

# Cartographie qualitative des micropolluants organiques et minéraux transitant dans le système d'assainissement du bassin d'Arcachon

■ G. LEROY<sup>1</sup>, V. INGRAND<sup>1</sup>, J.-P. BESSE<sup>2</sup>, S. JEANDENAND<sup>2</sup>, D. LAFON<sup>3</sup>, S. VRIGNON<sup>3</sup>, M.-C. HUAU<sup>4</sup>

Mots-clés : cartographie, empreinte chimique, micropolluants, outil intégratif innovant

Keywords: mapping, chemical fingerprint, micropollutants, innovative integrative tool

## Introduction

De nombreux micropolluants issus des activités humaines (produits industriels, pesticides, détergents, produits cosmétiques, médicaments...), émis de façon ponctuelle ou diffuse, sont présents à l'état de traces dans les eaux usées brutes et traitées ainsi que dans les milieux naturels.

Ces micropolluants peuvent avoir un impact sur l'environnement et la santé humaine. C'est pourquoi on assiste, entre autres, à la mise en place de réglementations européenne et française encadrant les actions à mener pour les identifier et proposer des plans de réduction de leurs émissions. Ainsi, la directive cadre sur l'eau [DIRECTIVE 2000/60/CE] imposant l'atteinte du bon état chimique et écologique des masses d'eau à horizon 2015 et le plan d'action nationale de Recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau [RSDE, 2009] ont introduit l'autosurveillance de 104 substances, dont les métaux, dans les eaux rejetées par les installations classées et les usines de dépollution des eaux de plus de 10 000 équivalent-habitant (EH). Pour les substances présentes de façon « significative » dans les effluents, des actions seront à entreprendre afin de réduire leur présence. En particulier, pour les

stations d'épuration (STEP), les collectivités vont être incitées à réaliser des « diagnostics réseaux » visant à identifier les émetteurs de ces substances.

Ainsi, la maîtrise de la qualité des effluents traités issus de l'épuration nécessite pour les opérateurs d'être en mesure d'identifier au sein des réseaux d'assainissement les sources de contamination pour les réduire à la source, *via* des actions de « police des réseaux » (sensibilisation des acteurs du territoire, mises à jour des autorisations/conventions, voire mise en place de pénalités...).

En 2013, un pôle de recherche paritaire a été créé entre le Syndicat intercommunal du bassin d'Arcachon (SIBA) et son délégataire la société Eloa, société dédiée de Veolia Eau par contrat d'affermage depuis 2013. Ce pôle vise à améliorer en continu le système d'assainissement. Un premier travail collaboratif avec Veolia a été financé par ce pôle de recherche en 2014 dont l'objectif était le déploiement d'une démarche globale et intégrative de cartographie qualitative des micropolluants, au sein du réseau d'assainissement du bassin d'Arcachon.

Dans le cadre de cette étude, dont la présentation et les résultats sont l'objet de cette publication, un maillage approprié du système d'assainissement (avec neuf points de prélèvement sur le réseau d'assainissement, en amont et en aval des STEP) a été réalisé. Et des techniques de prélèvements passifs pour les micropolluants métalliques et de *screening* pour les micropolluants organiques ont été mises en œuvre pour réaliser la cartographie qualitative de ces micropolluants et déterminer leurs empreintes. En effet,

<sup>1</sup> Veolia Recherche et Innovation – 1, place de Turenne – 94417 Saint-Maurice cedex.

<sup>2</sup> Syndicat intercommunal du bassin d'Arcachon – 16, allée Corrigan – 33120 Arcachon.

<sup>3</sup> Eloa – 152 bis, avenue de la Côte-d'Argent – 33380 Biganos.

<sup>4</sup> Veolia Eau – 30, rue Madeleine-Vionnet – 93300 Aubervilliers.  
Courriel : marie-christine-huau@veolia.com

ces techniques ne permettent pas de connaître les concentrations en micropolluants à chaque point du réseau mais permettent de mettre en évidence les signatures spécifiques de certaines branches des réseaux et/ou les contributeurs principaux pour certains contaminants. Le réseau d'assainissement est totalement séparatif ; les eaux pluviales ne sont donc pas intégrées dans cette étude et ne sont pas contributrices des signatures identifiées.

Les techniques innovantes de prélèvement et d'analyse sont décrites dans la première partie de l'article et les résultats obtenus après déploiement de ces outils sont ensuite présentés.

### Le bassin d'Arcachon

Le territoire du bassin d'Arcachon est constitué de dix communes riveraines où la population totale dépasse 100 000 habitants et est marquée par une forte saisonnalité (la population y est multipliée par cinq en période estivale). Le bassin connaît la plus forte augmentation de population de l'ensemble du littoral aquitain de ces 40 dernières années et concentre

actuellement 25 % de la population « littorale » de la région. Il constitue ainsi une des zones à forte densité humaine en Région aquitaine renforcée par une forte attractivité touristique.

### Le réseau public d'assainissement

Afin de préserver la qualité des eaux du bassin, l'objectif « zéro rejet dans le bassin » a été lancé dès 1964. Le SIBA a été créé la même année avec comme vocation la construction et l'exploitation d'ouvrages intercommunaux devant permettre le rejet à l'océan d'eaux usées urbaines et industrielles collectées autour du bassin d'Arcachon.

Le réseau public d'assainissement du bassin d'Arcachon est aujourd'hui constitué par un réseau de collecte d'une longueur de plus de 1 000 km, associé à plus de 400 postes de pompage. Le système de collecte est séparatif à 100 % et ne comporte aucun déversoir d'orage. Le réseau étant totalement séparatif, le réseau pluvial ne rentre pas dans le périmètre de cette étude. Près de 99 % des propriétés des dix communes du bassin sont raccordées au réseau collectif – soit



Source : SIBA.

Figure 1. Cartographie globale de l'assainissement collectif du bassin d'Arcachon

environ 75 000 abonnés pour environ 100 000 habitants permanents (figure 1). La totalité des effluents domestiques est traitée au niveau des trois STEP : Cazaux, La Teste de Buch et Biganos, d'une capacité totale de 290 000 EH (tableau I).

Les stations de Biganos et de La Teste de Buch sont les deux principales STEP du bassin (285 000 EH). Elles ont été mises en service en 2007 et bénéficient de filières de traitement quasi identiques. Elles sont notamment équipées :

- d'une unité de traitement primaire physico-chimique, accélérée par décantation lamellaire (type Densadeg), précédée d'une coagulation-floculation ;
- d'un traitement secondaire biologique par cultures fixées (biofiltres type Biofor) pour le traitement du carbone ; tous les effluents traités étant rejetés dans l'Océan, milieu qui n'est pas considéré comme un milieu sensible à l'eutrophisation, il n'y a pas de traitement pour l'azote ;
- d'un traitement tertiaire bactéricide des effluents par rayonnements ultra-violet en période estivale (du 15 juin au 15 septembre).

La troisième station, d'une capacité de 5 000 EH est celle de Cazaux.

Afin d'éviter tout rejet dans l'intra-bassin, l'ensemble des rejets des effluents traités se fait à l'Océan via un unique exutoire, le Wharf de la Salie, ouvrage métallique d'une longueur de 800 m (figure 2). Les volumes journaliers moyens rejetés au Wharf représentent :

- 30 000 m<sup>3</sup>/j d'effluents urbains épurés ;
- 30 000 m<sup>3</sup>/j d'effluents industriels épurés (provenant de l'industrie papetière Smurfit Kappa Cellulose du Pin).

