

Qualité des eaux pluviales du réseau séparatif de la ville de Toulouse

Stormwater quality of the separated network of Toulouse city

Vialle C.* , Goigoux A.* , Montréjaud-Vignoles M.* , Vignoles C.** , Sablayrolles C.*

* Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, Toulouse, France

claire.vialle@ensiacet.fr, adrien.goigoux@ensiacet.fr,
caroline.sablayrolles@ensiacet.fr, mireille.vignoles@ensiacet.fr

** Assainissement Vignoles Consulting SAS. 36 rue Velasquez, 31300 Toulouse, France

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

RÉSUMÉ

La ville de Toulouse est dotée d'un réseau d'assainissement séparatif, où donc la présence de composés traces organiques ne pourra pas avoir pour origine des eaux usées. Des prélèvements ont été réalisés en sortie de deux collecteurs d'eaux pluviales situés dans des zones d'urbanisation forte et modérée. Soixante prélèvements ont eu lieu durant des événements pluvieux et durant des événements de temps sec de juin 2014 à juin 2016. Les paramètres globaux de pollution ont été analysés (DCO, DBO5, NT, NH4+, NO3-, PT, MES, MVS, pH, conductivité, turbidité). La caractérisation a été complétée par l'analyse de composés traces organiques. L'occurrence des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des pesticides (lindane et dieldrine) est faible dans les échantillons analysés. En revanche les résidus pharmaceutiques (diclofénac, acide acétylsalicylique, ibuprofène), le bisphénol A et les alkylbenzènes sulfonates linéaires sont présents dans quasiment tous les échantillons.

ABSTRACT

The city of Toulouse with its separate sewer system is ideal for studying stormwater, because trace organic compounds cannot come from waste water. Samples have been taken from the outlets of two storm drains located in heavily and moderately urbanized areas. Sixty samples have been taken during wet weather and during dry weather between June 2014 and June 2016. 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. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides (lindane and dieldrin) is low in analyzed samples. However, pharmaceuticals (diclofenac, acetylsalicylic acid, ibuprofene), bisphenol A and linear alkylbenzene sulphonates have been quantified in almost all samples.

MOTS CLES

Eaux pluviales, médicaments, réseau séparatif, temps sec, temps de pluie

1 INTRODUCTION

Les eaux pluviales 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 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.

Cette étude a été réalisée en vue de caractériser la pollution des eaux pluviales de la ville de Toulouse en temps de pluie et en période de temps sec.

2 MATERIEL ET METHODES

2.1 Prélèvements

Deux collecteurs d'importance majeure dans l'architecture pluviale toulousaine ont été sélectionnés. Le collecteur des Boulevards 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 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.

Les précédentes études menées sur le réseau toulousain ont permis de mettre en évidence un impact non négligeable des rejets par temps sec sur la qualité des eaux pluviales (Sablayrolles et al. 2008 ; Deffontis et al, 2013). Ainsi, des prélèvements ont été effectués de juin 2014 à juin 2016 par temps sec et par temps de pluie, à raison de 30 prélèvements par collecteur. Les eaux pluviales ont été collectées dans un flacon en verre de 18 L grâce à un préleveur asservi au temps afin d'obtenir un échantillon moyen sur 24h.

2.2 Analyses réalisées

2.2.1 *Paramètre classiques*

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 (NT) et le phosphore total (PT) dans les échantillons bruts ainsi que pour l'analyse des ions ammoniums (NH₄⁺) et des ions nitrates (NO₃⁻) dans les échantillons filtrés. Les matières solides en suspension (MES) ont été réalisées par filtration selon les normes NF-T90-105-1.

2.2.2 *Composés traces organiques et polluants émergents*

Lors des précédentes études réalisées (Sablayrolles et al. 2008 ; Deffontis et al, 2013) :

- Les laurylsulfonates (LAS) ont été quantifiés dans tous les prélèvements,
- les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été quantifiés dans 35% des échantillons du collecteur des Boulevards et les polychlorobiphényles (PCB) dans 25% des échantillons du collecteur du Mirail,
- des concentrations en di-ethylhexyl phtalates (DEHP) et méthyl tert-butyl ether (MTBE) supérieures aux limites de quantification n'ont pas pu être mises en évidence.

