

N° d'ordre 2010-ISAL-0091  
Année 2010

Thèse

# **MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie : mesure et modélisation des flux événementiels**

**Présentée devant**

L'Institut National des sciences Appliquées (INSA) de Lyon

**Pour obtenir**

Le grade de docteur

**Formation doctorale : Génie Civil**

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique (MEGA)

**Par**

Abel Dembélé

Soutenue le 18/10/2010 devant la commission d'examen

**Jury MM.**

J.-L. Bertrand-Krajewski	Professeur	Directeur de thèse
R. Gourdon	Professeur	Président
J.B. Ellis	Professeur	Rapporteur
T. Fletcher	Assoc. Professeur	Rapporteur
G. Chebbo	Directeur de Recherche, HDR	Examineur
B. Barillon	Ingénieur de projet, Dr.	Examineur
T. Pelte	Ingénieur	Invité

Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale (LGCIE)



<b>SIGLE</b>	<b>ECOLE DOCTORALE</b>	<b>NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE</b>
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://sakura.cpe.fr/ED206">http://sakura.cpe.fr/ED206</a>  M. Jean Marc LANCELIN  Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : <a href="mailto:lancelin@hikari.cpe.fr">lancelin@hikari.cpe.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://www.insa-lyon.fr/eea">http://www.insa-lyon.fr/eea</a> M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:eea@ec-lyon.fr">eea@ec-lyon.fr</a> Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2">http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</a>  M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 <a href="mailto:e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr">e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b>  Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 <a href="mailto:Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr">Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</b> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a> M. Alain MILLE	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 <a href="mailto:infomaths@bat710.univ-lyon1.fr">infomaths@bat710.univ-lyon1.fr</a> <a href="mailto:alain.mille@liris.cnrs.fr">alain.mille@liris.cnrs.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b>  M. Jean Marc PELLETIER  Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr">Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b>  M. Jean Louis GUYADER  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:mega@lva.insa-lyon.fr">mega@lva.insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b>  M. OBADIA Lionel  Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.88 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



## **MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps sec : mesure et modélisation des flux événementiels**

### **Résumé**

Les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) constituent un vecteur significatif de polluants vers les aquifères souterrains et de surface. Au delà des polluants classiques (MES, DCO, etc.) déjà largement étudiés depuis plusieurs décennies, d'autres polluants considérés comme dangereux dont les polluants prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) sont de plus en plus souvent mesurés dans les RUTP. Leurs concentrations et leur dynamique sont encore assez mal connues. L'atteinte des objectifs de la DCE nécessite l'évaluation et la réduction des RUTP. La mesure systématique des RUTP n'est pas possible à ce jour en raison des difficultés techniques et des coûts élevés des campagnes d'échantillonnage et d'analyses chimiques. Il est donc nécessaire de disposer des modèles performants, établis à partir des données expérimentales, pour la prédiction des flux polluants des RUTP.

En tant que partie du projet ESPRIT dont l'objectif est de contribuer à l'identification, l'évaluation et la caractérisation des 41 polluants prioritaires de la DCE transportés par les RUTP, les objectifs de notre étude consiste à : i) quantifier les flux polluants des RUTP à l'échelle événementielle, ii) constituer une base de données de connaissances de ces polluants et iii) établir des modèles (statistiques, empiriques et conceptuels) prédictifs de concentrations moyennes événementielles EMCs et de flux événementiels EFs. Des outils simples sont proposés pour la mesure et la modélisation des flux polluants des RUTP dans un cadre opérationnel. Une première stratégie d'évaluation de l'impact et de la contribution des RUTP sur un cours d'eau est proposée.

MES, DCO, 25 métaux et la plupart des polluants organiques prioritaires ont été mesurés séparément dans les fractions dissoutes et particulaires d'une centaine de types d'échantillons différents à Chassieu (zone industrielle, réseau séparatif) et Ecully (zone résidentielle, réseau unitaire) : les retombées atmosphériques sèches, les eaux météoriques, les rejets de temps sec et les RUTP. Différents modèles de régression, un modèle empirique et trois modèles conceptuels ont été évalués avec trois algorithmes de calage différents pour la prédiction des EMCs et EFs de chaque polluant. Les résultats montrent que ces polluants sont présents dans ces différents échantillons et que leurs flux dans les fractions dissoute et particulaire sont très variables suivant le site et l'événement pluvieux. Des modèles performants ont été obtenus pour la plupart des polluants étudiés. Cependant, il apparaît que les performances des modèles de EFs sont plus élevées que celles des modèles de EMCs. Les modèles de régression varient suivant le site et le polluant.

### **Mots clés**

Mesures, MES, DCO, polluants prioritaires, retombées atmosphériques sèches, eaux météoriques, RUTP, concentrations, flux, modélisation, calage, vérification, incertitude



## **TSS, COD and priority pollutants in stormwater: measurement and modelling of event loads**

### **Abstract**

Urban stormwater constitutes a significant vector of pollutants towards groundwater and surface water. Beyond the traditional pollutants (TSS, COD, etc.) already largely studied over several decades, other pollutants considered as dangerous as the priority pollutants of the European Water Framework Directive (WFD, 2000/60/CE) are often regularly measured in urban stormwater. Neither their mean concentrations nor their pathways are rather well understood. The success of the WFD requires the evaluation and the reduction of stormwater pollutants. Due to the technical difficulties and the associated costs of sampling and chemical analysis, a systematic measurement of stormwater seems practically impossible. Thus, it is necessary to obtain suitable models established with experimental data for the prediction of stormwater pollutant loads.

As a part of the ESPRIT collaborative project which aims to contribute to the identification, evaluation and characterisation of the 41 WFD priority pollutants transported by stormwater, the objectives of our study are i) to quantify at the event scale the stormwater pollutant loads ii) to constitute a first database of the knowledge of these pollutants and iii) to develop predictive models (statistical, empirical and conceptual) of the pollutant event mean concentrations EMCs and event fluxes EFs. Simple tools are proposed to contribute to the measurement and modelling of stormwater pollutants loads in practice. Moreover, a first strategy is proposed for the evaluation of both the impact and the contribution of the stormwater on receiving waters.

TSS, COD, 25 metals and most of the organic priority pollutants are been measured separately in both the dissolved and particulate fractions of approximately one hundred different samples collected in Chassieu (industrial area, separate sewer) and Ecully (residential area, combined sewer), made up of four sample types: dry atmospheric depositions, rainwater, wastewater and stormwater. Different regression models, one empirical model and three conceptual models for the prediction of EMCs and EFs of every pollutant have been evaluated using three different calibration algorithms. The results show that these pollutants are present in the different samples and that their fluxes in the dissolved and particulate and total fractions vary more or less strongly according to both the site and the rain event. Satisfactory models have been obtained for the prediction of EMCs and EFs of most of the studied pollutants. However, it appears that the performances of EFs models are higher than that of EMCs models. Regression models vary according to both the pollutant and the site.

### **Keywords**

Measurements, TSS, COD, priority pollutants, dry atmospheric depositions, rainwater, stormwater, concentrations, fluxes, modelling, calibration, verification, uncertainty



*A ma famille,  
avec une pensée profonde pour mon père décédé en 2004*



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre de l'action de recherche ESPRIT du projet RHODANOS du pôle de compétitivité Axelera « Chimie Environnement ». Je remercie tous les partenaires de ce projet de m'avoir permis de préparer cette thèse : l'INSA de Lyon, le Cemagref de Lyon, le SCA – Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize, Suez Environnement – CIRSEE (mon employeur pour m'avoir fait confiance), Lyonnaise des Eaux – SDEI et le Grand Lyon. Le projet a été financé par la Région Rhône-Alpes, le Grand Lyon, le FCE – Fonds de Compétitivité des Entreprises, Suez Environnement et l'ANRT.

Un grand merci à l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU) qui a mis à notre disposition les sites expérimentaux indispensables à ce travail. Merci à Sylvie Baraud, directrice de l'OTHU. Je remercie toute l'équipe du Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale (LGCIÉ) de m'avoir accueilli et pleinement intégré dans les activités du laboratoire. Merci à Bernard Chocat, directeur du LGCIÉ.

Ma profonde gratitude à Jean-Luc Bertrand-Krajewski, mon directeur de thèse, d'une part pour la richesse des discussions scientifiques et d'autre part pour sa considération extraprofessionnelle. Merci Jean-Luc pour la qualité de ta cuisine et la diversité de choix dans ton bar. Je garderai un très bon souvenir des moments partagés avec toi et ta famille (Marie-Anne, Marion et Lucie).

Je remercie tous les membres du jury : Rémy Gourdon, du LGCIÉ (président), Tim Fletcher, de Monash University et Bryan Ellis, de Middlesex University (rapporteurs), Ghassan Chebbo, de LEESU (examineur), Bruno Barillon, de Suez Environnement (partenaire industriel) et Thomas Pelte de l'AERM&C (membre invité).

Merci à Dominique Babaud, Serge Naltchayan et Yvan Béranger pour leur aide précieuse dans la partie expérimentale : construction du prototype de collecte des retombées atmosphériques sèches et humides, acquisition des données hydrologiques et hydrauliques, etc. Je n'oublie pas le service informatique, Sylvie Marchanoff et le CHEF Christian Ambroise, ni les secrétaires, Valérie Orhon, Valérie Boiron et Renée Hector. Merci à Céline Becouze, ma partenaire du projet, j'espère que tu gardes un bon souvenir de notre collaboration. Bien évidemment, un grand merci à nos partenaires analystes chimistes sans qui on aurait aucune donnée : Marina Coquery, Lysiane Dherreh, Cécile Cren-Olivé et Laure Wiest.

Je remercie toutes ces personnes (liste certainement incomplète et je m'en excuse) de m'avoir témoigné leur amitié : Mostapha Salhi, Pascal Legauffre, Gislain Lepeme, Frédéric Cherqui, André Torrès, Adrien Haxaire, Hamouda Boutagane, Abbas Benzerra, Farah Dorval, Mathieu Lepot, Carolina Gonzalez, Yan Hexiang, Marjolaine Métadier, Christel Sebastian, Miguel Nunez, M-Béatrice Belsot, ...

Je voudrais également remercier ces personnes pour leur implication dans ce projet : Jean Chapper du Grand Lyon, Pascal Dauthuille, Jean-Marc Audic, Samuel Martin, Christine Grenet et Jennifer Letoquart du CIRSEE – Suez Environnement ainsi que Philippe Marin du SDEI – Lyonnaise des Eaux.

Je ne peux pas ne pas remercier Nicolas Tribovillard, professeur au département des Sciences de la Terre et l'Univers de Lille 1, qui m'a donné le goût de la recherche et m'a offert son amitié. Merci Nicolas pour ta générosité. Merci également à Olivier Losson, maître de conférence au Laboratoire d'Automatique, Génie Informatique et Signal – LAGIS (Lille 1).

En fin, je réserve les derniers mots de ces remerciements à ma chère compagne Siolane Glatigny, merci chérie de m'avoir épaulé et encouragé dans les moments de doute.



## SOMMAIRE

<b>RESUME.....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>3</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>7</b>
<b>SOMMAIRE -----</b>	<b>9</b>
<b>LISTE DES SIGLES, ABREVIATIONS ET ACRONYMES -----</b>	<b>15</b>
<b>LISTE DES VARIABLES ET PARAMETRES -----</b>	<b>17</b>
<b>1 INTRODUCTION GENERALE -----</b>	<b>19</b>
<b>PARTIE I. POLLUANTS DES RUTP – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE, SITES EXPERIMENTAUX, MATERIELS ET METHODES -----</b>	<b>23</b>
<b>2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE -----</b>	<b>25</b>
2.1 Introduction -----	25
2.2 Origines et sources des polluants prioritaires -----	26
2.3 Propriétés physico-chimiques et biologiques -----	28
2.4 Échantillonnage des RUTP -----	29
2.5 Flux de polluants prioritaires des RUTP -----	30
2.5.1 <i>Les retombées atmosphériques sèches</i> -----	30
2.5.2 <i>Les eaux météoriques</i> -----	31
2.5.3 <i>Les rejets urbains de temps de pluie</i> -----	32
2.6 Conclusion de la revue bibliographique -----	33
<b>3 SITES EXPERIMENTAUX -----</b>	<b>35</b>
3.1 Introduction -----	35
3.2 Le site de Chassieu -----	36
3.3 Le site d’Ecully -----	38
<b>4 MATERIELS ET METHODES -----</b>	<b>41</b>
4.1 Mesure des paramètres pluviométriques et des bassins versants -----	41
4.2 Echantillonnage -----	41
4.2.1 <i>Retombées atmosphériques sèches et eaux météoriques</i> -----	41
4.2.2 <i>RUTP et eaux usées de temps sec</i> -----	43
4.3 Mesure des MES et DCO -----	45
4.3.1 <i>MES</i> -----	45
4.3.2 <i>DCO</i> -----	45
4.4 Protocole d’analyse des polluants prioritaires -----	46
4.4.1 <i>Analyse des métaux prioritaires (Cemagref)</i> -----	46
4.4.2 <i>Analyse des polluants prioritaires organiques (SCA-CNRS)</i> -----	49
<b>5 LISTE DES POLLUANTS MESURES -----</b>	<b>53</b>
<b>PARTIE II. POLLUANTS DES RUTP – RESULTATS ET DISCUSSION DES MESURES -----</b>	<b>55</b>
<b>6 BILAN DES CAMPAGNES DE MESURE -----</b>	<b>57</b>
6.1 Retombées atmosphériques sèches -----	57
6.2 Eaux météoriques -----	57
6.3 Rejets de temps sec -----	58
6.4 Rejets urbains de temps de pluie -----	58

<b>7</b>	<b>ANALYSE FREQUENTIELLE DES POLLUANTS</b>	<b>59</b>
7.1	Introduction	59
7.2	Retombées atmosphériques sèches	59
7.2.1	<i>DCO et métaux</i>	59
7.2.2	<i>Polluants prioritaires organiques</i>	60
7.3	Eaux météoriques	61
7.3.1	<i>MES, DCO et métaux</i>	61
7.3.2	<i>Polluants prioritaires organiques</i>	62
7.4	Rejets de temps sec	63
7.4.1	<i>MES, DCO et métaux</i>	63
7.4.2	<i>Polluants organiques prioritaires</i>	63
7.5	Rejets urbains de temps de pluie	64
7.5.1	<i>MES, DCO et métaux</i>	64
7.5.2	<i>Polluants organiques prioritaires</i>	65
7.6	Conclusion	66
<b>8</b>	<b>LEXIQUE GRAPHIQUE POUR L'ANALYSE DES FLUX POLLUANTS</b>	<b>67</b>
<b>9</b>	<b>RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES SECHES</b>	<b>69</b>
9.1	Calcul des flux polluants dans les retombées sèches	69
9.2	Flux de MES, DCO et métaux	69
9.3	Flux de polluants organiques prioritaires	71
9.4	Conclusion	73
<b>10</b>	<b>EAUX METEORIQUES</b>	<b>75</b>
10.1	Calcul des flux polluants dans les eaux météoriques	75
10.2	Concentrations moyennes événementielles de MES, DCO et métaux	75
10.2.1	<i>MES</i>	75
10.2.2	<i>DCO</i>	77
10.2.3	<i>Métaux</i>	80
10.2.4	<i>Flux moyens événementiels de MES, DCO et métaux</i>	82
10.3	Polluants prioritaires organiques	83
10.3.1	<i>Concentrations moyennes événementielles</i>	83
10.3.2	<i>Flux moyens événementiels</i>	84
10.4	Conclusion	85
<b>11</b>	<b>REJETS DE TEMPS SEC</b>	<b>87</b>
11.1	Calcul des flux polluants dans les rejets de temps sec	87
11.2	Concentration et flux de MES, DCO et métaux	87
11.2.1	<i>Concentrations</i>	87
11.2.2	<i>Flux</i>	88
11.3	Concentrations et flux de polluants prioritaires organiques	90
11.3.1	<i>Concentrations</i>	90
11.3.2	<i>Flux</i>	91
11.4	Conclusion	92
<b>12</b>	<b>RUTP</b>	<b>93</b>
12.1	Calcul des flux polluants dans les RUTP	93
12.2	Concentrations moyennes événementielles en MES, DCO et métaux	93
12.2.1	<i>MES</i>	93
12.2.2	<i>DCO</i>	95
12.2.3	<i>Métaux</i>	97
12.2.4	<i>Flux événementiels de MES, DCO et métaux</i>	100
12.3	Concentrations moyennes et flux de polluants prioritaires organiques	101
12.3.1	<i>Concentrations moyennes événementielles</i>	101
12.3.2	<i>Flux événementiels</i>	102
12.4	Conclusion	103

<b>13</b>	<b>CONCLUSION GENERALE SUR LES MESURES</b>	<b>105</b>
<b>PARTIE III. MODELISATION DES FLUX POLLUANTS – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE ET METHODES</b>		<b>107</b>
<b>14</b>	<b>REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>109</b>
14.1	Introduction	109
14.2	Mécanismes de production et transfert des polluants	110
14.3	Différents types de modèles	112
14.3.1	<i>Modèles de concentration caractéristique de site (CMS)</i>	112
14.3.2	<i>Modèles de concentrations moyennes ou masses événementielles</i>	115
14.3.3	<i>Modèle de pollutogrammes</i>	116
14.4	Approches de modélisation	117
14.4.1	<i>Approche simple ou globale</i>	117
14.4.2	<i>Approche détaillée</i>	119
14.5	Conclusion de la revue bibliographique	121
<b>15</b>	<b>METHODES</b>	<b>122</b>
15.1	Introduction	122
15.2	Formulation mathématique des modèles	123
15.3	Méthodes de calage	124
15.3.1	<i>Moindres carrés ordinaires</i>	125
15.3.2	<i>Moindres carrés robustes</i>	128
15.3.3	<i>Algorithme de Levenberg-Marquardt</i>	130
15.4	Méthodes de vérification des modèles	132
15.5	Critères d'évaluation de la performance en calage et vérification	134
15.5.1	<i>Racine carrée de l'erreur quadratique moyen (RMSE)</i>	134
15.5.2	<i>Coefficient ou critère de Nash-Sutcliffe (NS)</i>	135
15.6	Calcul d'incertitudes par la méthode de Monte Carlo	136
15.7	Conclusion sur les méthodes	138
<b>PARTIE IV. MODELISATION DES FLUX POLLUANTS – RESULTATS ET DISCUSSION</b>		<b>139</b>
<b>16</b>	<b>OUTILS D'EVALUATION ET DE SELECTION AUTOMATIQUE DE MODELES DE REGRESSION</b>	<b>141</b>
<b>17</b>	<b>CONCENTRATIONS MOYENNES EVENEMENTIELLES</b>	<b>143</b>
17.1	Introduction	143
17.2	MES et DCO	143
17.2.1	<i>Modèles de régression</i>	143
17.2.2	<i>Modèle empirique</i>	147
17.3	Métaux prioritaires	154
17.3.1	<i>Modèles de régression</i>	154
17.3.2	<i>Modèle empirique</i>	157
17.4	Polluants organiques prioritaires	159
17.4.1	<i>Modèles de régression</i>	159
17.4.2	<i>Modèle empirique</i>	164
17.5	Conclusion sur les modèles CME	165
<b>18</b>	<b>MASSES ET FLUX EVENEMENTIELS</b>	<b>169</b>
18.1	Introduction	169
18.2	MES et DCO	169
18.2.1	<i>Modèles de régression</i>	169
18.2.2	<i>Modèle conceptuel de Chen et Adams (2006)</i>	172
18.2.3	<i>Nouveau modèle conceptuel</i>	179
18.3	Métaux prioritaires	185

