. 1999. *Stormwater and lamella settlers: efficiency and reality*. Water Science & Technology, 39 (2) 93-101
- De Rossi, C., Bierl, R. & Riefstahl, J., 2003. *Organic pollutants in precipitation: monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany)*. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 28(8), 307-314.
- Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE
- Directive 2009/90/CE de la commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux
- Lee, J.H. & Bang, K.W., 2000. *Characterization of urban stormwater runoff*. Water Research, 34(6), 1773-1780.
- Legret, M. and Pagotto, C. 1999. *Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway*. The Science of The Total Environment, 235 : 143-150
- Luo, H., Luo, L., Huang, G., Liu, P., Li, J., Hu, S., et al., 2009. *Total pollution effect of urban surface runoff*. Journal of Environmental Sciences, 21(9), 1186-1193.
- Rianawati, E. & Balasubramanian, R., 2009. *Optimization and validation of solid phase micro-extraction (SPME) method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and stormwater*. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 34(13-16), 857-865.
- Sablayrolles, C., Vialle, C., Vignoles, C., Montrejaud-Vignoles, M., 2010. *Impact of carwash discharge on stormwater quality (Toulouse, France)*. Water Science and Technology, 62 : 2737-46.
- Sablayrolles, C., Vialle, C., Montréjaud-Vignoles, M., 2008. *Etudes des rejets pluviaux de la ville de Toulouse*. VEOLIA Eau – INP-ENSIACET-LCA-CATAR – Rapport interne.
- Teemusk, A. & Mander, Ü., 2007. *Rainwater runoff quantity and quality performance from a greenroof: The effects of short-term events*. Ecological Engineering, 30(3), 271-277.
- Terzakis, S., Fountoulakis, M.S., Georgaki, I., Albantakis, D., Sabathianakis, I., Karathanasis, A.D., et al., 2008. *Constructed wetlands treating highway runoff in the central Mediterranean region*. Chemosphere, 72(2), 141-149.
- Xaumier, F., Montréjaud-Vignoles, M., Renner, C., 2004. *Etude des rejets pluviaux de la ville de Toulouse*. Générale des eaux – Anjou Recherche – INP-ENSIACET-LCA-CATAR – Rapport interne.
- 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(2), 913-925.
- Zhang, M.L., Chen, H., Wang, J.Z., Pan, G., 2010. *Rainwater utilization and storm pollution control based on urban runoff characterization*. Journal of Environmental Sciences, 22(1), 40-46.