L'ensemble du réseau d'assainissement est géré par le SIBA (syndicat mixte qui fédère les dix communes du



Figure 2. Le Wharf de la Salie, exutoire à l'Océan des eaux traitées du bassin d'Arcachon

bassin). Le SIBA est propriétaire des ouvrages d'assainissement collectif, en particulier du Wharf de la Salie et de trois STEP.

Au-delà de l'assainissement qui est sa vocation principale, le SIBA décline ses compétences dans différentes activités déléguées par les communes et les communautés d'agglomérations membres. Ses autres compétences statutaires sont les suivantes : la gestion et l'assainissement des eaux pluviales, les travaux maritimes, l'hygiène et la santé publique, la promotion touristique et la préservation de l'environnement. Le SIBA est notamment l'animateur de deux réseaux de surveillance et d'expertise sur le Bassin<sup>5</sup> : REPAR (pour : REseau de surveillance sur les Phytosanitaires et les biocides sur le Bassin d'ARCachon) et REMPLAR (REseau MicroPolluants du Bassin d'Arcachon).

## 1. Matériels et Méthodes

### 1.1. Méthodologie pour les micropolluants métalliques

La variation temporelle de la composition des eaux usées à l'intérieur d'un réseau d'assainissement peut être très importante. Les techniques classiques de prélèvement ponctuel ne permettent pas dans ce cas d'obtenir un échantillon représentatif de la composition moyenne des eaux usées analysées.

<sup>5</sup> <http://www.siba-bassin-arcachon.fr/actions-environnementales/les-reseaux-de-surveillance-repar-et-rempar>

Localisation	Capacité (EH)	Débit moyen (m <sup>3</sup> /j)	Type de traitement			Date de mise en service
			Primaire	Biologique	Bactéricide	
La Teste de Buch	150 000	15 000	Dégrillage, dessablage, dégraissage puis décantation lamellaire	Biofiltre (cultures fixées, traitement biologique du carbone)	UV	2007
Biganos	135 000	15 000			UV	2007
Cazaux	5 000	600	Dégrillage, dessablage, dégraissage	Boues activées faible charge	UV	1986

EH : équivalent-habitant.

Tableau I. Récapitulatif des caractéristiques des stations d'épuration du bassin d'Arcachon

Les techniques dites de prélèvements intégratifs présentent l'avantage d'accéder à un niveau de contamination moyen pendant toute la période de déploiement des outils et ainsi de cerner l'empreinte.

### 1.1.1. Choix du système de prélèvement

Une des techniques de prélèvement intégratif les plus utilisées pour les métaux est le *diffusive gradient in thin film* (DGT). Cette technique permet l'accumulation passive des métaux sous forme « labile » (métal sous forme libre et complexe minéral). Les cations métalliques migrent à travers un gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur une résine. Au cours de l'immersion des DGT, l'accumulation des métaux sur la résine est proportionnelle au temps et à la concentration en métal labile dans le milieu.

Le dispositif classique du DGT (à base de résine Chelex) permet l'accumulation des métaux comme l'argent, le cadmium, le cobalt, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc. Un dispositif utilisant une résine spécifique doit être utilisé pour échantillonner le mercure.

Ce système est couramment utilisé pour le suivi des métaux dans les eaux de surface douces et marines où ces éléments sont présents à l'état de trace [VRANA *et al.*, 2014; VYSTAVNA *et al.*, 2013; ROIG *et al.*, 2013]. Bien qu'utilisé, ce système n'a été publié



Figure 3. Photographie de la « pieuvre »

que dans une seule étude pour tracer la pollution aux éléments métalliques dans un réseau d'assainissement en Angleterre [THOMAS, 2009]. Ils étaient exposés pour le suivi de neuf métaux avec un focus particulier sur le nickel, le cuivre, le zinc et le cadmium.

Cet outil permet de mesurer la partie labile des métaux trouvée dans les matières dissoutes ; ce qui n'est pas nécessairement adapté à l'analyse recherchée sur les eaux usées brutes chargées en matières en suspension (MES) et solides.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes donc orientés vers un outil appelé « pieuvre ». Cet outil a fait l'objet, par Veolia Recherche Innovation, d'études de développement et de qualification pour l'utilisation en réseau d'assainissement. Constitué de bandes de plastique rigidifiées d'une longueur d'un mètre, cet outil peut être disposé dans le réseau sans en perturber l'écoulement (figure 3). Ce système a été initialement développé pour servir de supports aux lits bactériens dans les procédés de traitements des eaux usées<sup>6</sup>.

Son principe est simple :

- la pieuvre est installée dans la canalisation. La surface spécifique du matériau est utilisée comme support et favorise ainsi le développement d'un biofilm et/ou l'accumulation de dépôt de matières ;
- le principe de l'outil repose sur la capacité du biofilm ou du dépôt à concentrer et à accumuler les métaux.

Cet outil est utilisé depuis 2006 en Allemagne, notamment par la ville de Solingen [BLOCK, 2009] où le suivi des métaux est réalisé sur 30 points répartis sur le réseau d'assainissement afin d'identifier les sources de contamination. Depuis 2009, Veolia utilise cet outil dans plusieurs réseaux d'assainissement, comme à Braunschweig en Allemagne, pour un suivi mensuel des métaux sur 24 points du réseau d'assainissement de la ville.

En France, l'outil est utilisé dans l'agglomération de Melun-Val de Seine avec un suivi des métaux de neuf zones industrielles.

<sup>6</sup> www.sessil.com

### 1.1.2. Mise en œuvre de l'outil et protocole d'analyse

La pose et la récupération des pieuvres dans le réseau ne nécessitent qu'une logistique réduite (temps d'ouverture/fermeture des tampons très réduit...), ce qui simplifie et sécurise la procédure d'échantillonnage. Elles sont en général mises en place au niveau des regards (figure 4). Elles sont positionnées dans le flux et attachées au moyen de câbles.

Les pieuvres sont déployées dans le réseau pour une période de 4 semaines ; cela permet, d'une part, un suivi intégré de longue durée et, d'autre part, assure que la quantité de dépôt récupéré sur la pieuvre est suffisante pour réaliser l'analyse des éléments métalliques.

Après déploiement dans les réseaux, les pieuvres sont collectées et acheminées au laboratoire. Le dépôt formé à la surface des bandelettes est récupéré au laboratoire.

Les protocoles d'analyses sont identiques à ceux mis en œuvre pour des échantillons d'eaux usées.

Dans cette étude, 20 éléments sont suivis : argent, antimoine, aluminium, arsenic, baryum, bore, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, étain, fer, manganèse, mercure, molybdène, nickel, plomb, sélénium, titane et zinc.

Les méthodes d'analyses suivantes sont utilisées :

- pour le mercure : analyse par spectrométrie de fluorescence atomique selon la norme NF EN-13506 ;
- pour tous les autres éléments : analyse par spectrométrie d'émission optique avec plasma induit (ICP/OES) selon la norme NF EN ISO 11885.

En parallèle de ces analyses, la teneur en matière sèche de chaque échantillon est déterminée de façon

à exprimer les concentrations en  $\mu\text{g/g}$  de matières sèches et permettre ainsi une meilleure comparaison des résultats entre les différents points de prélèvement.