18.3.1	<i>Modèles de régression</i>	185
18.3.2	<i>Modèle conceptuel de Chen et Adams (2006)</i>	187
18.3.3	<i>Nouveau modèle conceptuel</i>	190
18.4	Polluants prioritaires organiques	192
18.4.1	<i>Modèles de régression</i>	192
18.4.2	<i>Modèle conceptuel de Chen et Adams (2006)</i>	195
18.4.3	<i>Nouveau modèle conceptuel</i>	198
18.5	Conclusion sur les modèles de masses et flux événementiels	201
<b>19</b>	<b>CONCLUSION GENERALE SUR LA MODELISATION</b>	<b>205</b>
<b>PARTIE V. ASPECTS OPERATIONNELS</b>		<b>209</b>
<b>20</b>	<b>REMARQUE PRELIMINAIRE</b>	<b>211</b>
<b>21</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>211</b>
<b>22</b>	<b>ECHANTILLONNAGE ET MESURE DES VOLUMES ECOULES</b>	<b>211</b>
22.1	Collecte de l'échantillon moyen événementiel	212
22.1.1	<i>Bassins versants instrumentés</i>	212
22.1.2	<i>Bassins versants non instrumentés</i>	217
22.2	Mesure du volume événementiel écoulé	218
22.3	Conclusions	221
<b>23</b>	<b>EVALUATION DE L'IMPACT DES RUTP SUR LES MILIEUX AQUATIQUES</b>	<b>222</b>
23.1	Description théorique	223
23.1.1	<i>Mesure de l'indice d'impact intrinsèque</i>	223
23.1.2	<i>Evaluation du coût théorique</i>	224
23.1.3	<i>Mesure de l'impact sur un cours d'eau urbain</i>	225
23.2	Exemples d'applications	226
23.2.1	<i>Indice d'impact intrinsèque et coût théorique</i>	226
23.2.2	<i>Impact des rejets sur un cours d'eau</i>	230
23.2.3	<i>Comparaison modèle versus mesure</i>	233
<b>24</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>234</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>		<b>235</b>
<b>25</b>	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>235</b>
25.1	Mesures des polluants	235
25.2	Modélisations des flux	236
<b>26</b>	<b>PERSPECTIVES</b>	<b>239</b>
26.1	Mesures des polluants	239
26.2	Evaluation des flux	239
26.3	Modélisations des flux	240
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>241</b>
<b>ANNEXES</b>		<b>257</b>
ANNEXES A. Copie de l'article des JDHU, 2008, - Prototypage de collecte des retombées atmosphériques sèches et humides : description du dispositif, mode de fonctionnement et premiers résultats pour les métaux dissous		259
ANNEXES B. Composition manuelle des échantillons de RUTP		269

ANNEXES C. Exemple de résultats de modélisation de Zn et Rb dans les RUTP .....	271
ANNEXES D. Evaluation de la concentration caractéristique de site par simulation de Monte Carlo .....	283
ANNEXES E. Publications lors de la thèse.....	285



## LISTE DES SIGLES, ABREVIATIONS ET ACRONYMES

<i>ALM</i>	Algorithme de Levenberg-Marquardt
<i>CME</i>	Concentration moyenne événementielle
<i>CMS</i>	Concentration caractéristique de site
<i>DBO</i>	Demande Biologique en Oxygène
<i>DCE</i>	Directive Cadre Européenne sur l'eau
<i>DCO</i>	Demande Chimique en Oxygène
<i>DSD</i>	<i>dry atmospheric deposition Sampling Duration</i>
<i>EF</i>	<i>Event Flux of pollutant</i>
<i>EQS</i>	<i>Environmental Quality Standard</i>
<i>ESPRIT</i>	Evaluation des Substances Prioritaires des Rejets Inhérents aux Temps de pluie
<i>GRAIE</i>	Groupe de Recherche sur les Infrastructures de l'Eau
<i>HAP</i>	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
<i>IRLS</i>	<i>Iteratively Reweighted Least Squares</i>
<i>LOD</i>	Limite de détection ( <i>Limit of Detection</i> )
<i>LOOCV</i>	<i>Leave-One-Out Cross-Validation</i>
<i>LOQ</i>	Limite de quantification ( <i>Limit of Quantification</i> )
<i>ME</i>	masse événementielle
<i>MES</i>	Matières En Suspension
<i>MMC</i>	Méthode de Monte Carlo
<i>MS</i>	masse caractéristique de site
<i>NQE</i>	Concentration normative (Norme de Qualité Environnementale)
<i>NS</i>	Critère de Nash-Sutcliffe
<i>OLS</i>	Moindres carrés ordinaires ( <i>Ordinary Least Square</i> )
<i>OPP</i>	<i>Organic priority pollutants</i>
<i>OTHU</i>	Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine
<i>PDF</i>	<i>Probability Density Function</i>
<i>PE</i>	équivalent habitant d'un bassin versant
<i>RMSE</i>	<i>Root Mean Squared Error</i>
<i>RUTP</i>	Rejets Urbains de Temps de Pluie
<i>SETP</i>	Station d'épuration
<i>US EPA</i>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
<i>WWTP</i>	<i>Wastewater Treatment Plant</i>



## LISTE DES VARIABLES ET PARAMETRES

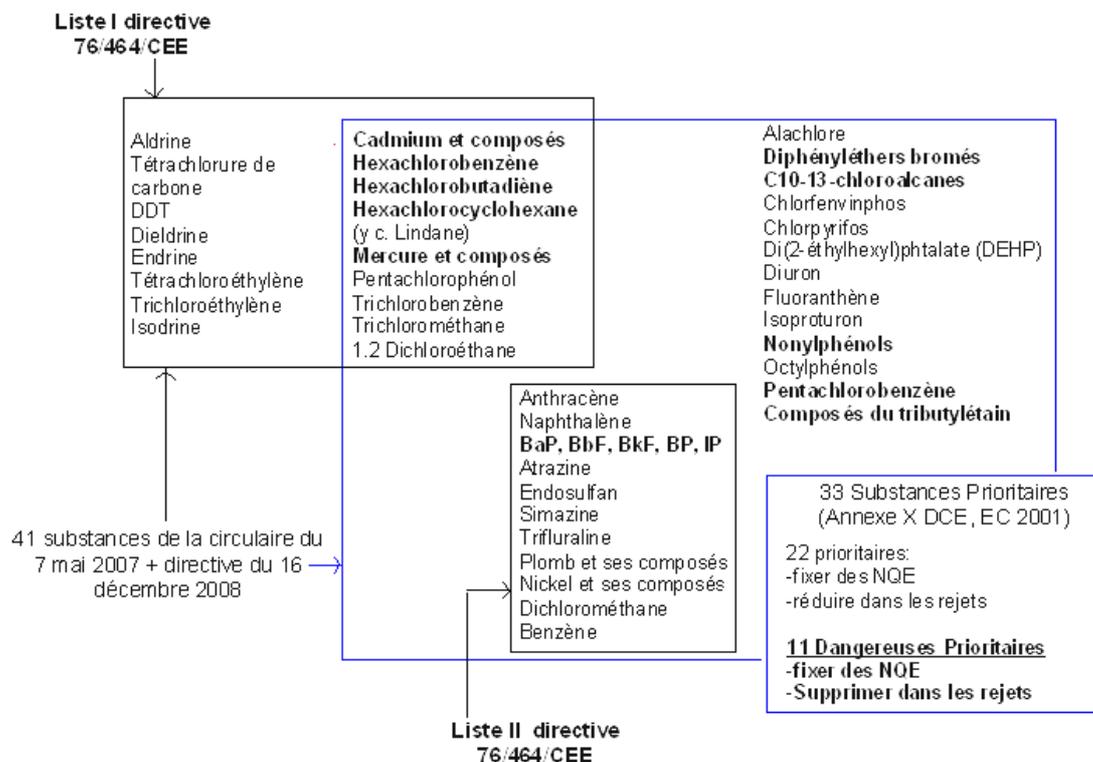
$t_{\alpha/2}$	coefficient de Student
$CMS_L$	moyenne log-normale des concentrations moyennes événementielles
$\sigma_{CMS}$	incertitude sur la concentration caractéristique de site
$\mu_{EMC}$	moyenne arithmétique des concentrations moyennes événementielles
$\sigma_{CMS_L}$	incertitude sur la moyenne log-normale des concentrations moyennes événementielles
$CMS_P$	moyenne pondérée des concentrations moyennes événementielles
$CMS_G$	moyenne géométrique des concentrations moyennes événementielles
$\sigma_{EMC}$	écart type des logarithmes des concentrations moyennes événementielles
$\mu_{EMC}$	moyenne des logarithmes des concentrations moyennes événementielles
$\mu$	moyenne arithmétique
$\sigma$	écart type
$\gamma$	facteur d'amortissement utilisé dans l'algorithme de Levenberg-Marquardt
$\lambda$	paramètre seuil du modèle empirique de concentrations moyennes événementielles
$\eta$	paramètre dont dépend le poids des observations pour la méthode IRLS
$\chi(p)$	indice impact intrinsèque d'un polluant des RUTP
$\tau(p)$	coût théorique pour ramener la concentration d'un polluant des RUTP à sa NQE
$V_{CE}$	fraction de volume d'un cours d'eau servant à la dilution d'un volume de RUTP
$C_T$	concentration résultante d'un polluant dans le mélange RUTP + cours d'eau
$*(p)$	variable se rapportant à un polluant $p$
$T_R$	contribution (%) des rejets au flux polluant d'un cours d'eau
$g(\xi)$	distribution d'une variable $\xi$
$A$ ou $S_a$	surface active d'un bassin versant
$a, b, c, k$	paramètres des modèles
$A_0$ ou $S$	surface totale d'un bassin versant
$A_b$	surface du bac de collecte des retombées atmosphériques sèches et eaux météoriques
$A_i$	surface imperméable d'un bassin versant
$BCF$	facteur correcteur de biais
$b_i$	paramètre de calage d'indice $i$
$Cc$	coefficient d'accumulation des polluants
$C_{DAD}$	concentration d'un polluant dans les retombées atmosphériques sèches
$C_{DWD}$	concentration d'un polluant dans les eaux usées de temps sec
$C_i$	constante d'indice $i$
$Cs, k$	constantes
$C_{STW}$	concentration événementielle d'un polluant des RUTP
$D$	somme des carrés des écarts
$ADWP$	<i>Dry Antecedent Weather Period</i>
$dr$	durée de ruissellement
$DWP$	durée de temps sec de collecte d'un échantillon des retombées atmosphériques sèches
$EMC_{DWD}$	concentration événementielle d'un polluant des eaux météoriques
$F_{DAD}$	flux d'un polluant des retombées atmosphériques sèches
$F_{DWD}$	flux d'un polluant des eaux usées de temps sec
$F_{oc}$	fréquence d'occurrence
$F_{RW}$	flux d'un polluant des eaux météoriques
$F_{STW}$	flux d'un polluant des RUTP
$h$	influence ( <i>Leverage</i> ) d'une observation sur la courbe de régression
$I$	matrice identité
$i, j, k$	indice

$I_{max}$	Intensité maximum d'un événement pluvieux
$I_{max5}$	Intensité maximale sur 5 minutes
$I_{mean}$	intensité moyenne d'un événement pluvieux
$J$	jacobien d'une matrice
$M, M_{bis}$	masse accumulée d'un polluant sur le bassin versant
$M_0$	masse résiduelle
$MAD$	médiane des écarts absolus des résidus
$M_{DAD}$	masse d'un polluant des retombées atmosphériques sèches
$M_{RW}$	masse d'un polluant des eaux météoriques
$M_{STW}$	masse d'un polluant des RUTP
$n$	nombre d'événements
$N_{>LOQ}$	nombre de mesures de concentration d'un polluant supérieure à LOQ
$N_{meas}$	nombre total de mesure
$Np$	nombre de prélèvements par flacon
$p$	vecteur des paramètres à optimiser par l'algorithme de Levenberg-Marquardt
$p^0$	vecteur des valeurs initiales des paramètres pour l'optimisation par ALM
$RD$	durée d'un événement pluvieux
$SD$	durée en heure de collecte d'un échantillon des eaux usées de temps sec
$SD_d$	durée en jour de collecte d'un échantillon des eaux usées de temps sec
$\beta_i$	paramètre de calage d'indice $i$
$TP$	Hauteur totale précipitée d'un événement pluvieux
$V_b$	volume événementiel échantillonné dans le bac de collecte des eaux météoriques
$V_{c_i}$	contribution volumique d'un flacon $i$ à l'échantillon moyen événementielle
$V_{DWD}$	volume journalier écoulé des eaux usées
$V_e$	volume événementiel écoulé
$V_{heu}$	volume horaire moyen des rejets de temps sec
$V_L$	équivalent volume eau potable pour ramener la concentration d'un polluant des RUTP à sa concentration normative NQE
$V_{MW}$	volume d'eau MilliQ utilisée lors de la collecte des retombées atmosphériques sèches
$V_p$	volume total précipité
$V_p$	volume d'un prélèvement
$V_{sa}$	volume total événementiel précipité sur la surface active
$W$	poids d'une observation dans la régression robuste
$X$	variable(s) explicative(s) d'un modèle
$Y$	variable à modéliser
$\alpha$	coefficient de proportionnalité pour le modèle de prélèvement à volume variable
$\varepsilon$	résidus de prédiction d'un modèle
$\phi$	flux maximal d'un polluant des eaux météoriques

## 1 INTRODUCTION GENERALE

Les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) constituent un vecteur significatif de polluants vers les milieux aquatiques souterrains et de surface (Chocat *et al.* 2007). Cela engendre des pollutions dont les conséquences constituent une menace réelle pour les écosystèmes pour lesquels l'eau est une ressource vitale. Au delà des polluants classiques déjà largement étudiés depuis plusieurs décennies, les matières en suspension (MES) et la demande chimique en oxygène (DCO) par exemple, d'autres polluants considérés comme dangereux sont de plus en plus souvent mesurés dans les RUTP. Il s'agit principalement des micropolluants minéraux et organiques, dont la production et le rejet dans l'environnement sont liés à l'activité anthropique. On les détecte dans les RUTP à des niveaux de concentrations faibles et leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine ne sont pas encore correctement évalués. Aussi, leurs concentrations moyennes et leur dynamique sont encore assez mal connues. Une évaluation des flux de ces polluants est donc nécessaire pour aider à la compréhension de leur dynamique et d'envisager des solutions pour limiter, voire arrêter, leur rejet dans les milieux aquatiques.

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE, 2000) a classé 33 polluants comme prioritaires, pour lesquels, des normes de qualité environnementale (NQE) ont été fixées afin de préserver ou garantir un « bon état » écologique des masses d'eaux de l'union d'ici l'horizon 2015. Ces polluants incluent 4 métaux et 29 autres polluants organiques comprenant essentiellement des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et des produits phytosanitaires (herbicides et pesticides). La circulaire du 7 mai 2007 et la directive du 16 décembre 2008 (EC, 2008) élargissent la liste initiale de la DCE de 33 à 41 polluants (Figure 1-1).



**Figure 1-1.** Liste des polluants prioritaires de la DCE (EC, 2001 et 2008)

En 2009-2010, un certain nombre de projets en cours ou achevés s'articulent autour de cette thématique : par exemple, le projet national AMPERES en France (Analyses des Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux de Surfaces) consacré aux traitements de ces polluants dans les stations d'épuration (Martin-Ruel *et al.* 2009), le projet européen ScorePP (*Source Control Options for Reducing Emissions of Priority Pollutants*, [www.scorepp.eu](http://www.scorepp.eu)) visant à proposer des filières de traitement (Mikkelsen *et al.* 2008) et les études de quantifications des flux conduites dans les régions parisienne (Zgheib, 2009) et nantaise (Lamprea et Ruban, 2008).

A Lyon, le pôle de compétitivité chimie environnement Axelera a mis en place le projet collaboratif Rhodanos dédié aux traitements des eaux polluées (<http://www.axelera.org>). Parmi les 13 actions du projet Rhodanos, l'action ESPRIT (Evaluation des Substances Prioritaires des Rejets Inhérents aux Temps de pluie), sur la période 2007-2010, a eu pour objectif principal la mesure et la modélisation des flux polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie.

ESPRIT a regroupé 6 partenaires : l'INSA de Lyon, coordinateur du projet, le Cemagref de Lyon, le Service Central d'Analyse du CNRS, Suez-Environnement CIRSEE, Lyonnaise des Eaux SDEI et la Direction de l'Eau du Grand Lyon.

Deux thèses ont été effectuées en étroite collaboration dans le cadre du projet ESPRIT :

- la thèse de Céline Becouze (Becouze, 2010), plus particulièrement consacrée aux aspects méthodologiques et analytiques, avec la caractérisation physico-chimique des polluants prioritaires dans les RUTP et l'évaluation des bilans de masse à l'échelle événementielle.
- la thèse d'Abel Dembélé, plus particulièrement consacrée à l'évaluation et la modélisation des concentrations moyennes événementielles et des flux polluants prioritaires dans les RUTP.

Les objectifs de cette thèse sont à la fois scientifiques et opérationnels. Sur le plan scientifique, il s'agit de i) quantifier les flux polluants des rejets urbains de temps de pluie à l'exutoire de deux sites expérimentaux à l'échelle événementielle et ii) de constituer une première base de données de connaissances de ces polluants suivant leurs origines (retombées atmosphériques sèches, eaux météoriques, etc.) qui sera ensuite utilisée pour proposer des modèles (statistiques, empiriques et conceptuels) prédictifs des flux événementiels (concentrations moyennes et masses). L'aspect opérationnel consiste à proposer, à partir des acquis scientifiques, des outils simples aidant à la mesure et à la modélisation prédictive des flux polluants prioritaires dans les RUTP. De plus, une première stratégie d'évaluation de l'impact et de la contribution de ces rejets urbains de temps de pluie sur une masse d'eau est également proposée.

Les polluants étudiés par ESPRIT incluent les MES, la DCO, 26 métaux et une large partie des polluants organiques prioritaires de la DCE. Ils sont mesurés séparément dans les phases particulaire et dissoute et dans les retombées atmosphériques sèches, les eaux météoriques, les rejets de temps sec et les rejets urbains de temps de pluie aux exutoires de Chassieu à l'Est de Lyon et Ecully à l'Ouest.

Ce mémoire comprend 5 grandes parties.

La première partie est consacrée aux éléments préalables aux mesurages des flux de polluants prioritaires. Elle comprend 4 chapitres :

- revue bibliographique consacrée aux polluants dans les RUTP (chapitre 2),
- description des sites expérimentaux (chapitre 3),
- description des matériels et méthodes mis en œuvre pour les campagnes de mesure (chapitre 4) et
- liste des polluants mesurés (chapitre 5)

La deuxième partie est consacrée aux résultats expérimentaux et à leur discussion. Elle comprend 8 chapitres :

- bilan général des campagnes de mesure (chapitre 6),
- analyse fréquentielle des polluants (chapitre 7),
- note préliminaire sur les graphiques utilisés dans l'analyse des mesures de concentrations et flux polluants (chapitre 8),
- résultats de mesure dans les retombées atmosphériques sèches (chapitre 9),
- résultats de mesure dans les eaux météoriques (chapitre 10),
- résultats de mesure dans les eaux usées de temps sec (chapitre 11),
- résultats de mesure dans les rejets urbains de temps de pluie (chapitre 12) et
- conclusion sur les résultats de mesure (chapitre 13).

La troisième partie aborde la modélisation des concentrations et flux de polluants prioritaires. Elle comprend 2 chapitres :

- revue bibliographique sur les modèles de flux polluants (chapitre 14) et
- méthodes et outils appliqués à la modélisation dans notre étude (chapitre 15).

La quatrième partie concerne les résultats de la modélisation et leur discussion. Elle comprend 4 chapitres :

- description d'un outil d'évaluation et de sélection automatique des modèles de régression (chapitre 16),
- modélisations des concentrations moyennes événementielles (chapitre 17),
- modélisation des flux événementiels (chapitre 18) et
- Conclusion sur les résultats de modélisation (chapitre 19).

La cinquième partie (confidentielle) décrit les applications opérationnelles de ce travail de recherche (chapitres 20 à 24).

La mémoire s'achève avec les conclusions générales et des annexes.



## **Partie I. Polluants des RUTP – Revue bibliographique, sites expérimentaux, matériels et méthodes**

Cette partie est consacrée à une revue bibliographique sur les polluants dans les RUTP, à la description des sites expérimentaux et aux matériels et méthodes utilisés pour les campagnes de mesure ainsi qu'à la présentation de la liste des polluants mesurés dans notre étude.



## 2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre constitue une revue bibliographique sommaire sur les flux (masses et concentrations) de polluants prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie.

### 2.1 Introduction

Les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) sont constitués de l'ensemble des eaux rejetées i) par les installations d'épuration (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales traitées), ii) par les déversoirs d'orage (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales non traitées) et iii) par les exutoires pluviaux (eaux pluviales généralement non traitées), pendant un événement pluvieux et pendant la période de temps qui lui succède, au cours de laquelle le système d'assainissement n'a pas encore retrouvé un fonctionnement nominal de temps sec (Adams et Papa, 2000 ; Chen et Adams, 2006 ; Chocat *et al.* 2007 ; Sheng *et al.* 2008). Les divers polluants (MES, DCO, métaux, polluants organiques, produits pharmaceutiques, etc.) contenus dans ces rejets proviennent de deux sources majeures : les retombées atmosphériques d'origines endogènes et exogènes et la production du bassin versant, principalement endogène (Pacyna, 1984 ; D'Almeida *et al.* 1991 ; Bedient et Huber, 1992 ; Nimmo et Fones, 1996 ; Sansalone, 1998).

Les retombées atmosphériques incluent les retombées sèches (aérosols) et les eaux météoriques. La production du bassin versant concerne l'ensemble des rejets du bassin versant, qu'ils proviennent de l'activité industrielle ou domestique. Si les particules émises ont une densité suffisamment élevée pour résister à la mise en suspension dans l'atmosphère sous l'action de la turbulence due aux vents et à la circulation automobile, elles sont considérées comme faisant partie de la production du bassin versant (Thomson *et al.* 1997).