Par ailleurs, certains pesticides ont été retrouvés dans les eaux pluviales par Zgheib et al. (2012) avec une occurrence supérieure à 25% : dieldrine, simazine, diuron, isoproturon, metaldehyde, aminotriazole, glyphosate et AMPA. Les pesticides peuvent également être retrouvés dans les eaux pluviales de zones agricoles. Maillard et al. (2011) ont trouvé des concentrations en pesticides variant entre 2 et 27 µg/L dans des eaux pluviales (Metalaxyl, dimethomorph, AMPA, glyphosate, simazine). Le choix des pesticides à étudier dans les eaux pluviales s'est tourné vers le lindane et la dieldrine. En effet, ces molécules font parties des substances prioritaires fixées par la DCE.

Concernant les résidus pharmaceutiques, Boyd et al. (2004) ont retrouvé du naproxène (1,6 – 145 ng/L) et de l'ibuprofène (16,6 – 674 ng/L) dans les eaux pluviales. De la carbamazépine ainsi que de la caféine ont également été quantifiées dans des eaux pluviales par Sauvé et al. (2012). Le choix des résidus pharmaceutiques à étudier dans les eaux pluviales s'est tourné vers le diclofénac, l'ibuprofène et l'acide acétylsalicylique. Ces molécules ont également été sélectionnées grâce à l'étude de leur utilisation en France en 2011 (Rapport d'analyse des ventes de résidus pharmaceutiques en France en 2011, octobre 2012, ANSM). L'ibuprofène se classe ainsi n°3 dans le classement des 30 substances actives les plus

utilisées en ville, l'acide acétylsalicylique n°5 et le diclofénac classé n°14 et pourrait potentiellement être ajouté dans quelques années à la liste des substances prioritaires.

Le bisphénol A (BPA) est un perturbateur endocrinien largement dispersé dans l'environnement en plus d'avoir également un caractère cancérigène. Ce composé a déjà été retrouvé dans des eaux pluviales dans des concentrations allant de 1,9 à 158 ng/L (Boyd et al., 2004).

Ainsi, les congénères des cinq familles de composés traces organiques étudiées sont les suivants :

- Seize HAP : Naphtalène (Nph), Acénaphtylène (Acy), Acénaphtène (Ace), Fluorène (Flu), Phénanthrène (Phe), Anthracène (Ant), Fluoranthène (Flr), Pyrène (Pyr), Benzo(a)anthracène (B(a)A), Chrysène (Chr), Benzo(b)Fluoranthène (B(b)F), Benzo(k)Fluoranthène (B(k)F), Benzo(a)pyrène (B(a)P), Indéno(1,2,3-cd)pyrène (Indeno Pyr), Dibenzo(a,h)anthracène (D(ah)A), Benzo(g,h,i)pérylène (B(ghi)P)
- Les LAS: C10 à C13
- Le Bisphénol A (BPA)
- Trois résidus pharmaceutiques : ibuprofène, acide acétylsalicylique et diclofénac
- Deux produits phytosanitaires : lindane et dieldrine

Une méthode d'extraction par Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) a été mise au point permettant l'extraction simultanée des HAP et des pesticides à partir d'un volume réduit d'échantillon (100 mL) contenant des matières en suspension. La mise au point d'une extraction sur phase solide (SPE) sur cartouche Oasis® MCX des résidus pharmaceutiques et du bisphénol A a été réalisée. Du fait de la faible volatilité des molécules, une étape de dérivation est ensuite nécessaire avant l'analyse. Les LAS sont extraits par SPE sur cartouche Oasis® WAX. Toutes les molécules ont été analysées à partir des extraits obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

3 RESULTATS ET DISCUSSION

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 pour les calculs statistiques lorsque les valeurs étaient inférieures à la LOQ (Directive 2009/90/CE). Les résultats sont présentés dans le Tableau I pour les paramètres classiques et dans le Tableau II pour les composés traces organiques. L'occurrence est le pourcentage d'échantillons ayant donné lieu à une quantification.