### 1.1.3. Principe d'interprétation

Le principe d'interprétation des résultats repose sur une analyse comparative des différents points du réseau. En comparant ainsi les résultats obtenus entre les différents points, il est possible d'identifier les antennes du réseau par lesquelles ont transité les métaux pendant la période d'exposition. Une cartographie peut ainsi être réalisée et mettre en évidence les zones les plus contaminées par les métaux [LEICHTMAN et al., 2001].

Comme indiqué précédemment, cet outil repose sur la capacité du dépôt à concentrer et à accumuler les métaux. Bien que les caractéristiques des eaux échantillonnées (charge organique, régime hydraulique...) génèrent des biofilms/dépôts différents, nous avons montré lors des études internes précédentes qu'il est possible de comparer des pieuvres déployées sur différentes branches d'un réseau, car les caractéristiques globales des eaux usées domestiques urbaines (C/N/P/MES) sont du même ordre de grandeur, sans perturbation d'eaux pluviales du fait du réseau séparatif. Néanmoins, les fractions échantillonnées (dissoutes/particulaires) ne sont pas connues et des variations peuvent être observées liées à la disparité des dépôts formés (biofilm/MES). C'est pourquoi cette comparaison nécessite la prise en considération d'un facteur d'écart de concentration pour statuer sur une différence notable entre des concentrations issues de pieuvres déployées sur des points de prélèvements différents. Les études réalisées lors du



Figure 4. Mise en place de la pieuvre dans un réseau

développement de l'outil ont montré que pour un même point échantillonné, une variation d'un facteur 2 pouvait être observée. Ces essais d'évaluation de la performance de l'outil ont permis de définir les critères suivants pour l'interprétation :

- un rapport de concentrations inférieur à 3 signifie qu'il n'y a pas de différence majeure entre deux points ;
- un rapport de concentrations compris entre 3 et 5 correspond à une légère différence entre deux points ;
- un rapport de concentrations supérieur à 5 traduit une différence notable entre deux points.

L'outil rend possible une approche relative qualitative ; il ne permet pas de remonter à une concentration dans l'eau mais permet, par comparaison des résultats de teneurs en métaux exprimées en µg de métaux par g de matière sèche des différentes pieuvres, d'identifier les branches les plus contributrices à une contamination en métaux. C'est bien l'objectif de l'étude.

## 1.2. Méthodologie pour les micropolluants organiques

### 1.2.1. Analyse – Empreinte chimique

La surveillance et l'identification des sources d'émission de micropolluants organiques sont délicates à mettre en œuvre, car la liste des micropolluants potentiels peut être très importante et difficile à établir. En effet, ils peuvent provenir d'utilisations industrielles ou domestiques très variées (produits industriels, pesticides, détergents, produits cosmétiques, produits pharmaceutiques...). Les techniques d'analyse classiquement utilisées pour le suivi des micropolluants organiques consistent à effectuer la recherche de listes de composés définis (BRUCHET et coll. [2015] et démarche de critère de sélection de micropolluants indicateurs). Cette démarche implique de sélectionner les composés d'intérêt en amont de l'analyse et ne permet d'avoir des informations que sur les composés d'intérêt en amont de l'étude. Elle apparaît peu adaptée à la recherche de sources d'émission ou au diagnostic d'un réseau d'assainissement dont la composition est complexe et variable.

Pour proposer une cartographie plus exhaustive des micropolluants organiques, nous avons développé une démarche novatrice de *screening* chimique mettant en œuvre des outils analytiques de pointe permettant d'acquérir des informations qualitatives sur les micropolluants. Elle combine les deux techniques analytiques suivantes :

- la chromatographie gazeuse bidimensionnelle couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (GCxGC-TOF MS) : cet outil permet de détecter les substances apolaires à moyennement polaires (pesticides, contaminants industriels, polychlorobiphényles, hydrocarbures aromatiques polycycliques...). La performance de cet outil réside dans sa capacité à séparer des milliers de composés et à faciliter ainsi leur identification ;
- la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (LC-HRMS) : cet outil permet de détecter les substances peu volatiles, moyennement polaires ou polaires (pesticides, produits pharmaceutiques...). Ce système permet de déterminer les masses des composés avec une très grande précision.

La combinaison de ces deux techniques permet la couverture d'une large gamme de micropolluants et la réalisation d'analyses non ciblées sans *a priori* sur les molécules à rechercher.

Ces composés se trouvant généralement à l'état de trace, des techniques de préparation des échantillons pour concentrer les micropolluants sont nécessaires avant l'étape d'analyse. Une extraction des composés apolaires et moyennement polaires par *stir bar sorptive extraction* (SBSE) a été développée en amont de l'analyse en GCxGC-TOF MS. Cette technique utilise un barreau magnétique encapsulé dans du verre sur lequel est greffée une couche de polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce barreau est mis en rotation dans l'échantillon et les composés d'intérêt migrent dans la couche de PDMS. Les composés sont ensuite désorbés thermiquement pour être analysés en GCxGC-TOF MS. En parallèle de cette extraction par SBSE, une extraction liquide/liquide (comportant plusieurs étapes de mises à pH de l'échantillon) est mise en œuvre pour extraire les composés polaires et moyennement polaires. La phase organique après concentration est analysée par LC-HRMS.

### 1.2.2. Interprétation

Afin de traiter les données issues de ces deux outils d'analyse, une base de données contenant environ 4 000 composés a été mise en place, en interne par les équipes de recherche. Ils sont répartis en six grandes catégories : pesticides, produits pharmaceutiques, contaminants industriels, produits synthétiques d'utilisation courante, produits d'origine naturelle et substances illicites.

Les données contenues dans cette base permettent la recherche des 4 000 substances dans les échantillons *a posteriori* et l'identification des composés assortie d'un niveau de confiance sur l'identité de la molécule.

Pour l'interprétation des données, des étalons internes sont ajoutés dans tous les échantillons avant extraction afin de corriger d'éventuels effets de matrices ou pertes lors de la préparation. Les signaux enregistrés pour chaque composé sont corrigés par les réponses des étalons internes conduisant à une réponse relative et proportionnelle à la quantité de composé présent dans l'échantillon.

### 1.3. Plan d'échantillonnage

Afin de procéder aux diagnostics des micropolluants métalliques, neuf points de prélèvements ont été répartis sur le réseau d'eaux usées du bassin d'Arcachon comme décrit sur la figure 5. Ces points ont été

positionnés de manière à être représentatifs des principales activités du territoire. La pose et la récupération des pieuvres ainsi que les prélèvements ont été effectués par les agents d'exploitation d'Eloa, qui ont assuré la mise en œuvre opérationnelle de ce plan.

Les points PR Les plaines et PR Port de pêche correspondent à des zones principalement urbaines ; le point PR Pôle Santé correspond aux rejets des effluents bruts du Pôle de Santé d'Arcachon ; le point SKCP correspond au canal de rejet des effluents traités de l'industriel papetier Smurfit Kappa Cellulose du Pin (SKCP) ; le point Bâche-Poste de pompage ZI correspond à un point situé à l'aval immédiat de la zone de mélange des effluents urbains et industriels.

La campagne de prélèvement a été réalisée en période estivale en août 2014, via le déploiement de pieuvres sur 4 semaines.