Les retombées atmosphériques sèches et la production du bassin forment la masse produite au cours du temps sec dont une fraction plus ou moins importante peut être transportée par le ruissellement généré par un événement pluvieux (Bertrand-Krajewski, 2007 ; Freni *et al.* 2009). Des facteurs naturels (température, humidité, etc.) et anthropiques (circulation automobile par exemple) peuvent modifier quantitativement et qualitativement cette masse disponible de façon plus ou moins sensible (Cerón *et al.* 2002).

Lors d'un événement pluvieux, la pluie lessive les infrastructures urbaines en provoquant l'érosion et la dissolution partielle de leurs matériaux constitutifs, du fait de pH en général acides (4.5 en moyenne) (Tuncel et Ungör, 1995 ; Gromaire, 1998 ; Lawson et Mason 2001 ; Ackerman et Schiff, 2003 ; Beysens *et al.* 2007 ; Göbel *et al.* 2007 ; Lekouch *et al.* 2010). Si la hauteur précipitée est suffisamment importante pour provoquer un ruissellement, ce dernier entraîne la masse de polluants accumulés vers l'exutoire du bassin via les avaloirs et le réseau d'assainissement (Soonthornnonda et Christensen 2008 ; Sheng *et al.* 2008). Dans ce dernier il peut également y avoir une contribution des eaux usées (cas d'un réseau unitaire) et / ou remise en suspension d'éventuels dépôts antérieurs.

Les rejets urbains de temps de pluie constituent un vecteur important des polluants du milieu naturel, d'où le nombre important d'études qui leur ont été consacrées depuis la fin des années 1960 (Göttle, 1978 ; Brinkman, 1985 ; Chocat, 1997 ; Chocat *et al.* 2007). La plupart de ces études concerne les polluants traditionnels (MES, DCO, nutriments...) dont les

concentrations et les flux sont à ce jour assez bien connus. En revanche, ceux des polluants prioritaires de la Directive Cadre Européenne (DCE) sont mal connus. En effet, les études consacrées à ces derniers, dont la nôtre, sont pour la plupart très récentes ou en cours de réalisation d'où le faible nombre de résultats disponibles. Néanmoins, des polluants comme Cd, Pb et certains HAP actuellement considérés comme prioritaires ont été étudiés dans un certain nombre d'études antérieures (Lau et Stenstrom, 2009 ; Rosenkrantz *et al.* 2008 ; Lamprea et Ruban, 2008 ; Asaf *et al.* 2004). Il apparaît que les flux de polluants prioritaires des RUTP présentent une très forte variabilité d'un site à l'autre, d'une étude à l'autre et d'un événement pluvieux à un autre pour le même site. Quant à la répartition entre phases particulaire et dissoute, les HAP, Pb et Hg apparaissent majoritairement particulaires. Ni semble partagé entre les deux phases et Cd est majoritaire dans l'une ou l'autre de ces phases suivant les événements pluvieux. Différents phénomènes peuvent expliquer ces variabilités. En effet, les concentrations et flux de polluants des RUTP sont fortement influencés entre autres par le type d'occupation des sols, la durée de temps sec et les apports atmosphériques (Ceron *et al.* 2002). Les répartitions entre phases particulaire et dissoute sont sensibles au pH et aux conditions thermiques du milieu.

La comparaison des résultats est également rendue difficile par le fait que les études disponibles ont appliqué des protocoles d'échantillonnage différents, ont utilisé des matériels différents, et que les méthodes analytiques ne sont pas standardisées et présentent des limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) différentes.

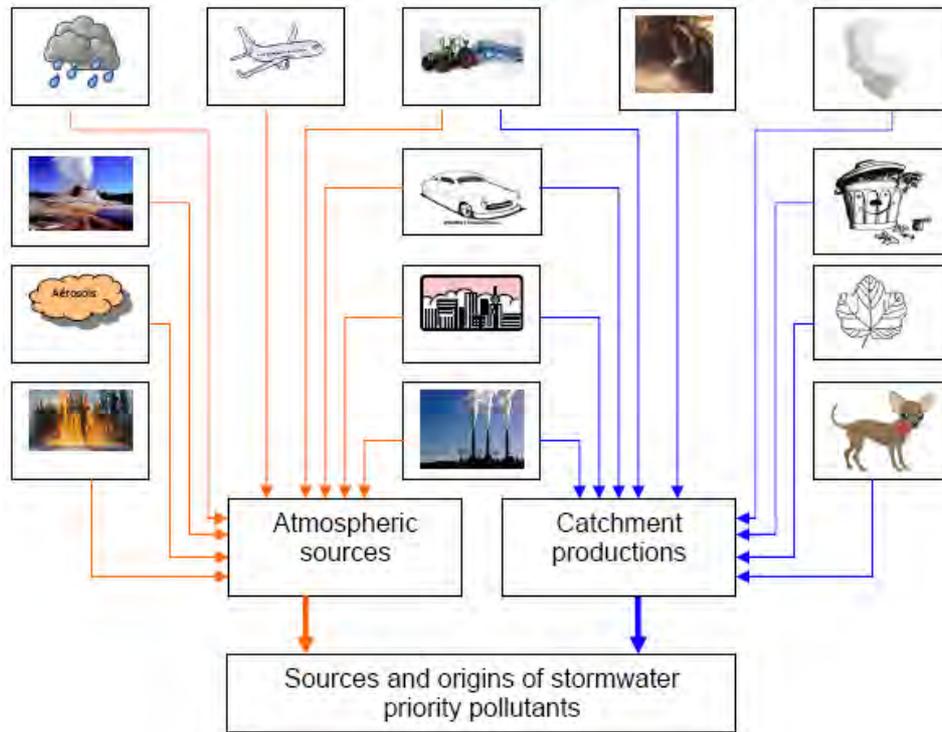
## 2.2 Origines et sources des polluants prioritaires

Les polluants prioritaires des eaux de ruissellement urbaines proviennent principalement de deux sources : l'atmosphère et les bassins versants (voir Figure 2-1).

Les métaux sont des composants naturels de la croûte terrestre. Ils se disséminent dans la nature par voies naturelles (éruptions volcaniques, érosion naturelle des sols, feux de forêt, etc.) et anthropiques (exploitation minière, industries des métaux, incinérateurs de déchets, etc.) (Floyd et Winchester, 1975 ; Donald, 1985 ; Skuf et Theart, 2005). Par exemple, le nickel est utilisé dans l'industrie des métaux (fabrication des aciers où il est associé notamment au fer, chrome, manganèse et aluminium), du textile (utilisé comme mordant), dans la fabrication des batteries alcalines et aussi comme pigment minéral des matériaux céramiques. D'après l'INERIS (2003), près de 70 % du plomb exploité sont utilisés pour la fabrication des batteries d'automobiles, le reste étant utilisé dans la fabrication de radiateurs, des alliages, d'enrobages des câbles, de tuyauteries et de réservoirs. Une étude de l'USEPA (EPA, 2009) a conclu que la majorité du mercure disponible dans l'environnement serait de source atmosphérique liée à l'extraction aurifère. Cependant, cette pratique de traitement de minerais aurifères par le mercure est à ce jour interdite en France (loi n°98-297 du 21 avril 1998, voir [www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr)).

Les HAP sont principalement issus de la combustion incomplète des combustibles fossiles (pétrole et charbon) et des feux de forêts (Lang *et al.* 2002 ; Lee et Lee, 2004). Ces polluants rentrent également dans la composition des insecticides, des fongicides et des gommages pneumatiques.

Les pesticides sont majoritairement des produits de synthèse utilisés en phytosanitaire, surtout en agriculture. Par exemple, l’atrazine est un puissant herbicide utilisé dans le traitement des mauvaises herbes. Il est interdit en France depuis 2001 (Miquel, 2003).



**Figure 2-1.** Sources et origines des polluants des RUTP

L’atmosphère contient des particules (aérosols) en suspension en raison de leur faible densité et / ou de leur faible taille (Waite *et al.* 1999 ; Lawson et Mason 2001 ; Morselli *et al.* 2003) et aussi des vapeurs d’eau issues de l’évaporation des masses d’eau et de la transpiration des plantes (Show, 1964 ; Silveira, 1997). Par conséquent, on y trouve des substances de toute nature y compris des métaux et d’autres polluants organiques actuellement considérés comme prioritaires (Azimi *et al.* 2003 ; Rouvalis *et al.* 2009 ; Zgheib, 2009). Elles s’agglomèrent dans l’atmosphère formant ainsi des agrégats. Ces derniers finissent par tomber par gravité sur les surfaces urbaines lorsque leur densité est suffisante pour résister à l’agitation moléculaire de l’air (Nimmo et Fones, 1996 ; Waite *et al.* 1999). Ce sont alors des retombées atmosphériques sèches (aérosols uniquement) ou des eaux météoriques suivant les conditions thermodynamiques régnant dans l’atmosphère (Galloway *et al.* 1982). D’origines naturelles (volcanisme, érosions éolienne et hydrique, etc.) et anthropiques (circulation automobile par exemple), ces polluants atmosphériques sont émis localement (bassin versant) ou non (activités d’autres bassins versants) (Morselli *et al.* 2003 ; Bozlaker *et al.* 2008). Dans ce dernier cas, ils sont produits à des distances pouvant atteindre plusieurs dizaines voire centaines de kilomètres et sont entraînés par la circulation atmosphérique.

Les polluants prioritaires des RUTP de sources non atmosphériques, c’est-à-dire la production du bassin versant, sont principalement d’origine anthropique (Ruel *et al.* 2006 ; Genç-Fuhrman *et al.* 2007). Il s’agit pour l’essentiel des débris issus des travaux publics, des

dépôts d'échappements automobiles, des déjections animales, de feuilles mortes et des rejets d'industries (industries métallurgiques, cimenteries, industries mécaniques, etc.). Par exemple, les débris pneumatiques et l'altération des voiries (goudron) sont deux des sources majeurs de HAP, Pb, Zn et Cd (Lau *et al.* 2009 ; Brett et Birch, 2010). Dans le cas d'un système d'assainissement unitaire, les eaux usées constituent un apport supplémentaire aux flux totaux des polluants des RUTP, notamment les flux métalliques et de polluants médicamenteux (Zgheib, 2009).

### 2.3 Propriétés physico-chimiques et biologiques

Si les propriétés physico-chimiques et biologiques des métaux et HAP dans les RUTP sont bien connues, celles des autres polluants prioritaires, jusqu'ici peu étudiés, sont assez moins documentées. Or cette connaissance est fondamentale pour une meilleure planification des stratégies de gestion et de traitement des flux (Tuncel et Ungör, 1995; Ballesteros-Gómez *et al.* 2008). Par exemple, la solubilité est une propriété indicative de la fraction maximale d'un polluant qu'il est possible de dissoudre dans l'eau à une température donnée (Matamoros *et al.* 2007). Par conséquent, elle aide à la définition d'une filière de traitement adéquate. Il en est de même pour la densité qui constitue une indication de la vitesse de chute et permet ainsi de décider si un polluant peut être ou pas traité par simple décantation. Ce volet sur le traitement des polluants prioritaires fait l'objet du projet européen SCORE-PP (voir pour plus d'informations <http://www.scorepp.eu>).

Ce chapitre donne quelques valeurs des propriétés physico-chimiques et biologiques des polluants prioritaires. Il s'agit de valeurs standards qui peuvent varier, plus ou moins sensiblement, suivant la forme du polluant et des conditions du milieu dans lequel il se trouve (pH, température, pression, etc.).

Hormis le mercure, les formes élémentaires des métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb) sont toutes insolubles dans l'eau (Herengren *et al.* 2005 ; Okonkwo et Mothiba, 2005 ; Abulude *et al.* 2007). En revanche, leurs complexes (oxydes, chlorures, hydroxydes, etc.) ont une solubilité variable suivant le métal et les conditions du milieu. Par exemple, l'oxyde de cadmium (CdO) a une solubilité de 5 mg/L (Lide, 1997) et celle du chlorure du nickel (NiCl<sub>2</sub>) vaut  $6.42 \times 10^5$  mg/L à 20°C (Prager, 1995).

Plusieurs études ont montré que les HAP sont très peu solubles dans l'eau (Hwang et Foster, 2006). D'autre part, leur tension de vapeur, en générale faible à température ambiante (Gabet, 2004), révèle un caractère assez peu volatil. Par définition, la tension de vapeur est une propriété qui sert à mesurer la tendance d'un polluant à se volatiliser.

Les propriétés physico-chimiques et biologiques des autres polluants prioritaires (pesticides et produits industriels) sont mal connues. Cependant, quelques valeurs moyennes existent. D'après Matamoros *et al.* (2007), la simazine aurait un coefficient de partage  $K_{ow}$  de 2.18, l'alachlore de 3.52, le pentachlorophénol de 5.12, le lindane de 3.72 et le Diuron de 2.80. Ces valeurs indiquent une aptitude forte de ces polluants à s'adsorber sur des particules solides. En effet, un coefficient de partage  $K_{ow} \geq 3$  traduit un comportement hydrophobe, donc une adsorption facile.

Du point de vue sanitaire, plusieurs auteurs ont montré que l'exposition à des fortes concentrations de plomb provoque des troubles psychiques chez l'homme. Lauwerys *et al.*

(2007) ont montré qu'une exposition chronique sévère au plomb (plombémie > 1500 µg/L) est à l'origine des encéphalopathies saturniques graves. Des troubles mentaux, du sommeil et cancérigènes seraient également liés à l'exposition au plomb ou à son absorption (Garnier, 2005). D'après une étude EPA (1997), le mercure est à l'origine de plusieurs pathologies chez l'homme : perturbations du système nerveux, endommagement des fonctions cérébrales, de l'ADN et des chromosomes, réactions allergiques, détériorations de la capacité reproductive et fausses couches. Dans son étude, Zucker (1985) a classé le chloropyriphos dans le groupe des polluants organiques à très forte toxicité et l'endosulfan dans celui des polluants à forte toxicité.

D'autres informations sur les propriétés des polluants prioritaires de la DCE sont données sous forme de fiches descriptives sur le site de l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriels et des Risques, <http://www.ineris.fr>).

## 2.4 Échantillonnage des RUTP

Un échantillon de RUTP collectés pour l'analyse des polluants ne constitue qu'une infime fraction du volume total écoulé de l'événement pluvieux. Cette collecte doit donc être effectuée de sorte que l'échantillon puisse être le plus représentatif possible. Ceci est très important car la pertinence des résultats en dépend. Il apparaît clairement que chaque étude adapte la procédure de collecte d'échantillons aux spécificités du bassin versant étudié, de son réseau d'assainissement (accessibilité par exemple) et à la disponibilité matérielle (Menzie *et al.* 2002). Ce paragraphe décrit quelques procédures de collecte d'échantillons des rejets urbains de temps de pluie destinés à l'analyse des polluants.

On trouve dans la littérature deux procédures différentes de collecte d'échantillon : les procédures manuelles et les procédures semi-automatiques. Dans le premier cas, aucun système de contrôle automatique des matériels de collecte n'est mis en place. Ces procédures manuelles nécessitent une logistique souvent fastidieuse pour des résultats au final parfois discutables. Dans le second cas, les procédures de collecte sont contrôlées par des automates allégeant ainsi la logistique. Les échantillons collectés peuvent avoir une assez bonne représentativité si certaines règles et bonnes pratiques sont respectées. L'inconvénient majeur de ces procédures de collecte semi-automatique viendrait principalement des pannes matérielles (mécaniques par exemple) qui sont parfois assez nombreuses.

Dans l'étude d'Azimi *et al.* (2003), les échantillons de retombées atmosphériques sèches et d'eaux météoriques ont été collectés à l'aide d'une procédure semi-automatique. Ces auteurs ont utilisé un système ARS 1000 MTX Italia permettant la collecte séparée des retombées atmosphériques sèches d'un côté et des eaux météoriques de l'autre. Ce système comporte un détecteur automatique de pluie qui assure la fermeture du compartiment sec et l'ouverture du compartiment humide en période pluvieuse et inversement en temps sec. Le même système a été utilisé par Morselli *et al.* (2003). Lee et Lee (2004) ont utilisé un système légèrement différent. La détection automatique de la pluie est effectuée à la fois par les mesures de la hauteur de pluie précipitée et de l'humidité relative. Dans Rouvalis *et al.* 2009, les eaux météoriques ont été collectées manuellement dans des collecteurs placés sur le toit des immeubles situés dans des zones urbaines et rurales.

Les différentes méthodes semi-automatiques de collecte d'échantillons des RUTP sont presque toutes basées sur l'utilisation d'un préleveur automatique (Bertrand-Krajewski *et al.* 2000). Les différences se situent au niveau du nombre de flacons que comporte le préleveur (unique ou multiple) et au mode de prélèvement utilisé (proportionnel au volume ou au temps).

Dans Menzie *et al.* (2002), les RUTP ont été échantillonnés à l'aide d'un préleveur automatique monoflacon. Le mode de prélèvement utilisé est proportionnel au volume écoulé : un prélèvement de 750 mL a été effectué tous les 151 m<sup>3</sup>. L'amorçage et l'arrêt des prélèvements ont été automatisés, respectivement par le contrôle de dépassement et de baisse de la hauteur d'eau dans le collecteur par rapport à une hauteur de référence. Cette dernière a été définie grâce à l'analyse d'une longue série expérimentale de donnée. Des procédures similaires ont été utilisées par McCarthy *et al.* (2008).

Dans Brett et Birch, (2010), les échantillons des RUTP ont été collectés directement dans le collecteur à l'aide d'un préleveur multiflacon. Le mode de prélèvement utilisé est à pas de temps variable. Le pas de prélèvement a été fixé à six minutes au début de l'écoulement puis est doublé tous les quatre prélèvements.

Dans Asaf *et al.* (2004), les RUTP ont été collectés à la fois manuellement (dans le regard) et automatiquement (dans la canalisation) selon que le site était instrumenté ou pas. Un préleveur multiflacon a été utilisé pour la collecte des échantillons et le mode de prélèvement comportait deux pas de temps différents : un prélèvement toutes les 15 min pendant la première heure de l'écoulement et un prélèvement toutes les 30 min après la première heure.

## 2.5 Flux de polluants prioritaires des RUTP

### 2.5.1 Les retombées atmosphériques sèches

Les polluants prioritaires des retombées atmosphériques sèches, surtout les polluants organiques, ont été peu quantifiés dans les études qualitatives des rejets urbains de temps de pluie.

Morselli *et al.* (2003) ont mesuré les flux mensuels de trois métaux prioritaires dans les retombées atmosphériques sèches. Ils ont observé une très forte variabilité de ces flux, avec en général l'ordre suivant : Cd < Ni < Pb. Des observations similaires ont été faites par Mignon *et al.* (1996) qui ont par ailleurs obtenu des flux moyens de 0.09, 1.8 et 7 µg/m<sup>2</sup>/jour, respectivement pour Cd, Ni et Pb. D'autres études dont celles de Yi *et al.* (2006), Golomb *et al.* (1996) et Koçak *et al.* (2005) donnent des résultats similaires.

Le flux moyen de trifluraline a été évalué à 100 ng/m<sup>2</sup>/jour au sud-ouest de la ville de Regina (Canada) au cours de l'été 2002 (Waite *et al.* 2005). Ces auteurs ont également observé que ce flux était majoritairement lié à des pratiques régionales. Lee et Lee, (2004) ont collecté 5 échantillons bihebdomadaires de retombées atmosphériques sèches près de la baie d'Ulsan (Corée du sud) pour l'analyse des flux de HAP. Ils ont obtenu pour le benzo(a)pyrène, le fluoranthène, le naphthalène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(b)fluoranthène, l'anthracène, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, et le benzo(ghi)perylène des flux moyens hivernaux respectifs de 0.02 ± 0.01, 3.52 ± 1.49, 5.93 ± 2.11, 0.15 ± 0.03, 0.03 ± 0.01, 0.21 ± 0.17,

$0.03 \pm 0.02$ ,  $0.01 \pm 0.01$  ng/m<sup>2</sup>/h. L'étude a également permis de conclure que ces flux étaient assez variables mais qu'ils sont en général supérieurs à ceux observés pendant l'été. D'autre part, ils ont observé des relations entre les flux d'HAP et les caractéristiques des vents (vitesse et direction). Des résultats identiques ont été obtenus par Bozlaker *et al.* (2008).

### 2.5.2 Les eaux météoriques

Comme pour les retombées atmosphériques sèches, il existe peu d'études qualitatives des polluants prioritaires dans les eaux météoriques, notamment les polluants organiques.

Le Tableau 2-1 montre, pour différents pays, quelques valeurs de concentrations moyennes événementielles des métaux des eaux météoriques.