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

Paramètres	Unité	Collecteur des Boulevards				Collecteur du Mirail			
		Temps de pluie		Temps sec		Temps de pluie		Temps sec	
		Données	Occurrence (n=12) %	Données	Occurrence (n=18) %	Données	Occurrence (n=13) %	Données	Occurrence (n=17) %
DCO	mg O ₂ /L	58,3 ± 27,3 (62,0)	100	84,8 ± 93,3 (64,5)	100	38,7 ± 23,4 (27,8)	100	47,7 ± 33,4 (48,0)	100
P _T	mg P/L	0,56 ± 0,27 (0,63)	83	0,72 ± 0,64 (0,67)	94	0,11 ± 0,06 (0,09)	85	0,15 ± 0,23 (0,06)	88
N _T	mg N/L	10,1 ± 4,2 (9,9)	100	13,3 ± 8,1 (11,8)	100	4,4 ± 3,5 (2,8)	100	8,1 ± 6,8 (5,2)	100
NH ₄ ⁺	mg N/L	1,10 ± 0,98 (0,86)	100	1,66 ± 1,97 (1,12)	100	0,09 ± 0,03 (0,10)	100	0,18 ± 0,44 (0,07)	100
NO ₃ ⁻	mg N/L	4,96 ± 2,58 (4,15)	100	5,14 ± 2,49 (4,90)	100	2,57 ± 1,65 (1,90)	100	2,56 ± 1,64 (2,10)	94
MES	mg/L	45,2 ± 25,2 (42,6)	100	54,9 ± 27,9 (52,5)	100	36,5 ± 19,6 (29,7)	100	33,9 ± 12,0 (28,7)	100
pH	-	8,3 ± 0,5 (8,4)	100	8,3 ± 0,5 (8,2)	100	8,1 ± 0,2 (8,1)	100	8,0 ± 0,3 (8,1)	100
Conductivité	µs/cm	491 ± 112 (490)	100	540 ± 88 (576)	100	305 ± 99 (259)	100	340 ± 105 (300)	100
Turbidité	NTU	11,5 ± 6,3 (11,6)	100	14,6 ± 7,5 (13,4)	100	10,8 ± 5,2 (10,8)	100	11,1 ± 6,3 (10,4)	100

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

Paramètres	Unité	Collecteur des Boulevards				Collecteur du Mirail			
		Temps de pluie		Temps sec		Temps de pluie		Temps sec	
		Données	Occurrence (n=12) %	Données	Occurrence (n=18) %	Données	Occurrence (n=13) %	Données	Occurrence (n=17) %
ΣHAP (16)	ng/L	131 ± 118 (84,3)	De 0 à 58	110 ± 82 (74)	De 0 à 61	121 ± 76,2 (98,4)	De 0 à 85	102 ± 34,7 (88,9)	De 0 à 94
Lindane	ng/L	2,9 ± 1,3 (<5)	8	2,7 ± 0,7 (<5)	6	<5	0	<5	0
Dieldrine	ng/L	4,4 ± 6,6 (<5)	8	<5	0	<5	0	<5	0
Ibuprofène	ng/L	497 ± 272 (491)	100	528 ± 415 (449)	100	36,5 ± 27,5 (29,4)	92	47,9 ± 58,7 (35,1)	94
Acide acétylsalicylique	ng/L	1998 ± 1528 (1273)	100	1826 ± 1107 (1976)	89	1335 ± 904 (1164)	92	1455 ± 872,3 (1386)	100
Diclofénac	ng/L	44,1 ± 31,3 (31,5)	92	36,7 ± 27,8 (31,4)	94	9,2 ± 3,3 (10,0)	92	16,5 ± 32,8 (10,0)	94
Bisphenol A	ng/L	256 ± 185 (217)	100	97,5 ± 70,4 (80,2)	100	58,2 ± 30,4 (52,2)	100	48,0 ± 23,2 (43,8)	100
ΣLAS	µg/L	146 ± 55,7 (148)	100	161 ± 112 (139)	100	108 ± 59,0 (103)	100	121 ± 54,9 (112)	100

Pour les 16 HAP étudiés, de nombreuses valeurs de médianes sont inférieures à la LOQ. Les HAP les plus présents sur l'ensemble des prélèvements sont le benzo(a)pyrène et le naphtalène.