Le diagnostic des micropolluants organiques a été effectué sur sept points de prélèvement (les points PR Port de pêche et PR Les plaines n'ayant pas été suivis).

La campagne de prélèvement a été réalisée en août 2014. En entrée et en sortie des deux STEP ainsi que sur le point Bâche-Poste de pompage ZI, les préleveurs fixes dédiés ont été utilisés. Sur le point PR Pôle Santé, un préleveur automatique réfrigéré a été positionné. Pour le canal de rejet de SKCP, le

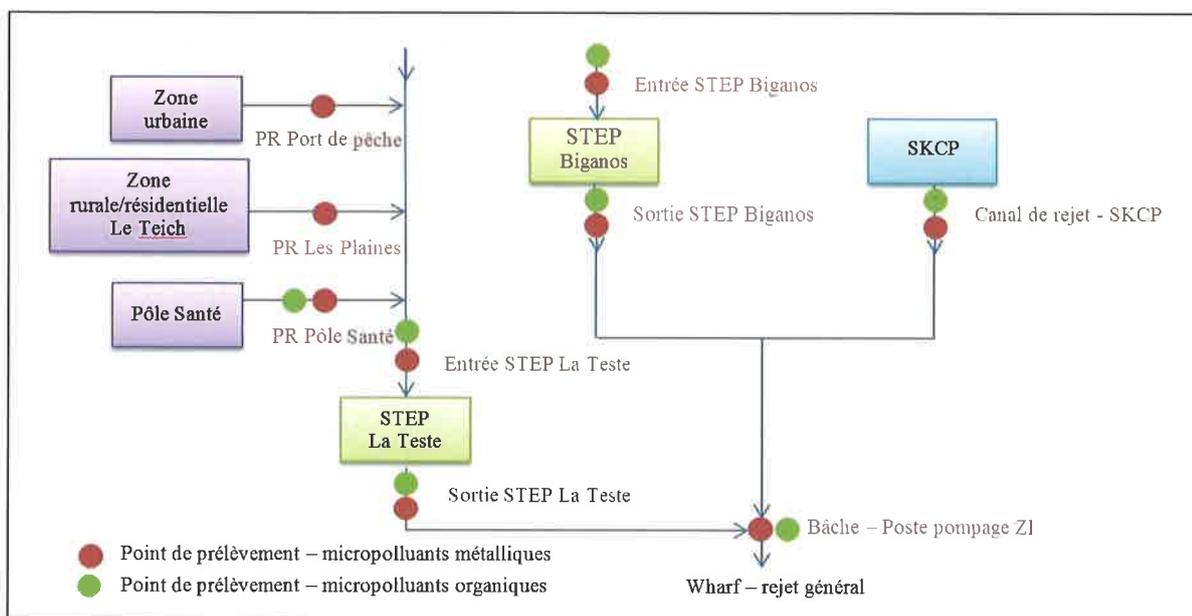


Figure 5. Maillage du réseau et position des points de prélèvement

prélèvement a été assuré par l'industriel à l'aide d'un préleveur fixe dédié. Tous les prélèvements sont des prélèvements moyennés sur 24 heures. Ils ont été réalisés selon les préconisations de la circulaire RSDE [2009]. Les préleveurs utilisés sont des préleveurs réfrigérés avec du flaconnage verre.

Après prélèvement, les échantillons ont été acheminés au laboratoire en glacière et les préparations d'échantillons ont été mises en œuvre dans un délai de 48 heures.

La figure 6 présente de façon schématique la stratégie analytique mise en place pour le diagnostic sur les micropolluants.

## 2. Résultats

### 2.1. Cartographie des micropolluants métalliques

#### 2.1.1. Diagnostic et signature amont sur les réseaux d'eaux usées brutes

Pour réaliser un diagnostic du réseau amont de la STEP de La Teste, les teneurs en métaux trouvées dans les dépôts formés sur les pieuvres disposées sur trois postes de relevages (PR La plaine, PR Port de pêche et PR Pôle Santé) du réseau amont ont été comparées (figure 7).

Cette comparaison est rendue possible, car les caractéristiques des eaux usées brutes sont similaires (écart inférieur 20 % sur les teneurs en demande biochimique en oxygène [DBO], demande chimique en oxygène [DCO] et MES).

Bien que les points PR La plaine et PR Port de pêche correspondent à des zones principalement urbaines et le point PR Pôle Santé à un rejet hospitalier, on n'observe pas de différences importantes entre ces trois points du réseau pour la majorité des métaux. Toutefois, une signature particulière émerge pour le Pôle Santé pour le chrome, le nickel et le mercure : une différence observée entre le point PR Pôle Santé et les deux autres points, car pour ces éléments il existe un facteur supérieur à 3 voire 5 entre le point du PR Pôle Santé et les deux autres points urbains. En ce qui concerne le zinc, malgré une différence importante entre le point du PR La plaine et les deux autres points mesurés, la différence n'est pas suffisante entre le point Pôle Santé et celui Port de pêche représentatif d'une zone urbaine. Cet élément ne présente donc pas une signature spécifique.

#### 2.1.2. Diagnostic et signature amont en entrée des deux STEP

Par ailleurs, les entrées des deux STEP de La Teste de Buch et de Biganos ont été comparées afin de caracté-