**Tableau 2-1.** Concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires dans les eaux météoriques

Source (country)	Cd (µg/L)	Hg (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)
Göbel <i>et al.</i> 2007 (Germany)	0.1-3.9	/	1-14	2-76
Azaf <i>et al.</i> 2004 (Israel)	/	/	11	11
Quek et Förster, 1993 (Germany)	0.2-1.1			24-33
Pagotto, 1999 (France)	0.13			43.4
Al-Khashman, 2009 (Jordan)	52±19.3	/	3.5±2.24	66±33.25
Eckley et Branfireun, 2008 (Canada)	/	0.0026-0.0372	/	/
Nimmo et Fones, 1996 (United Kingdom)	0.09	/	1.19	1.83

On remarque que les métaux prioritaires sont présents dans les eaux météoriques. Leurs concentrations varient d'une étude à l'autre et d'un événement à l'autre pour la même étude. Ces variabilités peuvent être expliquées par des différences dans les apports et des conditions atmosphériques variables (direction des vents dominants par exemple). Néanmoins, la tendance suivante peut être généralisée : les concentrations moyennes événementielles des métaux sont ordonnées comme suit : Pb > Ni > Cd > Hg.

D'autres études concernant la qualité des eaux météoriques se sont intéressées non pas aux concentrations événementielles mais aux concentrations sur une période donnée. C'est notamment le cas de Guo *et al.* (2008) qui ont mesuré les concentrations moyennes mensuelles en Hg total, entre janvier et décembre 2006, sur 5 sites du bassin versant de Wujiang (Chine). Ils ont observé pour chaque site une très forte variabilité d'une part et une tendance saisonnière des flux et concentrations d'autre part. Par exemple, ils ont obtenu pour Hg une concentration moyenne mensuelle et un flux annuel de 36 ng/L et 34.7 µg.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> respectivement. Ils ont conclu que les fortes valeurs de flux surviennent pendant la saison des pluies (mai – octobre) où les précipitations sont importantes, et que les fortes valeurs de concentrations sont observées plutôt en hiver (décembre – février). L'étude de Dutt *et al.* (2009) effectuée dans la ville de Hunter (Australie) a conclu que les concentrations moyennes journalières en mercure total des eaux météoriques variaient entre 0.9 et 16.5 ng/L. Concernant la répartition entre les phases dissoute et particulaire, l'étude de Morselli *et al.* (2003) montre que seul Pb est majoritairement particulaire (à plus 80 %).

Lang *et al.* (2009) ont mesuré à Miami (Etats Unis) la variabilité temporelle des flux de 10 HAP dans les eaux météoriques : phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, chrysène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, perylène, benzo(ghi)peryène et coronène. Ils ont obtenu pour ces HAP un flux total moyen de  $1.3 \pm 2.1$  µg.m<sup>-2</sup>. On remarque que l'écart

type est supérieur à la moyenne, ce qui signifie une très forte variabilité des flux. En utilisant le rapport moyen du benzo(a)pyrène sur le benzo(g,h,i)perylène mesuré à 0.76, ces auteurs ont conclu que la circulation automobile et la combustion du charbon constituaient respectivement les deux principales sources des HAP des eaux météoriques. En effet, d'après Zhong et Li, (1983), une valeur de ce rapport entre 0.33 et 0.44 indiquerait pour les HAP une origine liée à la circulation automobile et une valeur entre 0.9 et 6.6 une origine liée plutôt à la combustion du charbon. D'autre part, ils ont aussi observé que les flux hivernaux de HAP étaient plus élevés que ceux de l'été. La même tendance a été observée par Lee et Lee (2004) (Corée du sud).

L'atrazine, le diuron et la simazine ont été mesurés à des concentrations maximales respectives de 0.03, 0.05 et 0.02 µg/L dans les eaux météoriques (Huston *et al.* 2009).

### 2.5.3 Les rejets urbains de temps de pluie

Le Tableau 2-2 montre pour différentes études quelques valeurs de concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires dans les RUTP.

**Tableau 2-2.** Concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires dans les RUTP

Source (country)	Type of sewer	Land use	Cd (µg/L)	Hg (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)
Ackerman et Schiff, 2003 (USA)	Separate	Industrial	0.69	0.28	1.89	17.4
		Residential	0.32	0.46	3.30	12.9
Thomson <i>et al.</i> 1997 (USA)	Separate	Residential	1.73	0.49	10.42	207.3
Azaf <i>et al.</i> 2004 (Israel)	Separate	Residential	/	/	9	6
Tuccillo, 2006 (USA)	Separate	Residential	/	/	/	14.6
Gasperi <i>et al.</i> 2008 (France)**	Combined	Residential	<1-2.1	<0.01-0.45	<10-19	10-117
Rosenkrantz <i>et al.</i> 2008 (Australia)		Residential	1.70	0.62	30.2	255
	Separate	Business	0.50	0.66	<10	56
		Mixed	0.52	0.65	<10	56
Lee <i>et al.</i> 2007 (USA)	Separate	Industrial	/	/	630	2500
Eckley et Branfireun, 2008 (Canada)	Separate	Residential	/	0.005-0.035	/	/
Lamprea et Ruban, 2008 (France)	Separate	Residential	0.1-1.4	/	2-27	5-53
Kafi-Benyahia <i>et al.</i> 2008 (France)*	Combined	Residential	0.3-26	/	/	10-724
Vijayaraghavan <i>et al.</i> 2009 (Singapore)**		Residential	/	/	/	56-76
Kafi-Benyahia <i>et al.</i> 2008 (France)*	Combined	Residential	1.10-2.41	/	/	82-396
Hatt <i>et al.</i> , 2009 (Australia)	Separate	Residential	/	/	/	6±3

\* percentiles 10% - 90%; / unknown; \*\* minimum - maximum values

On remarque que dans toutes les études les métaux prioritaires sont présents dans les RUTP à des concentrations plus ou moins élevées. Leurs concentrations varient fortement d'une étude à l'autre, d'un site à l'autre et d'un événement à l'autre pour le même site. Ces variabilités semblent être liées à la fois à la variabilité des événements pluvieux (intensité, hauteur, etc.) d'une part et à des occupations des sols et des activités différentes d'autre part (Lau et Stenstrom, 2005). Des plus grandes aux plus petites concentrations, on remarque qu'en général Pb > Ni > Cd > Hg. Quant à la répartition entre phases particulaire et dissoute, seul Pb paraît majoritairement particulaire, comme pour les eaux météoriques. Ni semble partagé entre les deux phases et la phase prédominante de Cd varie suivant les événements pluvieux (Ackerman et Schiff, 2003 ; Lau *et al.* 2009 ; Gromaire, 1998). A titre comparatif, on observe que les concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires des RUTP des bassins agricoles, des eaux de ruissellement de chaussées et des

eaux de lessivage des toitures (Tableau 2-3) sont légèrement supérieures à celles mesurées à l'exutoire des réseaux (Tableau 2-2).

**Tableau 2-3.** Concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires dans les RUTP, les bassins agricoles, les eaux de ruissellement des chaussées et les eaux de lessivage des toitures.

Source (country)	Type of catchment or surface	Cd (µg/L)	Hg (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)
Ackerman et Schiff, 2003 (USA)	Agricultural	4.66	0.12	109	60.48
Lau <i>et al.</i> 2009 (USA)	Highway	1.8	/	20	33
Göbel <i>et al.</i> 2007 (Germany)*	Highway	0.2-13	/	4-70	11-525
	Roof	0.2-1	/	2-7	2-493
Kayhanian <i>et al.</i> 2007 (USA)*	Highway	0.5-70	/	1.1-130	1-2600
Lamprea et Ruban, 2008 (France)**	Roof	0.16-4.3	/	1-16	1-4574
Brett et Birch, 2010 (Australia)**	Roads	/	/	/	9.2-306.2

\* percentiles 10% - 90%; \*\* minimum – maximum values

Les polluants prioritaires organiques dans les RUTP restent à ce jour assez peu étudiés par rapport aux métaux prioritaires. Hawang et Foster (2006) ont effectué une étude de caractérisation des HAP des RUTP déversées dans la rivière d'Anacostia (Washington, US). Ils ont observé que les concentrations moyennes événementielles en HAP étaient comprises entre 1510 et 12500 ng/L et que les fractions moyennes particulières variaient entre 68 et 97 %. Dans l'étude de Menzie *et al.* (2002) effectuée sur un site à occupation mixte des sols (industrielle, commerciale et résidentielle) et équipé d'un réseau unitaire, les médianes des concentrations moyennes événementielles des HAP prioritaires variaient entre 5 et 1380 ng/L. L'étude a aussi montré que le fluoranthène et le benzo(b)fluoranthène représentaient une part importante des HAP totaux. Aryal *et al.* (2005) ont mesuré des concentrations moyennes événementielles en HAP des RUTP entre 1300 et 13100 ng/L. D'après une étude EPA (1999), les concentrations moyennes événementielles en endosulfan varient entre 10 et 200 ng/L, celles du trichlorométhane entre 200 et 1200 ng/L, entre 7 et 100 ng/L pour la dieldrine, entre 9 et 10 ng/L pour l'endrine et entre 2 et 179 ng/L pour le para-para-DDT. Comme pour les métaux prioritaires, on remarque des variabilités spatiales et temporelles assez fortes des concentrations de ces polluants prioritaires organiques. Ces variabilités paraissent liées aux différences d'occupation des sols et d'activités d'une part et à la variabilité des conditions climatiques (température, vents dominants) et hydrologiques (pluviométrie) d'autre part. Des tendances similaires sont également observées par Zgheib (2009).

## 2.6 Conclusion de la revue bibliographique

Peu d'études des flux de polluants prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie sont disponibles à ce jour. Les polluants prioritaires sont présents dans les retombées atmosphériques sèches, dans les eaux météoriques et par conséquent dans les RUTP. Cette présence semble se confirmer quel que soit le type de réseau et les occupations des sols. Les flux varient donc significativement d'une étude à l'autre. De plus, pour le même polluant, les flux varient avec les événements pluvieux.

Pour les métaux, on observe que :

- Hg est plus rarement étudié que Cd, Ni et Pb,
- les flux totaux sont ordonnés comme suit : Pb > Ni > Cd > Hg quelle que soit la source (retombées atmosphériques sèches, eaux météoriques, etc.) et

- seuls Pb et Hg apparaissent majoritairement particulaires, Ni semble partagé entre les deux phases alors que Cd peut être majoritaire dans l'une ou l'autre des deux phases suivant les événements pluvieux.

Quant aux polluants prioritaires organiques, moins étudiés que les métaux, on remarque que les HAP sont les plus largement étudiés et qu'ils sont à plus de 80 % dans la phase particulaire.

De façon générale, l'occupation des sols et les activités anthropiques sur le bassin versant semblent influencer significativement les valeurs des flux de polluants prioritaires. Une tendance saisonnière des flux semble se dégager, surtout pour les retombées atmosphériques sèches et les eaux météoriques. La circulation atmosphérique (vitesse et direction des vents) semble aussi être un des facteurs influents des flux d'origine atmosphérique. Enfin, les méthodes analytiques et les protocoles de collecte d'échantillons diffèrent fortement d'une étude à l'autre, ce qui complique les interprétations comparatives des résultats des différentes études.

### 3 SITES EXPERIMENTAUX

#### 3.1 Introduction

Les campagnes de mesures sont effectuées dans notre étude sur deux sites expérimentaux de l'agglomération lyonnaise à Ecully et de Chassieu (Figure 3-1).

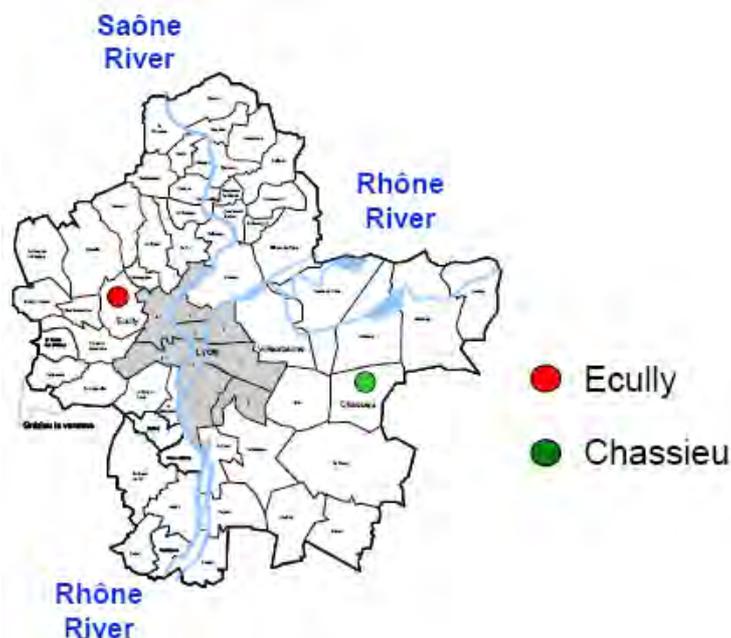


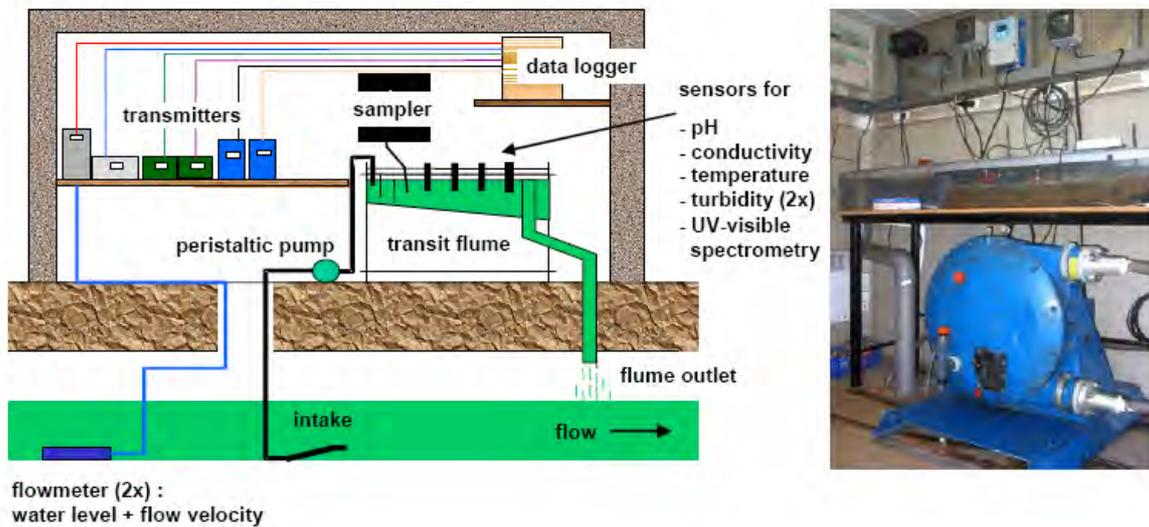
Figure 3-1. Localisation des sites de Chassieu et d'Ecully sur le territoire du Grand Lyon (source OTHU).

En plus de leur différence structurelle (système d'assainissement, occupation des sols, etc.), ces sites ont été choisis car ils bénéficiaient déjà d'une instrumentation nécessaire à la bonne tenue du projet. En effet, Ecully et Chassieu font parti des 5 sites instrumentés par l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU, [www.othu.org](http://www.othu.org)) pour les suivis quantitatifs et qualitatifs des rejets urbains de temps de pluie.

Créé en 1999, OTHU est une fédération de 8 organismes publics (BRGM, Cemagref, Ecole Centrale de Lyon, ENTPE, INSA de Lyon, Université de Lyon I, Université de Lyon II et Université de Lyon III) multidisciplinaires (hydrogéologie, hydrologie, hydraulique, climatologie, chimie, biologie, etc.) et de 5 partenaires institutionnels (Grand Lyon, Agence de l'eau Rhône Méditerranée & Corse, Région Rhône-Alpes et Ministère de l'Ecologie, de la Recherche et de l'Equipement). Cette fédération est portée par le Groupe de Recherche Rhône Alpes sur les Infrastructures de l'Eau (GRAIE, [www.graie.org](http://www.graie.org)) qui assure notamment l'animation et la valorisation des recherches de la fédération.

Une station de mesure est utilisée sur chaque site (Figure 3-2). Dans chaque station, des capteurs mesurent en continu, au pas de temps de 2 minutes, des paramètres quantitatifs (hauteur et vitesse) et qualitatifs (température, pH, conductivité et turbidité) des effluents. Une pompe péristaltique à débit constant de 1 L/s et une vitesse moyenne de succion de 1 m/s, alimente en continu un canal de transfert dans lequel sont placés les capteurs qualitatifs. Les capteurs quantitatifs sont eux installés directement dans les collecteurs. A

Chassieu, le point de prélèvement de la pompe se situe dans la canalisation à environ 10 m en amont de l'exutoire du réseau et à Ecully, il se situe à 3 m en amont d'un déversoir d'orage.



**Figure 3-2.** Schéma de la station de mesure utilisée sur chaque site (à droite) et photo de la pompe péristaltique + canal de transfert (à gauche) (photo JLBK)

Le Tableau 3-1 donne la liste et les modèles des capteurs disponibles dans chaque station pour les mesures en continu.

**Tableau 3-1.** Types et modèles de capteurs installés sur chaque site pour la mesure en continu

Parameters	Sensors
<b>Quantitative sensors</b>	
Flow velocity	Doppler Nivus / Platon OCM Pro / Flo Pro
Water level	
<b>Qualitative sensors</b>	
pH	Yokokawa FU 20 NPT
Temperature	Yokokawa FU 20 NPT
Conductivity	Yokokawa ISC 40
Turbidity	Endress-Hauser Cus 31
TSS and COD	S::CAN UV

Des matériels installés spécialement pour le projet ESPRIT, préleveurs Bülher 4010 et prototype de collecte des retombées atmosphériques sèches et eaux météoriques, sont décrits dans le chapitre consacré aux matériels et méthodes (chapitre 1, paragraphes 4.2.1 et 4.2.2).

### 3.2 Le site de Chassieu

Avec 185 ha de surface total imperméabilisée à environ 72 %, le site de Chassieu se situe à l'Est lyonnais dans une zone à occupation des sols principalement industrielle. Environ 4 % de sa surface totale, soit près de 10 ha, est d'occupation agricole. La surface active du bassin versant a été estimée à 54 ha et sa pente moyenne à 0.4 %. Chassieu est équipé d'un réseau séparatif pluvial dont les exutoires (deux collecteurs de 1.6 m) déversent directement dans

un bassin de rétention étanche relié à un bassin d'infiltration par une canalisation de 60 cm (Figure 3-3 et Figure 3-4).



**Figure 3-3.** Vue aérienne des bassins de rétention et d'infiltration à l'exutoire de Chassieu (source Google Earth<sup>®</sup>).



**Figure 3-4.** Collecteurs d'entrée du bassin de rétention : entrée 1 (à gauche) et entrée 2 (à droite) (Torres, 2008).

Le bassin de rétention a une surface au sol de  $11000 \text{ m}^2$  et une capacité de stockage de  $32000 \text{ m}^3$ . Ces dimensions valent respectivement  $8000 \text{ m}^2$  et  $60000 \text{ m}^3$  pour le bassin d'infiltration. Le bassin de rétention constitue par ailleurs un ouvrage de prétraitement primaire des RUTP par décantation. En effet, le temps de résidence des RUTP est assez long pour qu'une fraction significative des matières en suspension se décante. Ainsi, les RUTP qui arrivent dans le bassin d'infiltration contiennent moins de MES que si le bassin de rétention n'existait pas (Torres, 2008). A 13 m sous le bassin d'infiltration, se trouve une nappe d'exploitation d'eau potable. Avec une pente moyenne de 1 %, le réseau de Chassieu ne contient pratiquement pas de dépôt sédimentaire. En temps sec, il draine les eaux de refroidissement des procédés industrielles lesquelles contiennent *a priori* très peu ou pas de

polluants dangereux. Le point de prélèvement des RUTP se situe à environ 10 m en amont de l'exutoire du réseau.