L'occurrence pour chacune des deux molécules de pesticides est inférieure à 10% sur le collecteur des Boulevards et quasi nulle sur celui du Mirail.

Les concentrations en résidus pharmaceutiques et bisphénol A varient de la centaine de nanogrammes à quelques microgrammes. Ces molécules ont été quantifiées dans quasiment tous les échantillons.

Concernant les teneurs en LAS, les eaux pluviales collectées sont plus polluées que des eaux de rivière ou du robinet (Tubau et al., 2010), mais elles sont moins polluées que des eaux usées ou traitées (Fountoulakis et al., 2009 et Tubau et al., 2010).

Enfin, le collecteur des Boulevards est plus pollué que celui du Mirail, sûrement à cause de son bassin plus urbanisé. En revanche, l'impact du temps sec est plus important sur le collecteur du Mirail.

4 CONCLUSION

Cette étude a porté sur deux collecteurs de la ville de Toulouse : le collecteur des Boulevards et le collecteur du Mirail ciblés par des études antérieures du fait de leur importance majeure dans l'architecture pluviale toulousaine. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons moyens prélevés sur 24 h par temps de pluie ou par temps sec. En plus des paramètres classiques, cinq groupes de composés traces organiques ont été suivis.

Une étude bibliographique a permis de sélectionner trois résidus pharmaceutiques : ibuprofène, acide acétylsalicylique (aspirine) et diclofénac, ainsi que deux pesticides (diéldrine et lindane), à quantifier dans les échantillons, en plus du bisphénol A, nouveau polluant émergent. Les méthodes analytiques permettant le suivi de ces molécules dans les eaux pluviales ont été mises au point et validées. Les pesticides et les HAP sont analysés par SBSE-GC-MS et les résidus pharmaceutiques ainsi que le bisphénol A par SPE-GC-MS. Enfin les LAS ont également été analysés par SPE-GC-MS.

Les teneurs en paramètres classiques ainsi que les concentrations en résidus pharmaceutiques, en bisphénol A, en HAP et en pesticides ont été évaluées sur l'ensemble des échantillons des deux collecteurs. Les HAP et les pesticides sont peu quantifiables dans les échantillons. En revanche les résidus pharmaceutiques, le bisphénol A et les LAS sont présents dans quasiment tous les échantillons.

BIBLIOGRAPHIE

- Boyd, G. R., Palmeri, J. M., Zhang, S. and 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, 137–148.
- Deffontis, S., Vialle, C., Sablayrolles, C., Montréjaud-Vignoles, M. (2013). Etude de l'impact des rejets de temps sec sur la qualité des eaux pluviales de la ville de Toulouse. VEOLIA Eau – INP-ENSIACET-LCA-CATAR – Rapport interne – 86p.
- 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.
- Fountoulakis, M. S., Terzakis, S., Kalogerakis, N. and Manios, T. (2009). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and linear alkylbenzene sulfonates from domestic wastewater in pilot constructed wetlands and a gravel filter. *Ecological Engineering*, 35(12), 1702-1709.
- Maillard, E., Payraudeau, S., Faivre, E., Grégoire, C., Gangloff, S. and Imfeld, G. (2011). Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. *Science of The Total Environment*, 409, 2317–2324.
- Rapport d'analyse des ventes de résidus pharmaceutiques en France en 2011, octobre 2012, Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé (2012)
- Sablayrolles, C., Vialle, C. and Montréjaud-Vignoles, M.(2008). Etudes des rejets pluviaux de la ville de Toulouse. VEOLIA Eau – INP-ENSIACET-LCA-CATAR – Rapport interne – 162p.
- Sauvé, S., Aboufadi, K., Dorner, S., Payment, P., Deschamps, G. and Prévost, M. (2012). Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area. *Chemosphere*, 86, 118–123.
- Tubau, I., Vasquez-Sune, E., Carrerea, J., Gonzalez, S., Petrovic, M., Lopez de Alda and M. J., Barcelo, D. (2010). Occurrence and fate of alkylphenol polyethoxylate degradation products and linear alkylbenzene sulfonate surfactants in urban ground water: Barcelona case study. *Journal of Hydrology*, 383(1–2), 102-110.
- Zgheib, S., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2012). Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Research*, 46, 6683–6692.