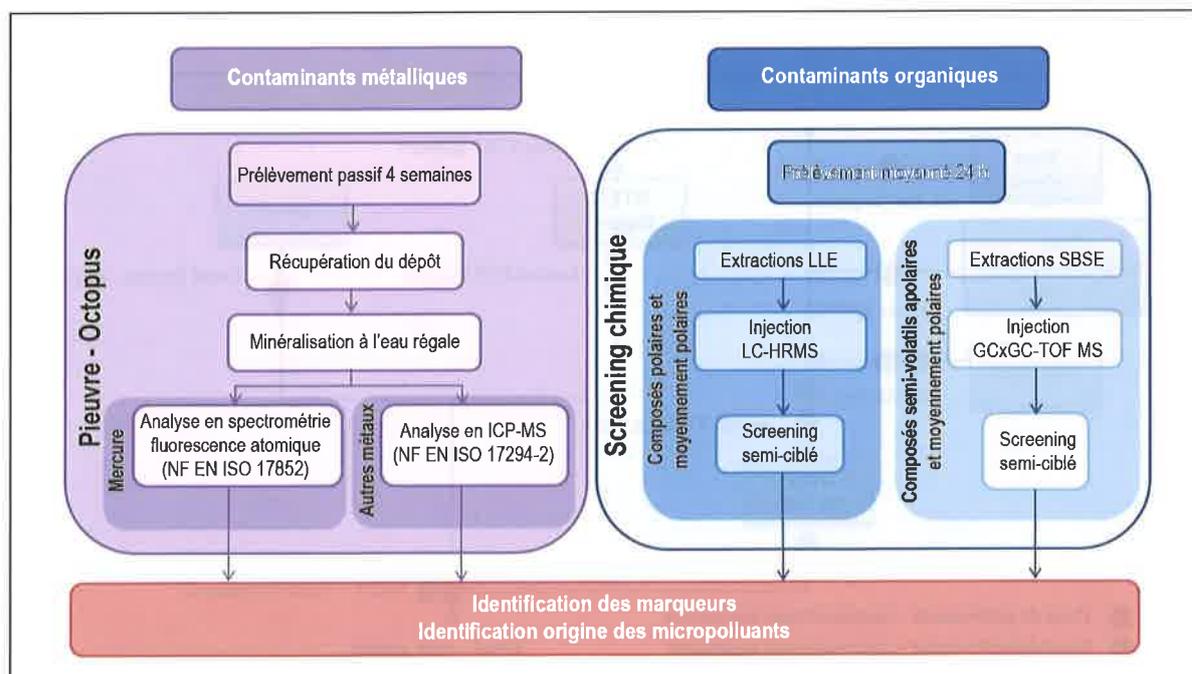


Figure 6. Stratégie de prélèvement et d'analyse

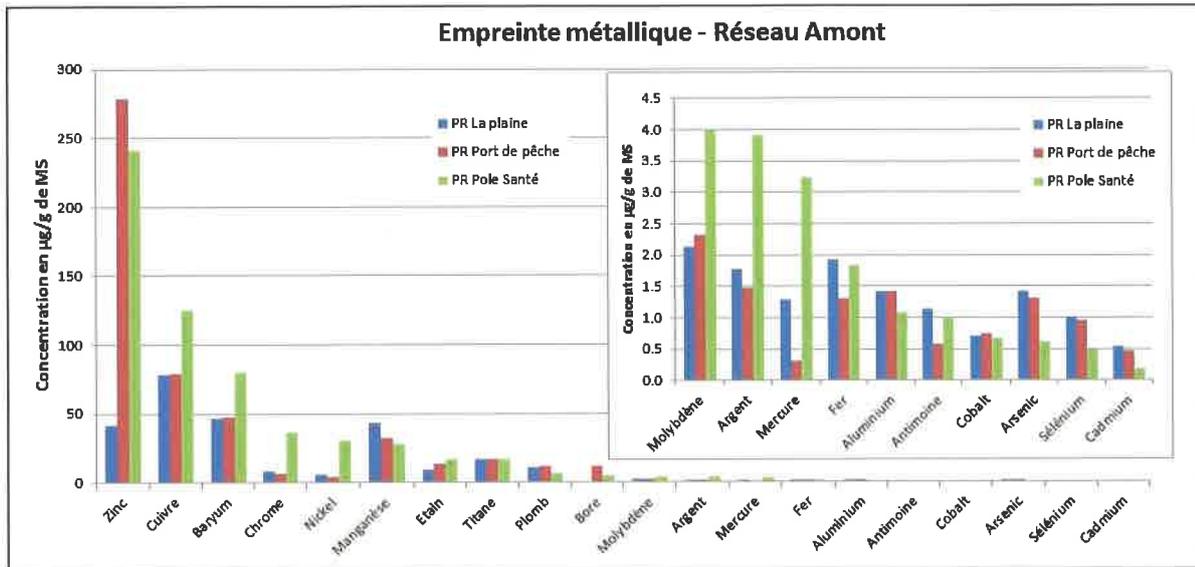


Figure 7. Teneurs en métaux des dépôts de pieuvre disposés sur le réseau amont de la station d'épuration (STEP) de La Teste

riser les sources de contamination au regard des activités du territoire et d'identifier une éventuelle différence entre les entrées des deux STEP.

Le rapport entre les concentrations mesurées dans les deux entrées de STEP a été calculé et les résultats sont présentés sur la figure 8. Les études réalisées par Veolia Recherche Innovation lors du développement de l'outil ont permis de définir les critères suivants pour l'interprétation des résultats :

- la zone verte du graphique correspond à un rapport de concentrations inférieur 3 ;
- la zone orange correspond à un rapport de concentrations compris entre 3 et 5 ;
- la zone rouge correspond à un rapport de concentrations supérieur à 5.

La comparaison des deux entrées de STEP ne met pas en évidence de différence significative pour la majo-

rité des métaux étudiés. Seuls de légers écarts sont observés pour le mercure et le zinc pour lesquels des teneurs légèrement plus importantes sont mesurées en entrée de la STEP de Biganos comparée à celles en entrée de la STEP de la Teste.

La présence de mercure dans les pieuvres en entrée de la STEP de Biganos ne s'explique pas pour le moment : des analyses conduites dans le cadre du projet REMPLAR rapportent systématiquement des concentrations dissoutes et particulières inférieures aux limites de quantification LQ (respectivement 0,1 µg/L et 2 mg/kg).

### 2.1.3. Diagnostic aval STEP

L'étude des pieuvres disposées en sortie des deux STEP et en sortie de l'effluent industriel permet de caractériser les apports liés à la partie urbaine et à la partie industrielle au niveau du réseau aval (figure 9).

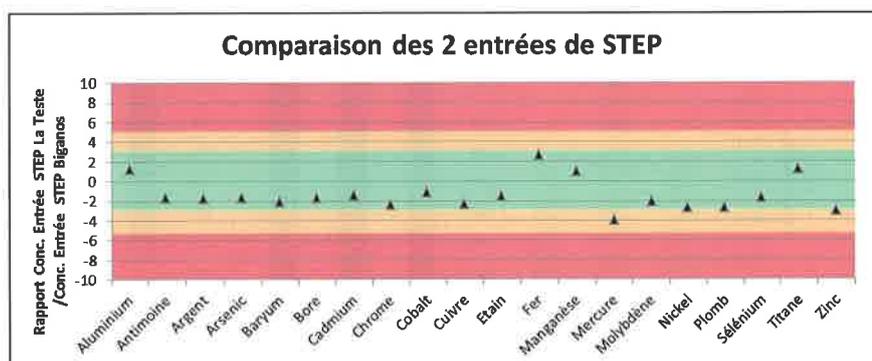


Figure 8. Comparaison des teneurs entre les entrées des stations d'épuration (STEP) de La Teste de Buch et de Biganos

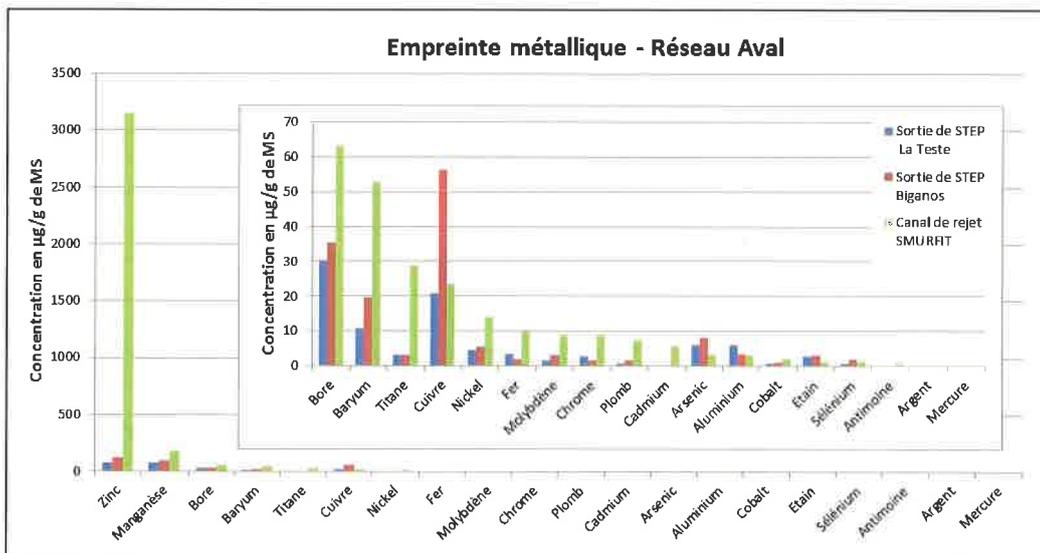


Figure 9. Teneurs en métaux des dépôts de pieuvre disposés sur le réseau aval STEP

La comparaison des teneurs en métaux entre les deux pieuvres exposées en sortie de STEP et la pieuvre exposée dans le canal de rejet de Smurfit Kappa met en évidence des écarts importants (supérieurs à un facteur 3 et même bien au-delà) pour certains métaux : zinc, titane, fer, chrome et cadmium. L'effluent industriel présente une signature spécifique par rapport à celle des effluents urbains avec des niveaux plus élevés pour ces métaux. Il est à préciser que l'usine Smurfit Kappa fabrique des papiers kraft pour emballages et dispose de sa propre ressource en eau par puisage dans un cours d'eau.