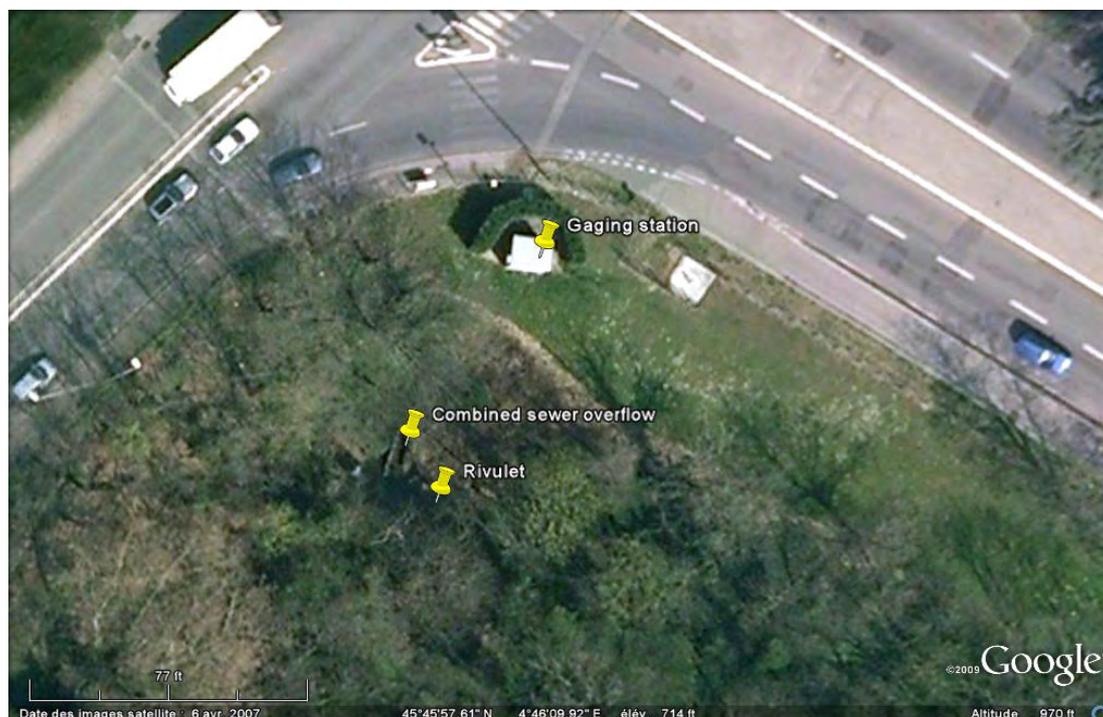
Le Tableau 3-2 récapitule les caractéristiques principales du site de Chassieu.

**Tableau 3-2.** Récapitulatif des principales caractéristiques du bassin versant de Chassieu

Catchment characteristics	Values	Catchment characteristics	Values
Location	Eastern Lyon	Coefficient of imperviousness (%)	75
Total area (ha)	185	Mean slope (%)	0.4
Agricultural area (% of total area)	4.3	Sewer type	Separate
Runoff coefficient	0.4	Lag-time (mn)	32
Active area (% of total area)	54	Sewer mean slope (%)	1

### 3.3 Le site d'Ecully

Ecully se situe à l'ouest de Lyon dans une zone à occupation principalement résidentielle : 7000 EH environ. Ecully est équipé d'un réseau unitaire avec sa surface totale de 245 ha imperméabilisée à 45 %. Environ 5 % de la surface totale d'Ecully est d'occupation agricole. La pente moyenne du bassin versant est estimée à 2 %, son coefficient de ruissellement à 0.15 et sa surface active à environ 60 ha. Du fait de sa pente moyenne de 2.7 %, le réseau d'assainissement d'Ecully ne contient pratiquement pas de dépôt sédimentaire. Le lag-time du bassin vaut environ 15 minutes. Le déversoir d'orage (DO) de forme rectangulaire déverse directement dans un petit ruisseau Le Trouillat (Figure 3-5 et Figure 3-6). Le point de prélèvement des RUTP (mélange eaux de ruissellement et eaux usées domestiques) se situe dans le collecteur à environ 3 m en amont du DO et les capteurs quantitatifs (hauteur et vitesse), à 5 m en amont. Le Tableau 3-3 récapitule les caractéristiques principales du bassin versant d'Ecully.



**Figure 3-5.** Vue aérienne des déversoir d'orage et station de mesure d'Ecully (source Google Earth<sup>®</sup>).



**Figure 3-6.** Photo du déversoir d’orage d’Ecully (photo AD).

**Tableau 3-3.** Récapitulatif des principales caractéristiques du bassin versant d’Ecully

Catchment characteristics	Values	Catchment characteristics	Values
Location	Western Lyon	Coefficient of imperviousness (%)	42
Total area (ha)	245	Mean slope (%)	2
Agricultural area (% of total area)	4.8	Sewer type	Combined
Runoff coefficient	0.15	Lag-time (mn)	15
Active area (% of total area)	60	Sewer mean slope (%)	2.7



## 4 MATERIELS ET METHODES

### 4.1 Mesure des paramètres pluviométriques et des bassins versants

La connaissance des variables pluviométriques et des caractéristiques des bassins versants est nécessaire pour une analyse objective des flux polluants des RUTP. Par exemple, la plupart des variables explicatives utilisées dans les modèles de flux polluants sont des variables pluviométriques (intensité moyenne et hauteur totale de la pluie par exemple) et du bassin versant (surface totale, surface active, surface imperméabilisée, type d'occupation des sols, etc.). Les informations sur les surfaces peuvent être obtenues auprès des services d'urbanisme de la ville où a lieu l'étude. Les autres variables doivent être estimées ou mesurées. Par exemple, la surface active d'un bassin versant est définie comme la surface qui contribue réellement au ruissellement d'un événement donné (Chocat, 1997). Pour des événements non exceptionnels, elle est souvent inférieure, voire très inférieure, à la surface imperméable du bassin versant. En effet, la surface imperméable d'un bassin versant n'est pas nécessairement connectée intégralement au réseau. En revanche, pour des événements exceptionnels (fortes précipitations), la surface active peut être égale et même supérieure à la surface imperméable du bassin. La valeur de la surface active dépend donc de la hauteur totale précipitée. Elle est déterminée à partir des données expérimentales par (4-1).

$$S_a = S \times \frac{V_e}{V_p} \quad (4-1)$$

avec  $S_a$  la surface active (ha),  $S$  la surface totale du bassin versant (ha),  $V_e$  et  $V_p$  respectivement le volume écoulé et le volume précipité de l'événement ( $m^3$ ).

Concernant les caractéristiques pluviométriques, elles sont calculées dans cette étude à l'aide d'un programme développé à cet effet sous Matlab™. Les données brutes fournies par les pluviographes à pesée installés sur les sites expérimentaux constituent les entrées de ce programme. Après traitements (délimitation des événements, recherche de faux signaux, etc.), ce programme renvoie en sortie les hyétogrammes, dates de début et de fin des événements, durées des événements, hauteurs totales précipitées et durées de temps sec antérieures.

### 4.2 Echantillonnage

Quatre types d'échantillons sont collectés dans cette étude : les retombées atmosphériques sèches, les eaux météoriques, les RUTP à l'exutoire des réseaux et les eaux usées de temps sec.

#### 4.2.1 Retombées atmosphériques sèches et eaux météoriques

Dans notre étude, les retombées atmosphériques sèches et les eaux météoriques sont échantillonnées séparément. La collecte d'échantillons est effectuée à l'aide d'un prototype spécialement développé à cet effet. Ce prototype a été développé au début du projet ESPRIT (mars 2007) car nous n'avons pas trouvé d'appareil commercial répondant à nos objectifs qui constituaient à collecter séparément :

- les eaux météoriques à l'échelle événementielle sans contamination par les retombées atmosphériques sèches entre les événements

- les retombées atmosphériques sèches sur une durée suffisante pour atteindre la masse de particules requise pour les analyses, sans contamination par les eaux météoriques, de manière à obtenir un ordre de grandeur des retombées sèches disponibles sur le bassin versant avant un événement pluvieux.

Notre prototype, de ce point de vue, répond à des objectifs différents de ceux fixés pour les préleveurs classiques de particules dans l'atmosphère, par exemple le CIP10 (Arelco ARC, 2004).

Notre prototype a été installé sur les deux sites expérimentaux du projet. La Figure 4-1 montre le prototype installé sur le site de Chassieu.

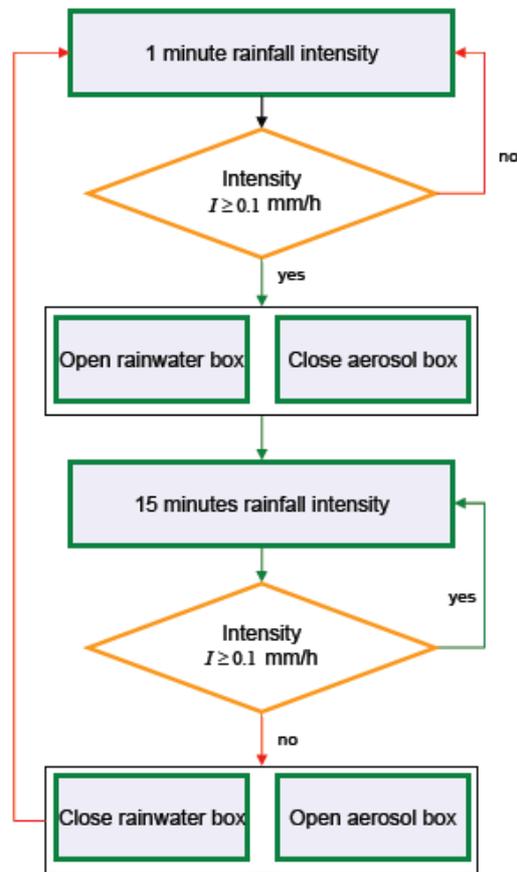


**Figure 4-1.** Prototype échantillonneur des retombées atmosphériques sèches (compartiment ouvert à gauche) et des eaux météoriques (compartiment fermé à droite) installé à Chassieu (photo AD).

Chaque prototype comprend deux bacs en polyéthylène (800× 600× 220 mm) ouverts en alternance. Le premier bac est dédié à la collecte des retombées atmosphériques sèches (ouvert en temps sec) et le second à celle des eaux météoriques (ouvert en temps de pluie). Les surfaces collectrices des bacs ont été recouvertes par 3 couches de Téflon® (sous forme d'aérosol en spray) pour limiter les interactions chimiques (adsorption / désorption) entre l'échantillon et les bacs. Chaque prototype est monté sur un support en aluminium fixé au sol sur des pieds de 1.5 m. La fermeture automatique des bacs est assurée par des volets roulants électriques étanches (un volet par bac). Un inverseur a été intégré au circuit électrique du système pour empêcher l'ouverture conjointe des deux bacs. Un pluviographe à pesée OTT Pluvio 200 complète le système en fournissant l'information pluviométrique nécessaire à la commande automatique du système. Cette commande est assurée par un automate OTT LogoSens DataLogger relié à une centrale d'acquisition de données. Les échantillons collectés sont récupérés par écoulement gravitaire dans un tuyau en Téflon muni d'un robinet. Le modèle général de fonctionnement des prototypes est donné par le diagramme de la Figure 4-2.

Les eaux météoriques sont collectées à l'échelle de l'événement pluvieux. Les retombées atmosphériques sèches sont collectées toutes les 3 semaines. Cette durée de 3 semaines a

été choisie initialement pour permettre l'accumulation d'une masse suffisante de particules pour aux analyses des polluants en phase particulaire. Le contrôle volumétrique a montré qu'au moins 95 % du volume total d'un événement pluvieux tel qu'enregistré par le pluviographe OTT est collecté dans le bac des eaux météoriques, ce qui satisfait notre attente. Le nettoyage et la vérification des bacs sont systématiquement effectués après chaque collecte. La description complète du système est donnée en annexe A.



**Figure 4-2.** Diagramme de fonctionnement du prototype de collecte des retombées atmosphériques sèches et des eaux météoriques.

#### 4.2.2 RUTP et eaux usées de temps sec<sup>1</sup>

Les RUTP sont collectés dans cette étude à l'échelle de l'événement pluvieux et les rejets de temps sec à l'échelle journalière.

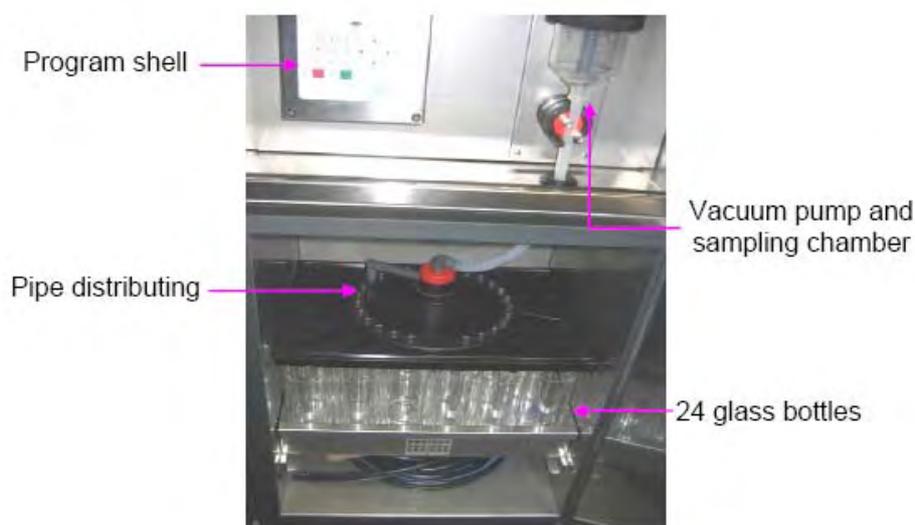
Les échantillons sont collectés à l'aide d'un préleveur Bülher 4010 (Figure 4-3). Ce dernier est réfrigéré à 4°C (température de consigne de conservation des échantillons), équipé de 24 flacons en verre et d'un tuyau d'aspiration en Téflon<sup>®</sup> limitant les éventuelles interactions (adsorption / désorption) entre les échantillons et le préleveur. Le mode de prélèvements utilisé est à pas de temps et à volume constants. Les prélèvements sont conditionnés puis transportés de suite aux laboratoires d'analyses chimiques.

<sup>1</sup> Ce paragraphe a été coécrit avec la deuxième doctorante du projet ESPRIT : Céline Becouze,

Dans le cas des RUTP, le démarrage du préleveur est réalisé manuellement selon les prévisions météorologiques (prévisions à court terme du début et de la durée de la pluie fournies par Météo France). Le pas de temps et le volume des prélèvements sont définis en fonction de la durée de la pluie prédite. A la fin de l'événement pluvieux, l'échantillon moyen événementiel proportionnel au volume écoulé est constitué manuellement, en tenant compte également de la conductivité dans l'identification des limites (début et fin) de l'écoulement de l'événement.

L'observation conjointe d'une diminution de la conductivité et de l'augmentation du débit permet de déterminer le début de l'événement pluvieux, et réciproquement pour en déterminer la fin. Cette considération est basée sur l'hypothèse que les RUTP présentent le plus souvent une conductivité inférieure à celles des eaux usées de temps sec. Par conséquent, le mélange rejets pluvieux + rejets de temps sec aura une conductivité sensiblement plus faible que la conductivité moyenne mesurée pour les eaux usées de temps de sec. Cette baisse sera d'autant plus forte que le volume d'eaux de ruissellement sera plus important par rapport à celui des eaux usées de temps sec.

A partir de l'hydrogramme ainsi délimité, seuls les flacons remplis aux cours de l'écoulement participent à la constitution de l'échantillon moyen événementiel. Un exemple de constitution d'échantillon moyen événementiel est décrit en annexe B.



**Figure 4-3.** Vue intérieure du préleveur automatique Bühlér 4010 (photo AD).

Dans le cas des eaux usées de temps sec, il s'agit de collecter un échantillon moyen journalier. Un flacon est rempli toutes les heures : 10 prélèvements de 90 mL effectués au pas de temps constant de 6 minutes. La contribution de chaque flacon à l'échantillon moyen journalier est prise proportionnelle au volume écoulé pendant l'heure correspondant à son remplissage.

### 4.3 Mesure des MES et DCO

Les matières en suspension (MES) et la demande chimique en oxygène (DCO) sont deux des paramètres qualitatifs les plus utilisés, en première approximation, dans l'évaluation du potentiel polluant des rejets urbains de temps de pluie.

#### 4.3.1 MES

Les matières en suspension constituent l'ensemble des matières non dissoutes contenues dans l'eau et maintenues en suspension sous l'action de la turbulence. Différents produits chimiques, souvent très toxiques, dont les métaux lourds et HAP sont généralement adsorbés en leur surface. Un des effets des MES est la réduction de la quantité de la lumière qui pénètre dans les eaux de surface et de la croissance des végétaux.

Les matières en suspension sont analysées dans cette étude par une méthode normalisée AFNOR T.90-119 (filtration à 0.45 µm). La Figure 4-4 schématise le principe de cette méthode.

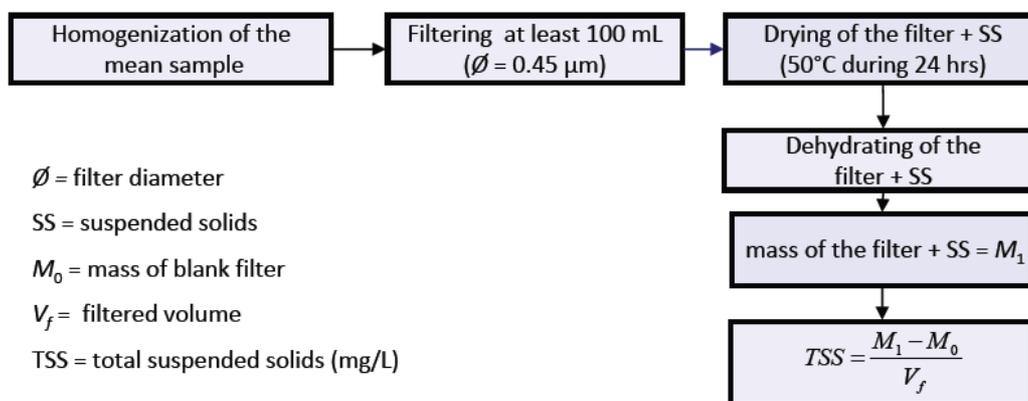


Figure 4-4. Principe de mesure des MES.

A partir d'un échantillon moyen collecté, un sous-échantillon homogénéisé d'au moins 100 mL est filtré sur un filtre de 0.45 µm de porosité. Ce filtre a été préalablement lavé, séché et placé dans une boîte de pétri en plastique. Le filtre est ensuite délicatement remis dans sa boîte de pétri en évitant toute perte de masse. L'ensemble est placé dans une étuve à 50°C durant 24 h. Le filtre ainsi séché est ensuite placé dans un dessiccateur pour éliminer l'humidité résiduelle. La concentration moyenne de l'échantillon en matière en suspension peut alors être calculée facilement à l'aide de l'équation donnée dans la Figure 4-4.

#### 4.3.2 DCO

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène qu'il faut fournir à un échantillon pour oxyder par voie chimique les matières oxydables (organiques et minérales) qu'il contient. Elle peut donc être responsable d'une consommation élevée d'oxygène qui provoque l'eutrophisation du milieu et par conséquent l'asphyxie des organismes aquatiques.

La DCO est analysée dans cette étude par la micro-méthode de Dr. Lange (Figure 4-5). Cette méthode repose sur le même principe que la méthode normalisée AFNOR T.90-101 mais

présente des différences sur les quantités d'échantillon et de réactif à utiliser (moindres pour la micro-méthode) ainsi que la méthode de mesure (mesure photométrique pour la micro-méthode et par titrage pour la méthode normalisée).

Le principe de la micro-méthode consiste à prélever 2 mL de l'échantillon auparavant homogénéisé et à l'ajouter dans un test en cuve également homogénéisé. Ce dernier contient le réactif composé de bichromate de potassium, de sulfates d'argent, d'acide sulfurique et de mercure. Après l'ajout de l'échantillon au réactif dans le test en cuve, l'ensemble est de nouveau homogénéisé, en le retournant énergiquement plusieurs fois de suite, et chauffé ensuite dans un thermostat à 148°C pendant 2 h. Le chlorure est alors masqué avec du sulfate de mercure et la coloration verte du  $\text{Cr}^{3+}$  indique la quantité de DCO dans l'échantillon. A la fin du cycle de chauffage, le test en cuve doit être retourné deux fois avec précaution et laissée refroidir à température ambiante (environ 25°C). Une fois refroidi, il est nettoyé, si nécessaire, à l'aide d'un chiffon avant la mesure de la concentration de l'échantillon en DCO par le photomètre. Ce dernier affiche la valeur de DCO directement en mg/L. Des informations supplémentaires sur cette méthode peuvent être obtenues sur [www.hach-lange.com](http://www.hach-lange.com).

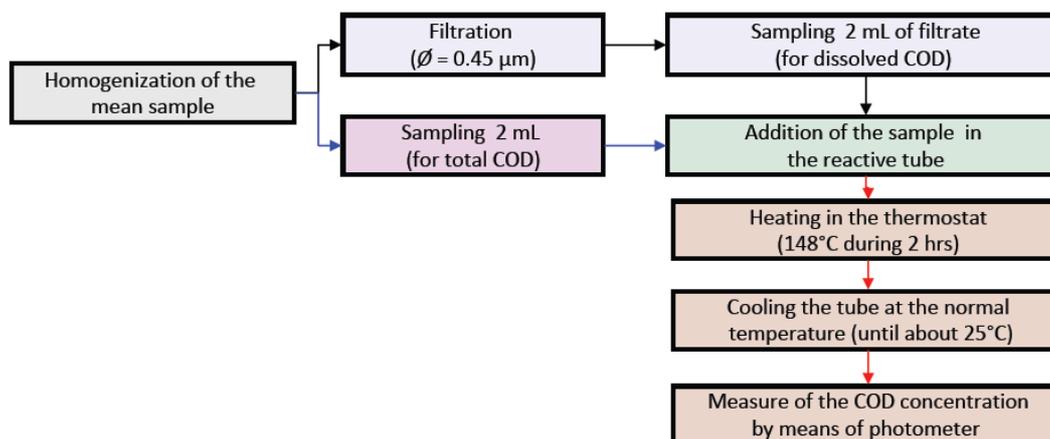


Figure 4-5. Principe de mesure de la DCO.

#### 4.4 Protocole d'analyse des polluants prioritaires

Deux laboratoires partenaires du projet ESPRIT effectuent l'analyse chimique des polluants prioritaires : le Cemagref (Centre national du Machinisme Agricole, du Génie rural, des Eaux et Forêts) de Lyon pour l'analyse des métaux et le SCA – CNRS (Service Central d'Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique) pour l'analyse des polluants organiques. Les échantillons leur sont rapidement apportés après collecte.

Ce paragraphe décrit une synthèse des méthodes utilisées par ces deux laboratoires. Des descriptions plus détaillées sont données dans Becouze (2010).

##### 4.4.1 Analyse des métaux prioritaires (Cemagref)

25 métaux dont ceux prioritaires (Cd, Hg, Ni et Pb) sont analysés systématiquement dans les fractions dissoutes et particulaires des échantillons.

Excepté Hg, ces métaux sont analysés par ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) (Thermo X7 series II) conforme à la norme NF EN ISO 7294-1/2 (ISO, 2004). La Figure 4-6 montre les principales étapes de cette méthode.

Tous les matériels utilisés dans la chaîne analytique (unité de filtration, filtre, etc.) sont préalablement lavés à l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 20 %, puis à l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  à 10 % et rincés avec de l'eau ultra pure (Milli-Q, Millipore).

L'échantillon homogénéisé est filtré sous hotte à flux laminaire sur des filtres PVDF pré-pesés ( $0.45 \mu\text{m}$  de porosité). Le système de filtration utilisé est en polycarbonate. Une fraction du filtra (50 mL environ) est prélevée, puis immédiatement acidifiée avec du  $\text{HNO}_3$  à 0.2 % (Suprapur, Merck) et stockée dans un réfrigérateur à  $4^\circ\text{C}$  à l'abri de la lumière. Ce filtra est ensuite utilisée pour l'analyse des fractions dissoutes. Les filtres, avec les matières en suspension en leur surface, sont délicatement mis dans des boites de pétri en plastique puis séchés dans un four chauffé à  $50^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Ils sont ensuite transférés dans un dessiccateur pour éliminer d'éventuelle humidité résiduaire avant analyse.

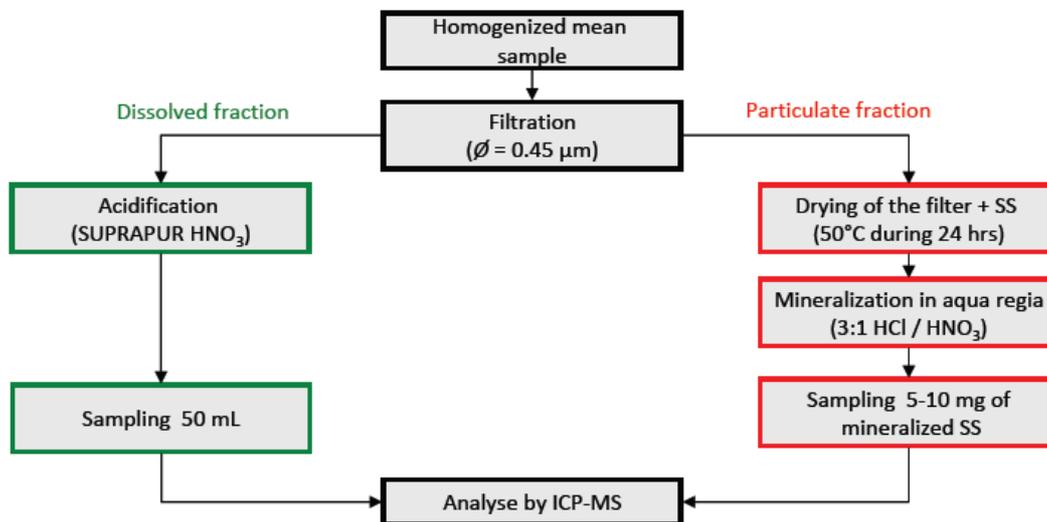


Figure 4-6. Schéma analytique des métaux excepté Hg.

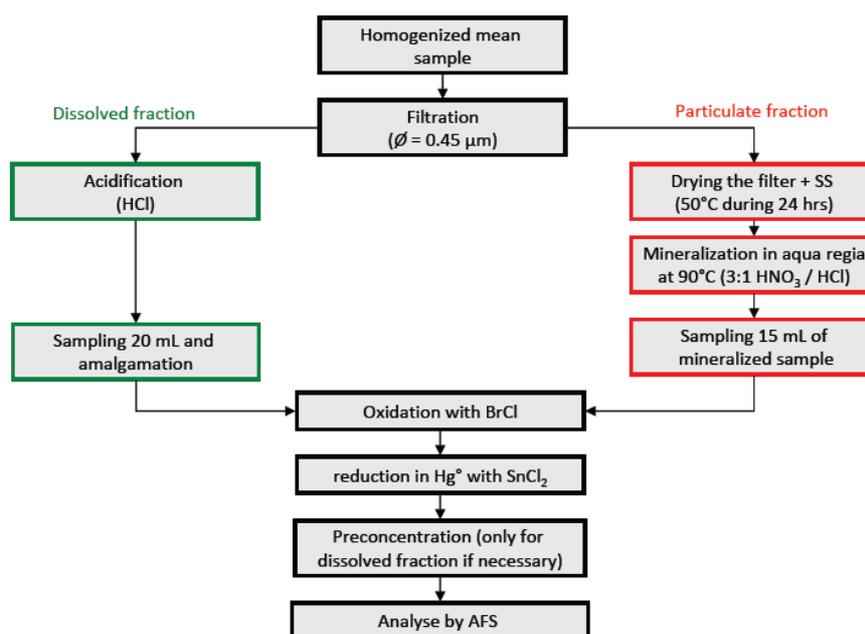
Les normes de qualité environnementale NQE (pour les métaux prioritaires) ainsi que les limites de détection LOD et de quantification LOQ de la méthode sont données dans le Tableau 4-1. Les LOQ sont constantes pour les fractions dissoutes et varient en fonction de la masse pour les fractions particulaires. Dans les calculs de la moyenne des flux ou des concentrations, les valeurs de concentrations mesurées inférieures à LOQ peuvent être remplacées par  $\text{LOQ} / 2$ . Ceci est également valable pour les polluants organiques.

**Tableau 4-1.** NQE (fraction dissoute), LOD, LOQ et incertitudes analytiques des métaux excepté Hg [NB. Les EQS (Environmental Quality Standard) données ici sont tirées de la directive 2008/105/EC et concernent les eaux de surface intérieures].

Metals	Dissolved LOD (µg/L)	EQS (µg/L)		Analytical Uncertainties (%)	Particulate LOQ (µg/L)					Analytical Uncertainties (%)		
		AA	MAC		Mass of TSS used (mg)					SW	RW	DAD
					5	10	20	50	75			
Ag	0.01			26.5	4	2	1	0.4	0.3	17.5	-	-
Al	5			7.5	80.0	40.0	20.0	8.0	5.3	16.5	12	5.5
As	0.05			12	8.0	4.0	2.0	0.8	0.5	20	-	16
B	2			7.5	80.0	40.0	20.0	8.0	5.3	12.5	-	5
Ba	5			4.5	80.0	40.0	20.0	8.0	5.3	24	17	15
Cd*	0.01	≤ 0.08	≤ 0.45	16	0.4	0.2	0.1	0.0	0.0	16.5	18	28
Co	0.1			7	2.0	1.0	0.5	0.2	0.1	18	20.5	13
Cr	0.05			6.5	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	21	21.5	9
Cu	0.05			4.5	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	14.5	23	11
Fe	0.5			8	80.0	40.0	20.0	8.0	5.3	15	15	17.5
Li	0.05			10.3	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	10	21	8.5
Mn	0.1			6.5	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	14.5	14.5	13.5
Mo	0.1			9	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	12.5	7	13
Ni*	0.05	20	/	7.5	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	10	19	8
Pb*	0.05	7.2	/	4	2.0	1.0	0.5	0.2	0.1	10.5	14.5	16
Rb	0.05			6.3	8.0	4.0	2.0	0.8	0.5	8.5	17	12
Sb	0.1			8.8	8.0	4.0	2.0	0.8	0.5	5.5	11.5	-
Se	0.5			27	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	13	-	23
Sn	0.1			10.5	8.0	4.0	2.0	0.8	0.5	15.5	19.5	7.5
Sr	0.5			11	20.0	10.0	5.0	2.0	1.3	9.5	17	15.5
Ti	0.1			13	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	21.5	16	-
U	0.1			10	4.0	2.0	1.0	0.4	0.3	9.5	-	-
V	0.4			28.5	120.0	60.0	30.0	12.0	8.0	22	-	-
Zn	0.5			6.5	80.0	40.0	20.0	8.0	5.3	14.5	-	17

\* priority metal; SW = Stormwater; RW = Rainwater; DAD = Dry atmospheric depositions; LOD = limit of detection; LOQ = limit of quantification; EQS = Environmental Quality Standard [AA = annual average, MAC = maximum allowable concentration]

L'analyse du mercure est réalisée par AFS (*Atomic Fluorescence Spectroscopy*) selon la norme EPA1631E. EPA, (2002) (Figure 4-7).



**Figure 4-7.** Schéma analytique du mercure.

Après filtration, les échantillons sont oxydés au chlorure de brome BrCl. Après l'ajout d'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH, HCl), l'ion Hg<sup>2+</sup> est réduit en Hg<sup>0</sup> sous l'action du chlorure stanneux SnCl<sub>2</sub> avant analyse par AFS. La LOQ de la méthode est de 0.5 ng/L pour la fraction dissoute et de 50 ng/g pour la fraction particulaire. L'incertitude de la méthode évaluée à partir de l'analyse des *répliqua* est comprise entre 5 et 10%.

#### 4.4.2 Analyse des polluants prioritaires organiques (SCA-CNRS)

Une méthode multi-résidus par couplage chromatographie et spectrométrie de masse a été développée et validée pour l'analyse de la fraction dissoute des polluants prioritaires organiques (Barrek *et al.* 2009).

Le diagramme Figure 4-8 montre les principales étapes de cette méthode. Les échantillons bruts sont préalablement filtrés à 0.45 µm sur un filtre en ester de cellulose à l'aide d'un système de filtration en verre préalablement lavé avec un mélange de détergent alcalin et un neutralisant à base d'acide acétique puis rincé à l'acétone. La phase particulaire obtenue est congelée jusqu'au moment de l'analyse. Deux voies analytiques sont ensuite utilisées :

- analyse par GC-MS (*Gas Chromatography – Mass Spectroscopy*) en mode EI SIM (*Electronic Ionization Selected-Ion Monitoring*) positif pour 20 polluants organiques prioritaires les plus volatils et
- analyse par LC-FLD-MS/MS (*Liquid Chromatography Fluorescence Detection Mass Spectroscopy / Mass Spectroscopy*) pour les autres dont 8 détectés par fluorescence (FLD), 5 par ionisation électronique négative (ESI) et 7 par ionisation électronique positive.

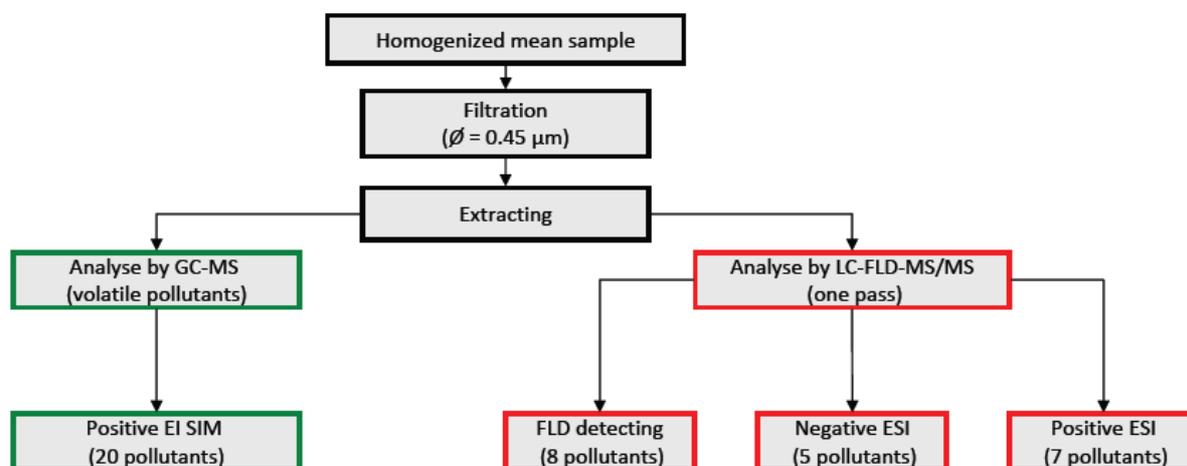


Figure 4-8. Schéma analytique de la fraction dissoute des polluants prioritaires organiques.

Les normes de qualité environnementale NQE ainsi que les limites de détection et de quantification de la méthode sont données dans le Tableau 4-2. Pour GC-MS, les LOD varient de 6 ng/L pour l'hexachlorobutadiène à 41 ng/L pour l'endosulfan. Pour LC-FLD-MS/MS, elles varient de 0.5 à 1 ng/L pour les polluants détectés par fluorescence et de 0.01 à 4 ng/L pour ceux détectés par spectrométrie de masse.

**Tableau 4-2.** NQE (fraction totale) et Statistiques (LOD, LOQ et incertitudes) de la méthode analytique des fractions dissoutes des polluants prioritaires organiques.

Polluants	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Analytical uncertainties (%)	EQS (ng/L)	
				AA	MAC
<b>LC-FLD-MS/MS</b>					
<i>Detecting by mass spectrometry</i>					
Alachlor	1.0	9.0	3.6	300	700
Atrazine	0.1	1.0	3.4	600	2000
Chlorofenvinphos	0.1	0.5	2.1	100	300
Diuron	1.6	6	3.6	200	1800
Isoproturon	0.7	2	2.2	300	1000
Nonylphenol	4.0	30	3.6	300	2000
4-nonylphenol	1.4	6	4.0	/	/
Octylphenol	3.0	10	4.4	100	/
Para-ter-octylphenol	4.0	15	3.6	/	/
Pentochlorophenol	0.2	0.7	9.1	400	1000
Simazine	0.01	0.2	4.1	1000	4000
DEHP	5.0	17	4.9	1300	/
<i>Detecting by fluorescence</i>					
Anthracene	0.5	1	4.9	100	400
Fluoranthene	1.0	2	16.8	100	1000
Benzo(a)pyrene	0.5	3	4.2	50	100
Benzo(b)fluoranthene	0.5	1	4.0	Σ = 30	/
Benzo(k)fluoranthène	0.5	1	4.2		
Benzo(g,h,i)perylene	0.5	1	2.0	Σ = 2	/
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.5	1	5.5		
<b>GC-MS</b>					
Chloropyrifos	25.0	53	4.0	30	100
Endosulfan	41.0	63	4.1	5	10
Hexachlorobenzene	8.0	36	5.8	10	50
Hexachlobutadiene	6.0	27	4.3	100	600
Naphthalene	8.0	30	3.0	2400	/
1,2,4-trichlorobenzene	6.0	25	3.5	400	/
Trifluralin	12.0	45	2.8	30	/
Aldrin	7.0	32	5.1	Σ = 10	/
Dieldrin	6.0	28	3.8		
Endrin	18.0	42	4.4		
Isodrin	23.0	49	3.4		
op-DDT	9.0	30	4.1		/
pp-DDT	3.0	13	5.2	10	/
α-hexachlorocyclohexane	10.0	35	4.3	/	/
β-hexachlorocyclohexane	11.0	35	4.4	/	/
γ-hexachlorocyclohexane	11.0	35	3.9	/	/
δ-hexachlorocyclohexane	12.0	35	3.9	/	/

DEHP = Di-Ethyl-Hexyl-Phtalate; EQS = Environmental Quality Standard [AA = annual average, MAC = maximum allowable concentration]

La méthode multi-résidus pour l'analyse de la fraction dissoute des polluants prioritaires organiques, décrite ci-dessus, a été adaptée et validée pour l'analyse de la fraction particulaire de certains polluants prioritaires organiques (Figure 4-9, voir liste dans Tableau 4-3).

Après filtration de l'échantillon (filtre de 0.45 µm de porosité), 100 mg de particules sont récupérées auxquelles sont ajoutées 100 µL d'eau dopante. L'extraction est effectuée en phase solide à 80°C et 40 bars (un seul cycle) puis 18 mL environ de l'extrait sont utilisés pour l'analyse suivant deux voies : LC-FLD-MS/MS (9 mL) et GC-MS (9 mL).

Dans le premier cas, l'extrait est évaporé dans de l'azote à 40°C. On lui ajoute ensuite 350 µL de H<sub>2</sub>O et 50 µL de IPP (*Isopentenyl PyroPhosphate*) avant analyse par LC-FLD-MS/MS.

Dans le second cas (analyse par GC-MS), 500 µL de l'isooctane / toluène sont ajoutés à l'extrait évaporé à 40°C avant analyse.

Le rendement, LOD, LOQ et les incertitudes analytiques de cette méthode analytique de la fraction particulaire des polluants prioritaires organiques sont donnés dans le Tableau 4-3. Des informations plus détaillées sur la détermination des valeurs sont données dans Becouze (2010). Dans les calculs de flux et de concentration, les valeurs mesurées inférieures à LOQ peuvent être remplacées par  $LOQ / 2$ .

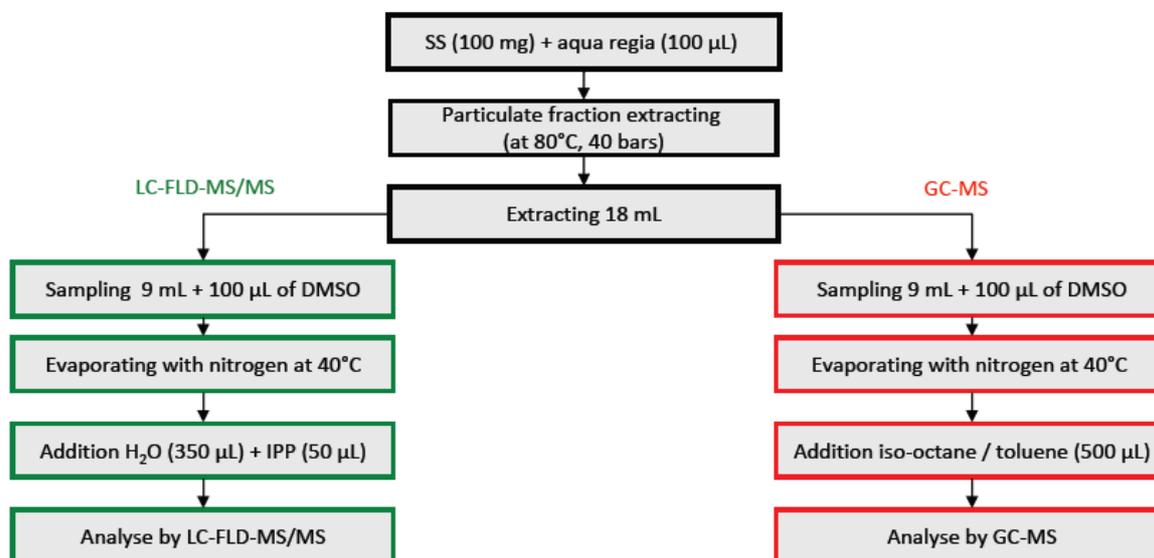


Figure 4-9. Schéma analytique de la fraction particulaire des polluants prioritaires organiques.

Tableau 4-3. Statistiques (LOD, LOQ, taux de récupération et incertitudes) de la méthode analytique des fractions particulaires des polluants prioritaires organiques.