En revanche, il n'y a pas de signature spécifique des eaux usées urbaines. En effet, les concentrations mesurées sur les pieuvres exposées en sortie des deux STEP ne sont jamais plus de trois fois supérieures à

celles mesurées sur la pieuvre exposée au niveau du canal de rejet de l'usine de Smurfit.

## 2.2. Diagnostic « micropolluants organiques »

### 2.2.1. Amont des STEP

Pour réaliser le diagnostic amont pour les micropolluants organiques, les trois points situés en amont des STEP sur le réseau ont été comparés (PR Pôle Santé, entrée de la STEP de La Teste et entrée de la STEP de Biganos). Pour cela, les échantillons ont été caractérisés en étudiant les nombres de composés identifiés, les réponses relatives des composés détectés (la réponse relative est proportionnelle à la quantité/concentrations de composés détectés) et les répartitions des familles des composés identifiés (figure 10).

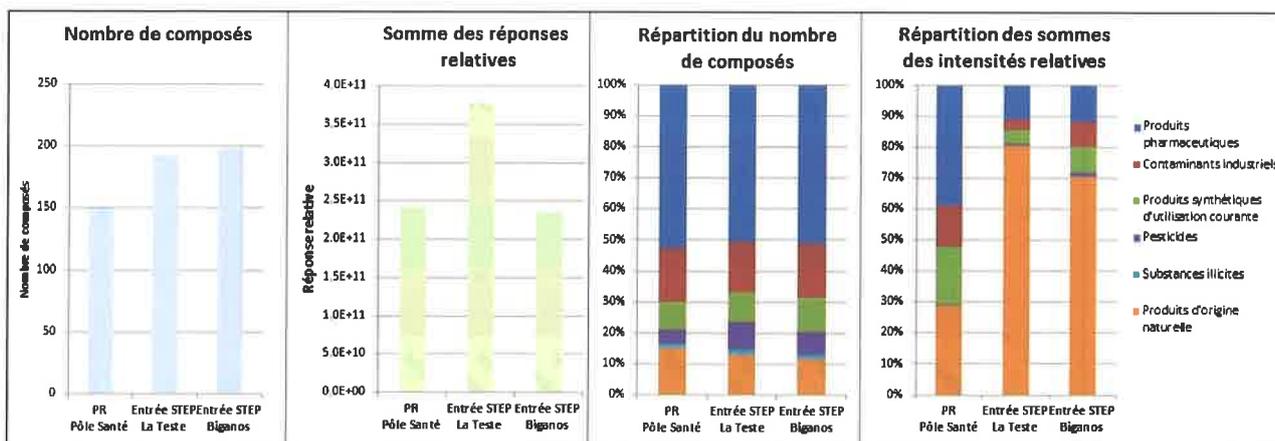


Figure 10. Caractérisation des échantillons amont – micropolluants organiques

On n'observe pas de différences majeures entre les trois prélèvements au niveau de la charge en micropolluants. Environ 200 composés ont été détectés au niveau des deux entrées de STEP et 150 composés au niveau du PR pôle Santé. La répartition en nombre des composés détectés apparaît également semblable entre les trois points avec plus de la moitié des composés détectés appartenant à la famille des produits pharmaceutiques.

Parmi les composés pharmaceutiques détectés avec des intensités relatives les plus importantes, on trouve des antalgiques tels que le tramadol, des antihypertenseurs comme l'irbésartan et le valsartan, des antiarythmiques comme le propranolol et le flécaïnone, un antidépresseur, la venlafaxine, un anxiolytique, l'oxazépam, ainsi que des bêtabloquants comme le bisoprolol et le céliprolol; substances couramment trouvées dans les empreintes chimiques réalisées sur des eaux usées.

Une signature spécifique du point PR Pôle Santé est visible au niveau de la répartition des intensités relatives : les rejets du Pôle Santé d'Arcachon se différencient des deux autres échantillons par une proportion beaucoup plus importante de produits pharmaceutiques. En revanche, le nombre de composés détectés au niveau du point PR Pôle Santé ne montre pas de grande différence avec les entrées des deux STEP et la très grande majorité des composés analysés (et notamment les substances pharmaceutiques)

ne sont pas spécifiques. Les rejets du Pôle Santé d'Arcachon n'apparaissent donc pas distincts des rejets urbains en termes qualitatifs mais uniquement en termes quantitatifs.

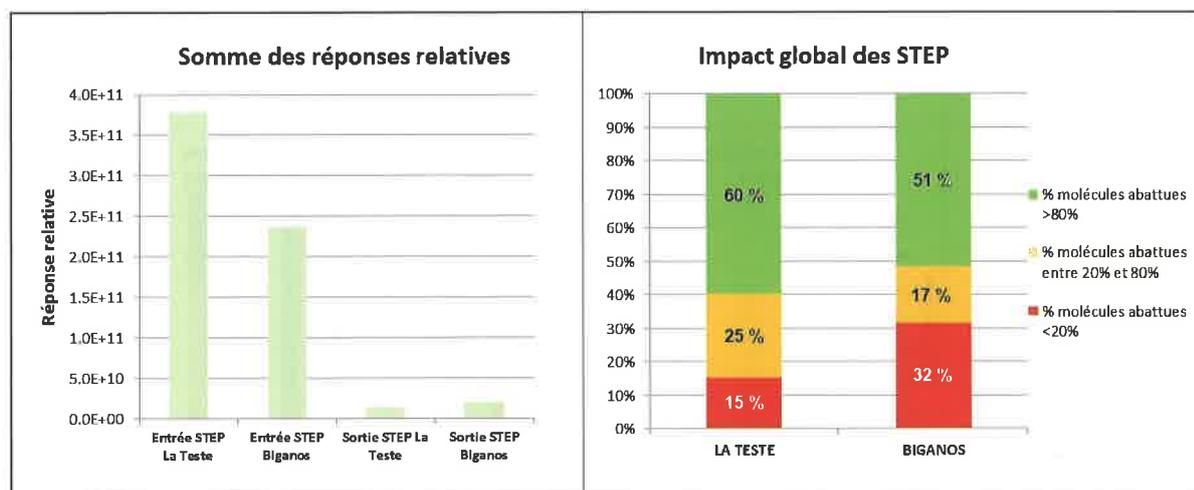
Les deux entrées de STEP sont similaires avec une majorité de produits d'origine naturelle (terpènes, phytoestrogènes, acides gras...), en effet cette famille représente respectivement 80% et 70% du signal au niveau de l'entrée de la STEP de La Teste et de la STEP de Biganos.