Pollutants	Methods	Efficiency for $n = 3$ (%)	Repeatabilities (%)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	Analytical uncertainties (%)
Atrazine	LC-MS/MS	70	5	0.5	1.6	16
Diuron	LC-MS/MS	72	11	62.5	125	27
Isoproturon	LC-MS/MS	89	16	4	12.5	18
Simazine	LC-MS/MS	77	8	0.3	1.0	4
Alachlor	LC-MS/MS	60	20	20	62.5	8
Chlorofeniphos	LC-MS/MS	67	7	0.4	1.1	3
Octyphenol	LC-MS/MS	53	47	12.5	31.2	43
4-nonylphenol	LC-MS/MS	-	-	12.5	41.7	-
Fluoranthene	FLD	97*	-	21	62.5	3*
Anthracene	FLD	98*	-	42	125	6*
Benzo(b)fluoranthene	FLD	106*	-	83	250	8*
Benzo(k)fluoranthene	FLD	94*	-	83	250	17*
Trifluralin	GC-MS	131	15	6.2	12.5	11
Hexachlorobenzene	GC-MS	80	1	12.5	25	11
c-hexachlorocyclohexane	GC-MS	92	6	15	30	9
Aldrin	GC-MS	91	17	12.5	25	7
Isodrin	GC-MS	94	16	12.5	25	11
Endrin	GC-MS	127	19	15	30	10
Op-DDT	GC-MS	122	15	6.2	12.5	8
pp-DDT	GC-MS	162	7	6.2	12.5	9

\* for one sample with 500 ng/g



## 5 LISTE DES POLLUANTS MESURES

Comme indiqué en 4.3 et 4.4, les polluants mesurés dans notre étude incluent les MES, la DCO et les métaux et les polluants organiques. Les métaux concernés comprennent les métaux prioritaires et 21 autres métaux non prioritaires. Les méthodes analytiques n'ont pas été valides pour la phase particulaire de tous les polluants organiques prioritaires. Au final, 62 polluants ont été mesurés séparément dans les retombées atmosphériques sèches, les eaux météoriques, les rejets de temps sec et les RUTP (Tableau 5-1).

**Tableau 5-1.** Liste des 62 polluants mesurés dans le cadre du projet ESPRIT

Famille	Substances	N° CAS	Famille	Substances	N° CAS
P	Alachlore (ALA)	15972-60-8	AP	Para-ter-octylphénol (POP)	140-66-9
P	Atrazine (ATRA)	1912-24-9	CB	Hexachlorobenzène (HCB)	118-74-1
P	Chlorfenvinphos (CFP)	470-90-6	CB	1,2,4-trichlorobenzène TCL)	120-82-1
P	Chlorpyrifos (CPF)	2921-88-2	COHV	Hexachlorobutadiène (HCBd)	87-68-3
P	Diuron (DIU)	330-54-1	Phtalates	Di(2-éthyl)phthalate (DEHP)	117-81-7
P	Endosulfan A (ENF-1)	959-98-8	M	Aluminium (Al)	
P	Isoproturon (ISO)	34123-59-6	M	Antimoine (Sb)	7440-36-0
P	Simazine (SIM)	122-34-9	M	Argent (Ag)	7440-22-4
P	Trifluraline (TFLA)	1582-09-8	M	Arsenic (As)	7440-38-2
P	Aldrine (ALD)	309-00-2	M	Baryum (Ba)	7440-39-3
P	op DDT	789-02-6	M	Bore (B)	7440-42-8
P	pp DDT	50-29-3	M	Cadmium (Cd)	7440-43-9
P	Dieldrine (DLD)	60-87-1	M	Chrome (Cr)	7440-47-3
P	Endrine (END)	72-20-8	M	Cobalt (Co)	7440-48-4
P	Isodrine (ISD)	465-73-6	M	Cuivre (Cu)	7440-50-8
P	α-Hexachlorocyclohexane (a-HCH)	319-84-6	M	Etain (Sn)	7440-31-5
P	β-Hexachlorocyclohexane (b-HCH)		M	Fer (Fe)	
P	γ-Hexachlorocyclohexane (Lindane) (c-HCH)	608-73-1	M	Lithium (Li)	
P	δ-Hexachlorocyclohexane (d-HCH)		M	Manganèse (Mn)	
CP	Pentachlorophénol (PCP)	87-86-5	M	Mercure (Hg)	7439-97-8
HAP	Anthracène (A)	120-12-7	M	Molybdène (Mo)	7439-98-7
HAP	Fluoranthène (FLUO)	91-20-3	M	Nickel (Ni)	7440-02-0
HAP	Naphtalène (N)	50-32-8	M	Plomb (Pb)	7439-92-1
HAP	Benzo (a) pyrène (BaP)	85-01-8	M	Rubidium (Rb)	
HAP	Benzo (b) fluoranthène (BbF)	56-55-3	M	Sélénium (Se)	7782-49-2
HAP	Benzo (g,h,i) perylène (BPer)	53-70-3	M	Strontium (Sr)	
HAP	Benzo (k) fluoranthène (BkF)	129-00-0	M	Thallium (Tl)	7440-28-0
HAP	Indeno (1,2,3 cd) pyrène (IP)	83-32-9	M	Titane (Ti)	7440-32-6
AP	Nonylphénol (NP)	25154-52-3	M	Uranium (U)	7440-61-1
AP	4-nonylphénol (4-NP)	84852-15-3	M	Vanadium (V)	7440-62-2
AP	Octylphénol (OP)	1806-26-4	M	Zinc (Zn)	7440-66-6

CAS: Chemical Abstract Services

P: Pesticides

CP: Chlorophénols

AP: Alkylphénols

CB: Chlorobenzènes

COHV: Composés organiques Halogénés Volatiles



## Partie II. Polluants des RUTP – résultats et discussion des mesures

Cette partie présente les principaux résultats des campagnes de mesure effectuées à Chassieu et à Ecully. Elle aborde successivement :

- le bilan des campagnes de mesure par type d'échantillon,
- analyse fréquentielle des polluants par type d'échantillon,
- les résultats dans les retombées atmosphériques sèches,
- les résultats dans les eaux météoriques,
- les résultats dans les rejets de temps sec,
- les résultats dans les RUTP à l'aval des bassins versants
- et se termine par une synthèse des résultats obtenus.

A cause du nombre élevé de métaux mesurés (25 au total), seuls 9 d'entre eux sont décrits dans ce mémoire : les 4 métaux prioritaires (Cd, Hg, Ni et Pb) et 5 métaux non prioritaires (Fe, Cu, Zn, Sr et Rb). Le choix de Fe, Cu et Zn se justifie par le fait qu'il s'agit des métaux le plus souvent mesurés et celui de Sr et Rb car ils semblent donner des informations sur l'origine anthropique ou naturel des polluants (voir par exemple Han et Liu, 2006). Plus spécifiquement, il apparaît dans notre étude que Rb est toujours majoritairement particulaire dans les eaux météoriques des deux sites et dans les RUTP à Chassieu uniquement. D'autre part, il est toujours quantifié dans les retombées atmosphériques sèches et semblent très peu se dissoudre dans l'eau Mili-Q utilisée dans la récupération des échantillons. Ainsi, par déduction, on peut penser que Rb aurait une origine principalement atmosphérique.

Notre travail de thèse au sein du projet ESPRIT étant orienté vers les aspects de modélisation des concentrations moyennes et flux à l'échelle événementielle, seuls les principaux résultats expérimentaux correspondants sont présentés dans cette partie. D'autres résultats sont disponibles dans la thèse de Becouze (2010).



## 6 BILAN DES CAMPAGNES DE MESURE

Pour évaluer les sources et les transferts des polluants des rejets urbains de temps de pluie, quatre types d'échantillons ont été collectés: les retombées atmosphériques sèches, les eaux météoriques, les rejets de temps sec et les RUTP. Dans ces échantillons, les polluants sont analysés dans les fractions dissoute et particulaire.

Tous les polluants n'ont pas été mesurés le même nombre de fois pour un même type d'échantillon, pour des raisons différentes : disponibilités des matériels et des personnels, pannes et défaillances diverses, délai de mise au point des protocoles analytiques pour les polluants organiques en phase particulaire, etc.

### 6.1 Retombées atmosphériques sèches

Les échantillons de retombées atmosphériques sèches ont été collectés dans cette étude en moyenne toutes les 3 semaines. Le Tableau 6-1 donne un récapitulatif des campagnes de mesures par type de polluant dans les retombées atmosphériques sèches réalisées à Chassieu et Ecully entre janvier 2008 et juillet 2009. Au total, 17 échantillons ont été collectés sur chacun des deux sites. Le nombre total de mesures varie d'un type de polluant à l'autre, d'une phase (dissoute ou particulaire) à l'autre pour le même polluant et d'un site à l'autre pour les divers raisons indiquées ci-dessus.

**Tableau 6-1.** Nombre d'échantillons de retombées atmosphériques sèches à Chassieu et Ecully collectés et analysés entre janvier 2008 et juillet 2009.

Chassieu					
	TSS	COD	Metals	Mercury Hg	OPP
Dissolved	NC	15	17	6	15
Particulate	17	15	17	9	7
Ecully					
Dissolved	NC	15	17	6	15
Particulate	17	15	17	10	9

*OPP = organic priority pollutants; NC = not concerned*

### 6.2 Eaux météoriques

Les échantillons d'eaux météoriques collectés sont de type échantillon moyen événementiel. Le Tableau 6-2 donne une synthèse des campagnes de mesures à Chassieu et Ecully entre février 2008 et septembre 2009. Au total, 17 et 21 échantillons, respectivement pour Chassieu et pour Ecully, ont été collectés.

**Tableau 6-2.** Nombre d'échantillons d'eaux météoriques à Chassieu et Ecully collectés et analysés entre février 2008 et septembre 2009.

Chassieu					
	TSS	COD	Metals	Mercury Hg	OPP
Dissolved	NC	16	17	6	13
Particulate	17	16	10	1	2
Ecully					
Dissolved	NC	21	22	5	13
Particulate	22	21	16	3	3

*OPP = organic priority pollutants; NC = not concerned*

### 6.3 Rejets de temps sec

Les échantillons de rejets de temps sec (eaux usées) collectés dans cette étude sont de type moyen journalier. Le Tableau 6-3 donne un récapitulatif des campagnes de mesures à Chassieu et d'Ecully. Seulement 1 et 3 échantillons, respectivement pour Chassieu et Ecully, ont été collectés. Le mercure (phases dissoute et particulaire) n'a pas été analysé dans l'échantillon de Chassieu.

**Tableau 6-3.** Nombre d'échantillons de rejets de temps sec à Chassieu (30/09/2008) et Ecully (18/03/2008, 07/04/2008 et 26/02/2009) collectés et analysés.

Chassieu					
	TSS	COD	Metals	Mercury Hg	OPP
Dissolved	NC	1	1	NM	1
Particulate	1	1	1	NM	1
Ecully					
Dissolved	NC	2	3	1	3
Particulate	3	2	3	1	1

*OPP = organic priority pollutants; NC = not concerned; NM = not measured*

### 6.4 Rejets urbains de temps de pluie

Les échantillons de RUTP collectés dans cette étude sont de type moyen événementiel. Le Tableau 6-4 donne un récapitulatif des campagnes de mesures à Chassieu et Ecully entre mars 2008 et septembre 2009. 14 et 13 échantillons, respectivement pour Chassieu et Ecully, ont été collectés.

**Tableau 6-4.** Nombre d'échantillons de RUTP collectés à Chassieu et Ecully et analysés entre mars 2008 et septembre 2009.

Chassieu					
	TSS	COD	Metals	Mercury Hg	OPP
Dissolved	NC	11	14	3	11
Particulate	14	11	14	4	5
Ecully					
Dissolved	NC	11	13	2	13
Particulate	12	11	12	2	7

*OPP = organic priority pollutants; NC = not concerned*

## 7 ANALYSE FREQUENTIELLE DES POLLUANTS

### 7.1 Introduction

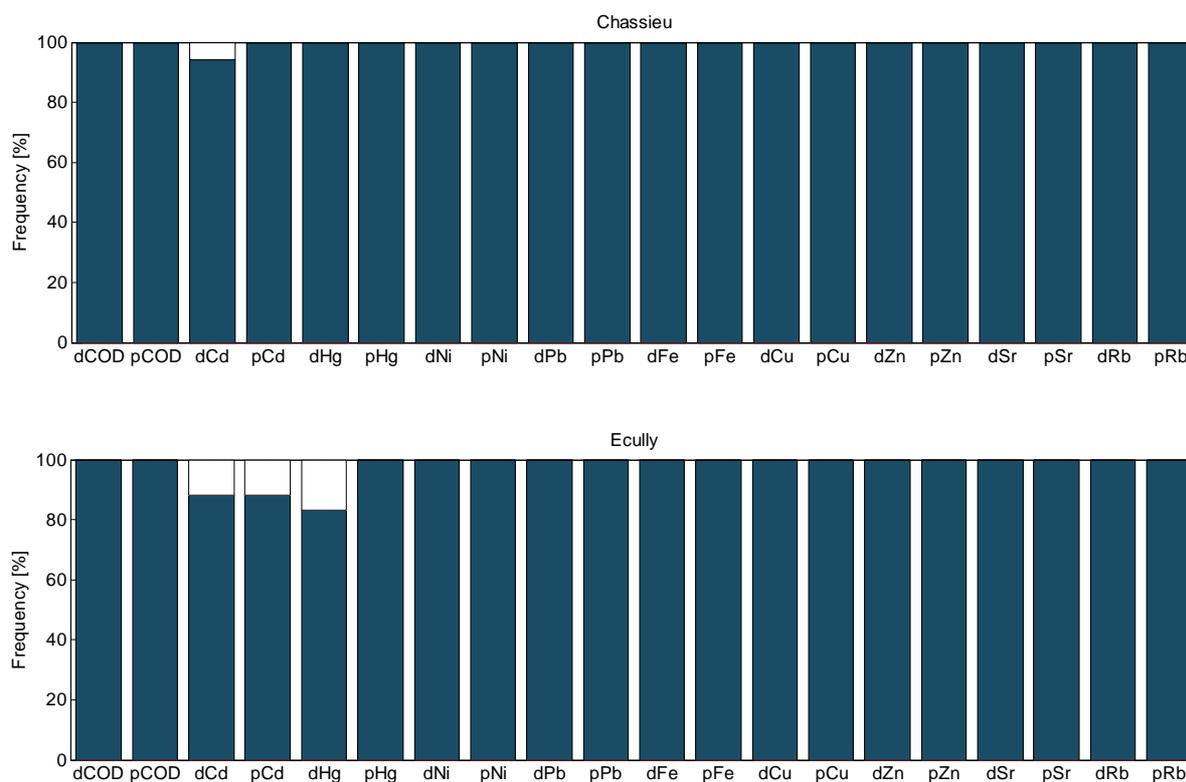
Ce chapitre décrit les fréquences d'occurrence des polluants en phases dissoute et particulaire dans les 4 types d'échantillons. La relation ci-dessous permet de calculer la fréquence d'occurrence  $F_{OC}$  (%) d'un polluant, définie comme le rapport du nombre  $N_{>LOQ}$  de mesures du polluant au dessus de sa limite de quantification analytique (LOQ) sur le nombre  $N_{meas}$  total de mesures. Une occurrence nulle d'un polluant dans un échantillon donné ne signifie pas une absence stricte mais seulement que sa présence dans cet échantillon n'est pas quantifiable par les techniques de mesure utilisées dans cette étude.

$$F_{OC} = \frac{N_{>LOQ}}{N_{meas}} \times 100$$

### 7.2 Retombées atmosphériques sèches

#### 7.2.1 DCO et métaux

La Figure 7-1 montre les fréquences d'occurrence des fractions dissoutes et particulaires de la DCO et des métaux dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).

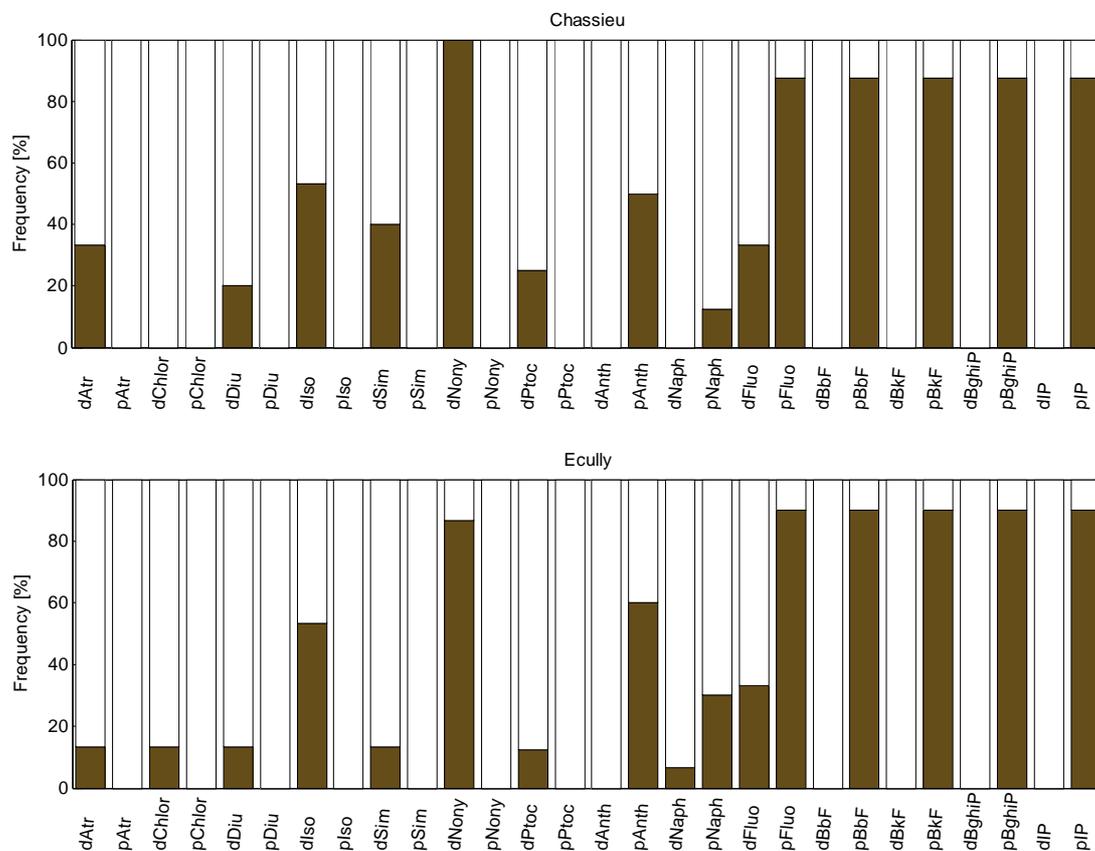


**Figure 7-1.** Fréquence d'occurrence de la DCO et des métaux dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas) : *d* ou *p* devant le nom d'un polluant signifie respectivement phase dissoute ou particulaire.

Les MES, la DCO et les 9 métaux ont été quantifiés dans les retombées atmosphériques sèches des sites de Chassieu et d'Ecully avec une fréquence d'occurrence supérieure à 80 %. Cela signifierait que les particules des retombées atmosphériques sèches sont le vecteur de DCO et de métaux. Ces polluants proviennent à la fois de l'occupation des sols (industries, incinérateurs, etc.), locale ou pas, et de phénomènes naturels (érosion éolienne des sols, etc.). Une fraction plus ou moins importante de ces retombées atmosphériques se retrouve ensuite dans les rejets urbains de temps de pluie après avoir été entraînée par le ruissellement.

### 7.2.2 Polluants prioritaires organiques

La Figure 7-2 montre les fréquences d'occurrence des fractions dissoutes et particulaires des polluants prioritaires organiques (OPP) quantifiés dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).



**Figure 7-2.** Fréquence d'occurrence des polluants prioritaires organiques dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas) : *d* ou *p* devant le nom d'un polluant signifie respectivement phase dissoute ou particulaire.