### 2.2.2. Évaluation de l'impact global des STEP

La comparaison des données obtenues en entrée et en sortie des deux STEP permet d'évaluer l'impact global de la STEP sur la signature des micropolluants organiques (figure 11).

Les résultats obtenus mettent en avant une bonne efficacité des deux stations avec une diminution très importante des intensités mesurées en sortie. D'une manière générale, les STEP permettent un abattement de plus de 90% de la charge en micropolluants détectés dans cette étude. Les rendements qui ont pu être estimés pour les composés détectés le confirment puisque plus de la moitié des composés sont éliminés à plus de 80% après traitement.

Une analyse plus détaillée des comportements des molécules en fonction des familles montre que certaines familles sont moins bien éliminées lors du



STEP : station d'épuration.

Figure 11. Élimination des micropolluants organiques

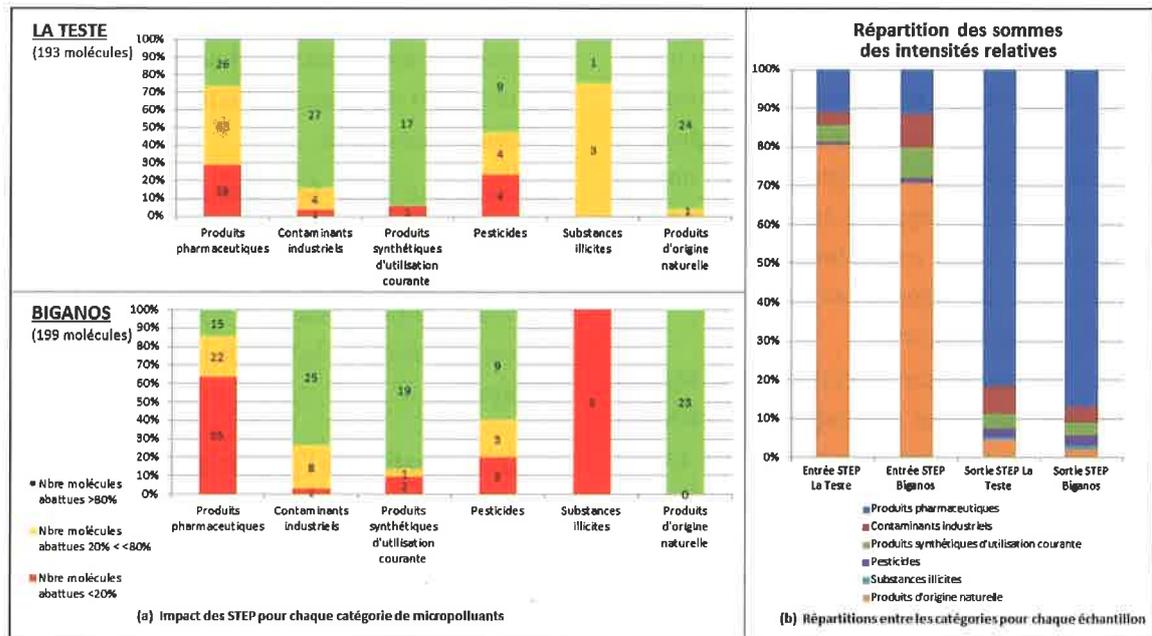


Figure 12. Élimination des micropolluants organiques - Par famille de composés

traitement (figure 12a). C'est le cas notamment des produits pharmaceutiques.

Cette différence d'élimination selon les familles conduit à une signature différente pour les échantillons en entrée et en sortie de STEP (figure 12b) : les échantillons d'entrée de STEP ont un profil similaire avec une majorité de produits d'origine naturelle et les sorties de STEP présentent une prédominance des produits pharmaceutiques.

Enfin, les éliminations des composés au cours du traitement [CHOUBERT *et al.*, 2011] apparaissent très variables selon les familles de composés avec, par exemple pour les pharmaceutiques, de nombreux composés dont l'irbésartan, le valsartan, le propranolol et la venlafaxine qui présentent des rendements

d'élimination inférieurs à 20%, et une plus faible proportion dont l'acébutolol, l'aténolol ou la fluoxétine qui présentent des rendements supérieurs à 80%.

### 2.2.3. Aval des STEP

L'effluent industriel présente une différence de signature avec celle des effluents urbains (figure 13).

Le nombre de composés détectés dans le canal de sortie de l'effluent industriel est plus faible que celui en sortie des deux STEP urbaines, mais la charge globale est plus importante. L'effluent s'apparente plus aux caractéristiques des entrées de STEP en termes de réponses relatives et répartition des composés.

De plus, si les effluents de STEP se caractérisent par la présence d'une majorité de produits pharma-

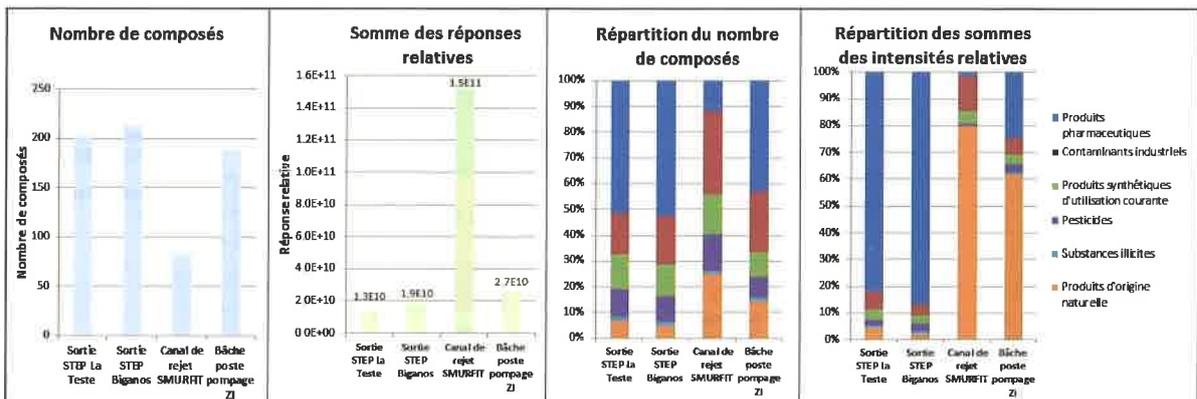


Figure 13. Caractérisation des échantillons aval - micropolluants organiques

ceutiques, le rejet industriel est lui principalement composé de produits d'origines naturelles et notamment de terpènes. Ces composés sont produits par de nombreuses plantes, en particulier par les conifères, dont le pin ; ce qui est cohérent avec l'activité de cellulose liée au process de ce site papetier.

Les résultats obtenus au point Bâche-Poste de pompage ZI, situé en aval du point de mélange des effluents urbains et de l'effluent industriel, montrent un profil intermédiaire. En effet, on observe l'influence du rejet industriel, avec une part importante de produit d'origine naturelle (60 %), et celle des rejets des STEP urbaines, avec une proportion de produits pharmaceutiques (25 %).

## Conclusions

Les sources de micropolluants au sein d'un territoire peuvent être très variées et la très grande diversité de ces micropolluants rend leur suivi et leur gestion très complexe. Cette première étude collaborative entre le SIBA, Eloa et Veolia a conduit à la mise en place d'une démarche globale prospective sur les réseaux d'assainissement amont et aval des STEP, et ce, afin de réaliser une cartographie qualitative des empreintes en micropolluants organiques et minéraux du système d'assainissement du bassin d'Arcachon. Les outils mis en place, au niveau de l'échantillonnage avec la pieuvre pour le suivi des micropolluants métalliques, et au niveau de l'analyse avec des empreintes/*screening* chimiques pour le suivi des micropolluants organiques, ont été innovants dans leur application et présentent un fort intérêt dans le cadre d'une analyse prospective et intégrative.

Dans le contexte d'un système d'assainissement disposant d'infrastructures urbaines, industrielles et médicales, ce type d'approche globale permet de mettre en évidence des signatures spécifiques en certains points amont ou aval du réseau, et d'évaluer l'impact global des filières de traitement d'épuration au regard des familles de micropolluants.

Les résultats de l'étude montrent l'intérêt pour ces nouveaux outils et la recherche *in situ* de micropolluants au sein d'un réseau séparatif d'assainissement, afin de procéder à la réalisation d'un diagnostic de l'empreinte des micropolluants et de leurs sources potentielles.

Pour la partie micropolluants métalliques, un outil de prélèvement passif, simple d'utilisation, permet d'obtenir des échantillons représentatifs de la contamination en différents points du réseau. Il ne permet certes pas de connaître les concentrations dans les échantillons, mais la comparaison des différents points du réseau échantillonnés en simultanément permet d'identifier les sources/émetteurs potentiels de contamination et d'établir une cartographie qualitative. Cela s'inscrit dans une première phase de la recherche des contributeurs. Une fois les différentes sources de contamination mises en évidence, des prélèvements plus classiques, comme le prélèvement moyenné 24 heures, pourront être mis en place à des points stratégiques, pour déterminer les flux de micropolluants métalliques. La démarche de diagnostic a permis la mise en évidence d'une signature spécifique de certains points du réseau en amont des STEP pour quelques métaux, en particulier au niveau du Pôle Santé (mercure, chrome et nickel). Au niveau du réseau en aval des STEP, l'outil a permis de caractériser la contribution qualitative spécifique de l'effluent industriel pour les métaux comme le zinc, le titane, le fer, le chrome et le cadmium.

Pour les micropolluants organiques, la méthode de *screening* mise en œuvre permet la recherche d'un très grand nombre de composés sans *a priori*, la mise en évidence des signatures caractéristiques avec la présence de familles majoritaires pour certains points du réseau, et l'évaluation de l'impact global des STEP sur les signatures en micropolluants organiques. Elle constitue ainsi une première étape de diagnostic par l'identification qualitative des composés d'intérêt, base préalable à un suivi ultérieur quantitatif ciblé pertinent et à la réflexion des évolutions des filières de traitement.

Enfin, l'analyse de ces signatures permet la caractérisation des sources de pollution ; ce qui constitue donc un outil efficace de gestion pour analyser la criticité et hiérarchiser les actions à mener pour réduire les micropolluants à la source et/ou au niveau des filières des STEP. Depuis cette étude, une deuxième étape a été engagée avec des campagnes d'analyses menées en période estivale et hivernale sur des composés d'intérêt identifiés lors du *screening* précédent. Et des audits de filières ont été conduits pour anticiper les besoins et les évolutions de moyen et long terme.

## Bibliographie

- BLOCK M. (2009). *Abwasserinformationssystem - Sachstandbericht zur Indirekteileiterüberwachung* [Rapport d'information sur l'assainissement : Système d'évaluation pour les rejets indirects; Série pour la nature et protection de l'environnement à Solingen]. Solingen.
- BRUCHET A., MARTIN S., COQUERY M. (2015) : « Indicateurs chimiques d'efficacité de traitement et d'influence des rejets de stations d'épuration sur le milieu récepteur ». *Techniques Sciences Méthodes*; 3 : 15-30.
- CHOUBERT J., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., *et al.* (2011) : « Évaluer les rendements des stations d'épuration – Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées ». *Techniques Sciences Méthodes*; 1/2 : 44-62.
- DIRECTIVE 2000/60/CE (s.d.) du Parlement européen et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- LEICHTMAN J.-N., LAURENT F., DE FRANCESCHI L. (2001) : « Localisation d'une pollution au cuivre dans un réseau d'assainissement ». *Déchets*; 24 : 18-21.
- NORME NF-EN-13506 (2002) : *Qualité de l'eau - Dosage du mercure par spectrométrie de fluorescence atomique*.
- NORME NF-EN-ISO 11885 (2007) : *Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)*.
- ROIG N., SIERRA J., ORTIZ J.D., MERSEBURGER G., SCHUHMACHER M., DOMINGO J.L., NADAL M. (2013) : « Integrated study of metal behavior in Mediterranean stream ecosystems: A case-study ». *Journal of Hazardous Materials*; 263(Pt 1) : 122-30.
- RSDE. Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement.
- THOMAS P. (2009) : « Metals pollution tracing in the sewerage network using the diffusive gradients in thin films technique ». *Water Science and Technology*; 60(1) : 65-70.
- VRANA B., KLUCAROVA V., BENICKA E., ABOU-MRAD N., AMDANY R., HORAKOVA S., *et al.* (2014) : « Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river ». *Environmental pollution*; 184 : 101-12.
- VYSTAVNA Y., LE COUSTOMER P., HUNEAU F. (2013) : « Monitoring of trace metals and pharmaceuticals as anthropic and socio-economic indicators of urban and industrial impact on surface waters ». *Environmental Monitoring Assessment*; 184 : 3581-601.

### G. LEROY, V. INGRAND, J.-P. BESSE, S. JEANDENAND, D. LAFON, S. VRIGNON, M.-C. HUAU Cartographie qualitative des micropolluants organiques et minéraux transitant dans le système d'assainissement du bassin d'Arcachon

Les sources de micropolluants au sein d'un territoire peuvent être très variées et la très grande diversité de ces micropolluants rend leur suivi et leur gestion très complexe. Cette étude présente la mise en place d'outils innovants pour une première étape dans la cartographie des micropolluants métalliques et organiques au sein d'un réseau d'assainissement et leur utilisation dans le cadre de l'étude de ces micropolluants au sein du système d'assainis-

sement du bassin d'Arcachon. La combinaison d'un outil simple de prélèvement passif pour identifier les principales sources de contribution de contaminants métalliques et d'un outil dit de *screening* pour une caractérisation des micropolluants organiques constitue une première étape dans la gestion des micropolluants. Ces premières briques du diagnostic des micropolluants permettent une hiérarchisation des actions à mener en vue de leur réduction.

### G. LEROY, V. INGRAND, J.-P. BESSE, S. JEANDENAND, D. LAFON, S. VRIGNON, M.-C. HUAU Qualitative mapping of metallic and organic micropollutants in the sewage networks in the Bay of Arcachon

The sources of micropollutants within a territory can be very varied and the great diversity of these micropollutants makes their monitoring and management very complex. This study presents the introduction of innovative tools for a first stage in the mapping of metallic and organic micropollutants and their use in the study of micropollutants in the sewage network of the Arcachon basin. The

combination of a simple passive sampling tool to identify the main sources of contribution of metal contaminants and a screening tool for characterization of organic micropollutants is a first step in the management of micropollutants. This first brick of the diagnosis of micropollutants allows a prioritization of the actions to be carried out with a view to their reduction.