[Atr = atrazine ; Chlor = chlorfenvinphos ; Diu = diuron ; Iso = isoproturon ; Sim = simazine ; Nony = nonylphénol ; Ptoc = para-ter-octylphénol ; Anth = anthracène ; Naph = naphthalène ; Fluo = fluoranthène ; BbF = benzo(b)fluoranthène ; BkF = benzo(k)fluoranthène ; BbF = benzo(g,h,i)peryène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène]

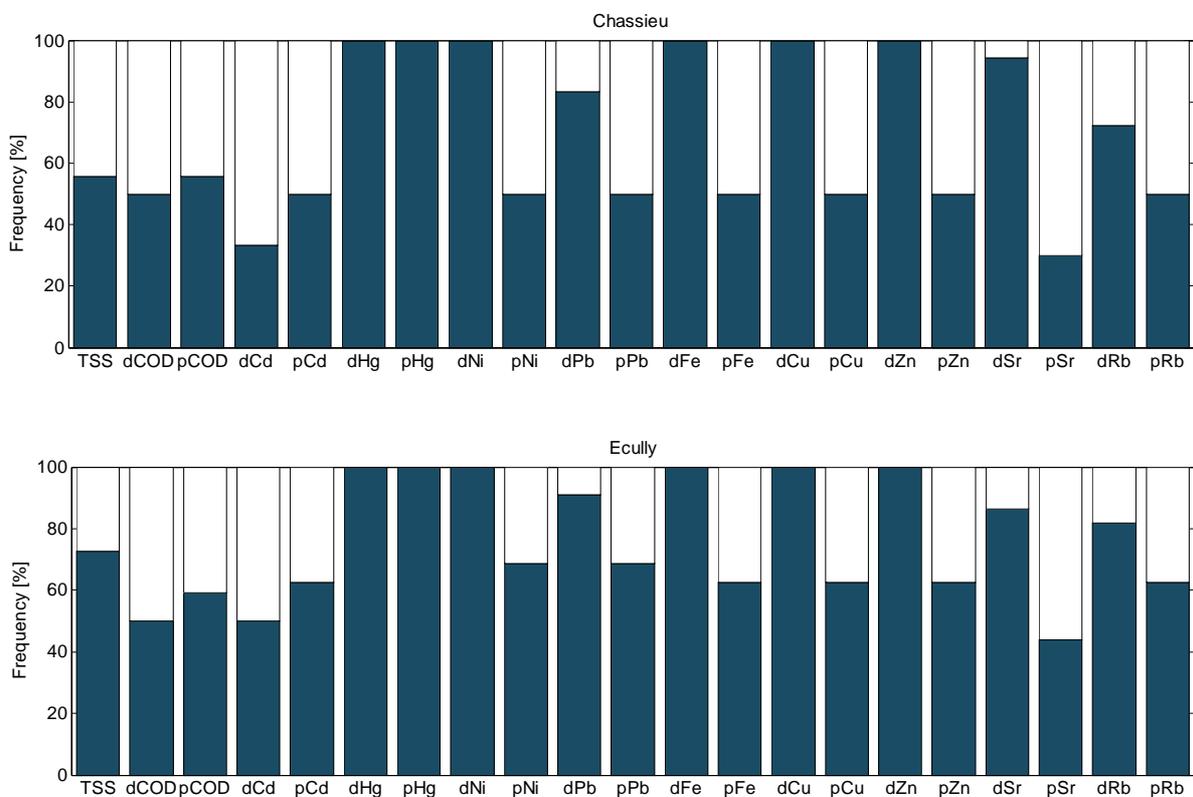
Contrairement à la DCO et aux métaux, la fréquence d'occurrence de certains OPP dans les retombées atmosphériques sèches est nulle. C'est notamment le cas de l'atrazine particulaire (pAtr), du diuron particulaire (pDiu) et du benzo(b)fluoranthène dissous (dBbF) pour les deux sites. Il apparaît également que des polluants prioritaires organiques comme la

simazine (Sim), le nonylphénol (Nony) et le para-ter-octylphénol (Ptoc) entre autres ont des fréquences d’occurrence dans les fractions particulières toujours nulles alors que c’est l’inverse pour les HAP prioritaires (fluoranthène et indéno(1,2,3-cd)pyrène par exemple). Cela indique que les HAP prioritaires des retombées atmosphériques sèches des deux sites ne se dissolvent pas dans l’eau Milli-Q de récupération des échantillons, excepté le fluoranthène (dFluo) dont la fréquence d’occurrence de la fraction dissoute n’est pas nulle.

### 7.3 Eaux météoriques

#### 7.3.1 MES, DCO et métaux

La Figure 7-3 montre les fréquences d’occurrence des MES, de la DCO et des métaux (fractions dissoutes et particulières) dans les eaux météoriques à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).

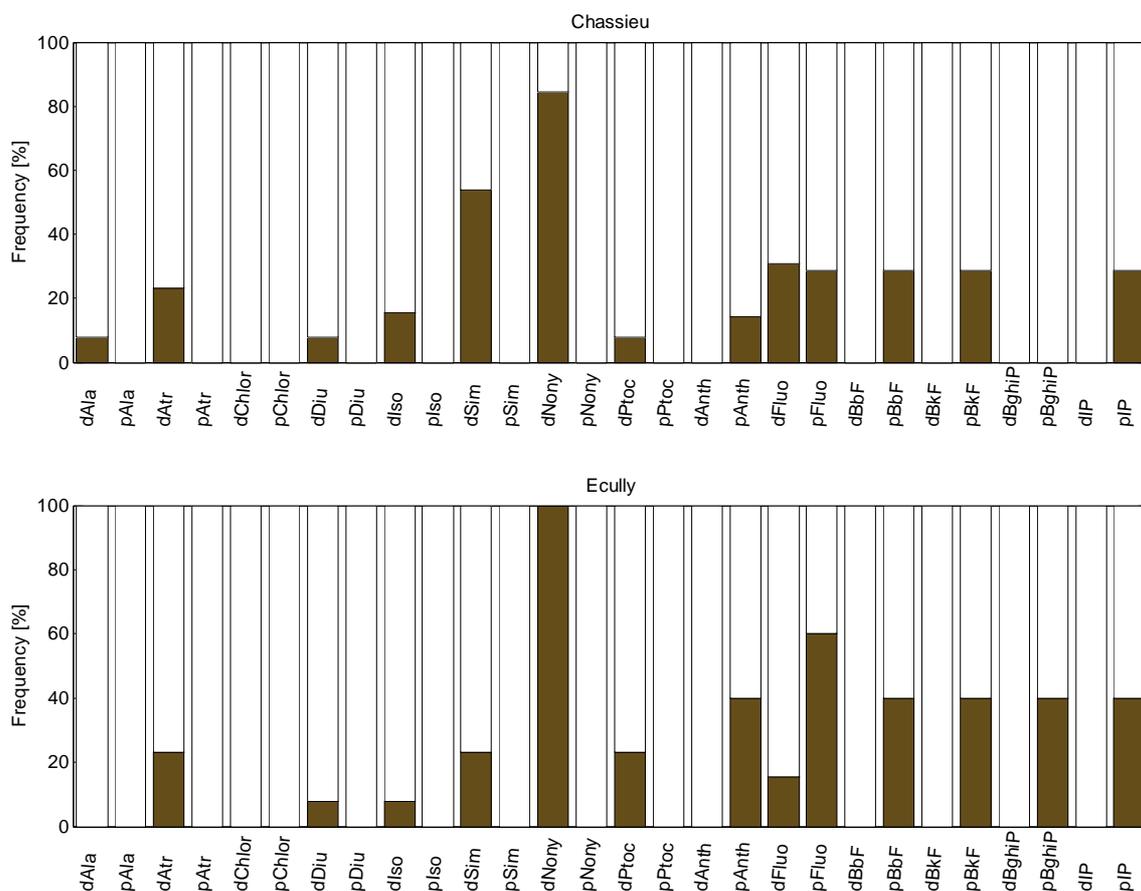


**Figure 7-3.** Fréquence d’occurrence de MES, DCO et métaux des eaux météoriques de Chassieu (en haut) et d’Ecully (en bas) : *d* ou *p* devant le nom d’un polluant signifie respectivement dissous ou particulaire.

Les fréquences d’occurrence de certains polluants sont inférieures à 50 %. C’est le cas du cadmium dissous (dCd) et du strontium particulaire (pSr) pour Chassieu et seulement de pSr pour Ecully. Par ailleurs, aucun de ces polluants n’a une fréquence d’occurrence nulle. Ce qui signifie que la présence de ces polluants dans les eaux météoriques à Chassieu et Ecully, à des niveaux quantifiables, est assez probable quelque soit l’événement pluvieux.

### 7.3.2 Polluants prioritaires organiques

La Figure 7-4 montre les fréquences d’occurrence des polluants prioritaires organiques dissous et particulaires dans les eaux météoriques à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).



**Figure 7-4.** Fréquence d’occurrence des polluants prioritaires organiques dans les eaux météoriques à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas) : *d* ou *p* devant le nom d’un polluant signifie respectivement phase dissoute ou particulaire.

[Ala = alachlore ; Atr = atrazine ; Chlor = chlorfenvinphos ; Diu = diuron ; Iso = isotoproturon ; Sim = simazine ; Nony = nonylphénol ; Ptoc = para-ter-octylphénol ; Anth = anthracène ; Fluo = fluoranthène ; BbF = benzo(b)fluoranthène ; BkF = benzo(k)fluoranthène ; BbF = benzo(g,h,i)pyrène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène]

La plupart des *OPP* dans les eaux météoriques ont une fréquence d’occurrence nulle ou inférieure à 50 %. Seuls la simazine dissoute (dSim) et le nonylphénol dissous (dNony) pour Chassieu (en haut), dNony et le fluoranthène particulaire (pFluo) pour Ecully (en bas) ont des fréquences d’occurrence supérieures à 50 %. D’autre part, le diuron dissous (dDiu), le chlorfenvinphos dissous (dChlor) et le benzo(k)fluoranthène dissous (dBkF) ont chacun une fréquence d’occurrence nulle pour les deux sites. L’alachlore dissous (dAla) a une fréquence d’occurrence non nulle dans les eaux météoriques à Chassieu alors qu’il n’a jamais été quantifié ni dans les eaux météoriques à Ecully ni dans les retombées atmosphériques sèches des deux sites.

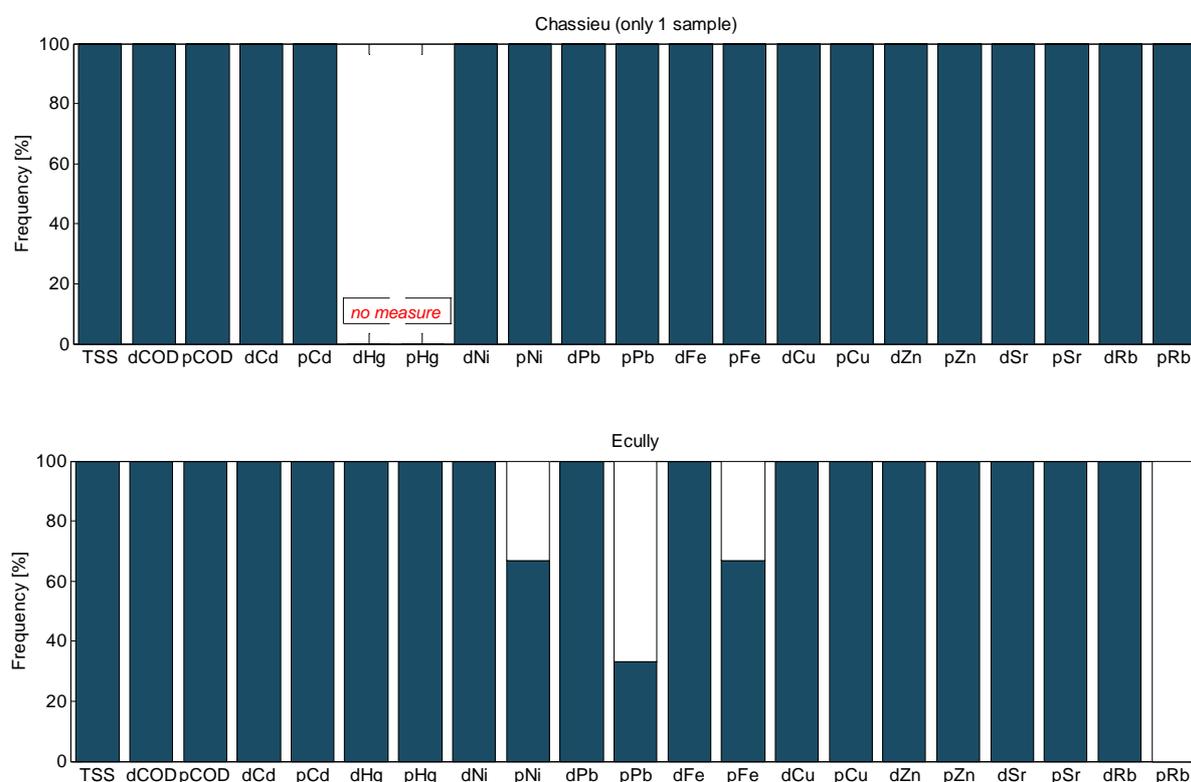
## 7.4 Rejets de temps sec

Du fait du petit nombre d'échantillons analysés, les valeurs des fréquences d'occurrence des polluants dans les rejets de temps sec sont données ici uniquement à titre indicatif.

### 7.4.1 MES, DCO et métaux

La Figure 7-5 montre les fréquences d'occurrence des MES, de la DCO et des métaux dissous et particulaires dans les rejets de temps sec.

Sauf Hg dissous et particulaire (dHg et pHg), tous les autres polluants ont été détectés dans l'échantillon de Chassieu. Il en est de même pour Ecully exceptés les fractions particulaires de Ni (pNi), Pb (pPb), Fe (pFe) et Rb (pRb) dont les fréquences d'occurrences valent respectivement 66.7, 33.3, 66.7 et 0 %.



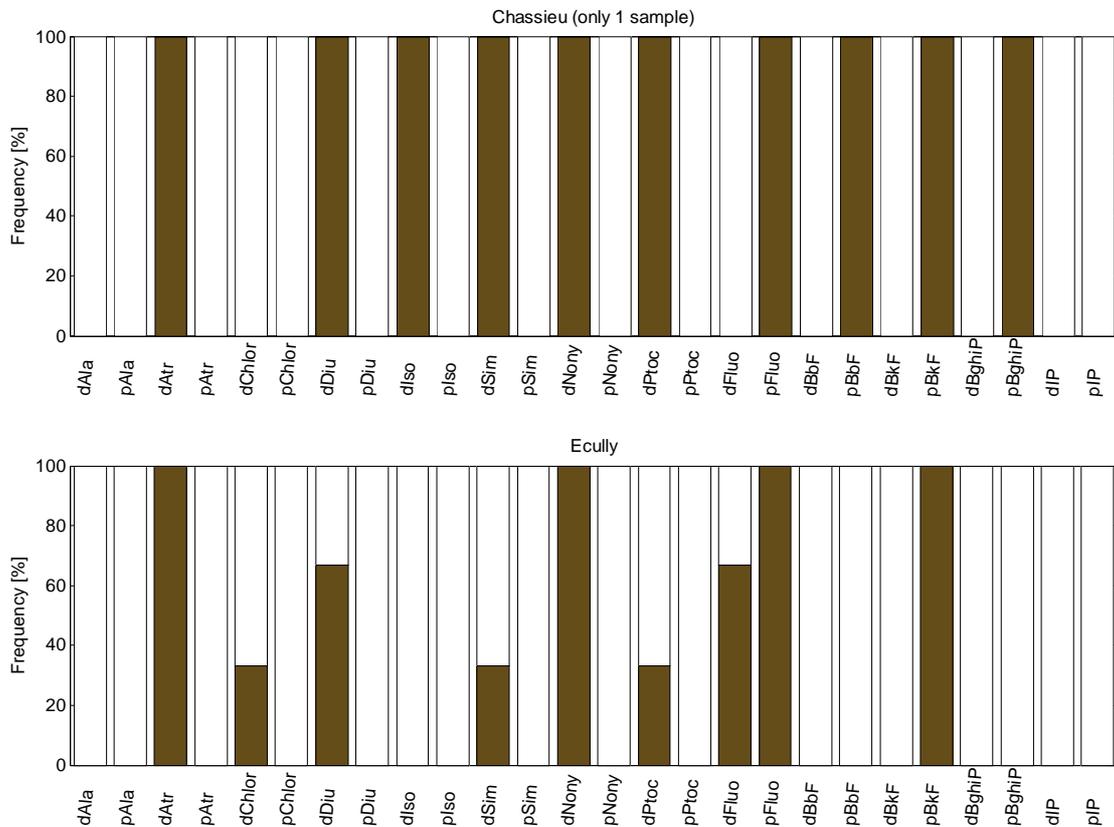
**Figure 7-5.** Fréquence d'occurrence des MES, de la DCO et des métaux dans les rejets de temps sec à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas) : *d* ou *p* devant le nom d'un polluant signifie respectivement phase dissoute ou particulaire.

### 7.4.2 Polluants organiques prioritaires

La Figure 7-6 montre les fréquences d'occurrence des polluants organiques prioritaires dissous et particulaires dans les rejets de temps sec à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).

Les fréquences d'occurrence d'un nombre important de *OPP* dans les rejets de temps sec sont nulles. C'est le cas par exemple de l'alachlore dissous et particulaire (dAla et pAla) et de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène dissous et particulaires (dIP et pIP) pour les deux sites. Les fréquences d'occurrence des HAP dissous à Chassieu sont nulles contrairement à celles des

HAP particuliers. A Ecully, seuls deux HAP prioritaires ont des fréquences d'occurrence non nulles. Il s'agit du fluoranthène dissous et particulaire et du benzo(k)fluoranthène particulaire.



**Figure 7-6.** Fréquence d'occurrence des polluants prioritaires organiques dans les rejets de temps sec à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas) : *d* ou *p* devant le nom d'un polluant signifie respectivement phase dissoute ou particulaire.

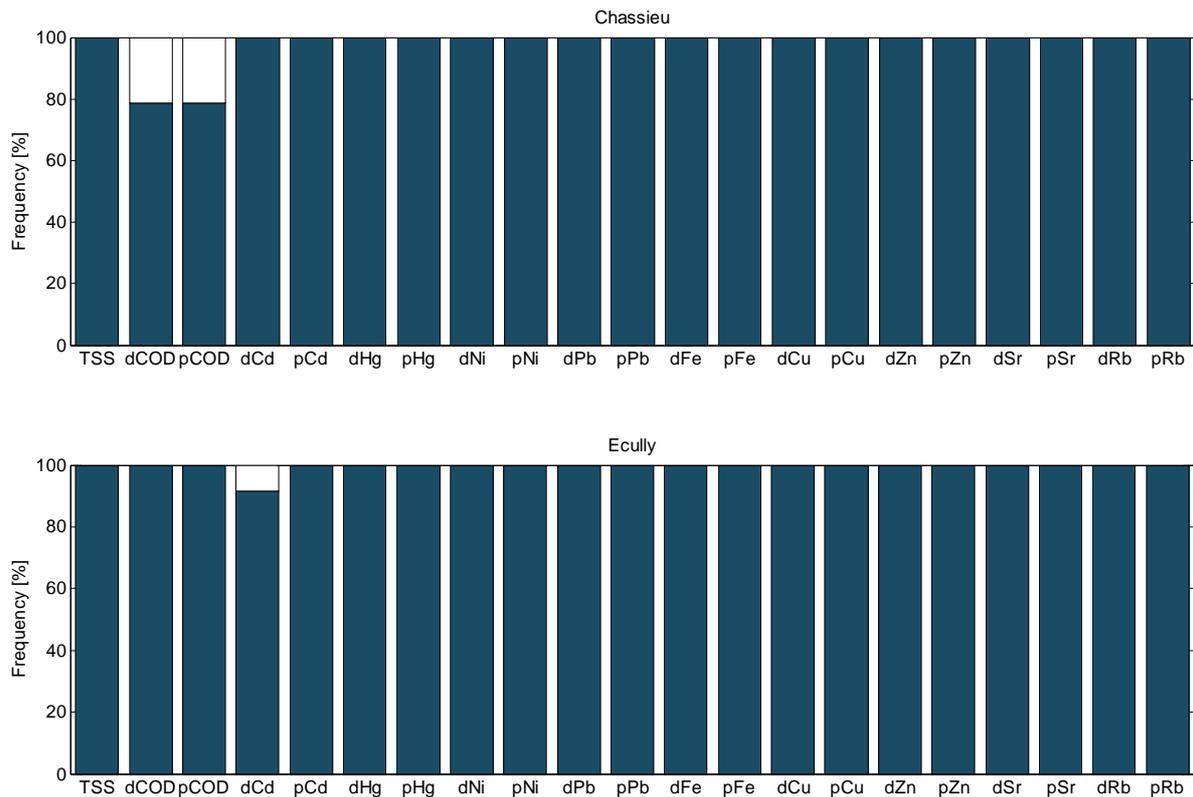
[Ala = alachlore ; Atr = atrazine ; Chlor = chlorfenvinphos ; Diu = diuron ; Iso = isotroturon ; Sim = simazine ; Nony = nonylphénol ; Ptoc = para-ter-octylphénol ; Fluo = fluoranthène ; BbF = benzo(b)fluoranthène ; BkF = benzo(k)fluoranthène ; BbF = benzo(g,h,i)pérylène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène].

## 7.5 Rejets urbains de temps de pluie

### 7.5.1 MES, DCO et métaux

La Figure 7-7 montre les fréquences d'occurrence des MES, de la DCO et des métaux dans les RUTP à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).

Les fréquences d'occurrence sont toutes de 100 %, exceptés la DCO dissoute et particulaire (dCOD et pCOD) à Chassieu et cadmium dissous (dCd) à Ecully qui ont par ailleurs des fréquences d'occurrence supérieures à 80 %. Ces fréquences sont toutes supérieures à celles observées pour les eaux météoriques et supérieures ou égales à celles des retombées atmosphériques sèches (voir ci-dessus). Cela signifie qu'il existe d'autres apports de ces polluants que les retombées atmosphériques sèches et les eaux météoriques.



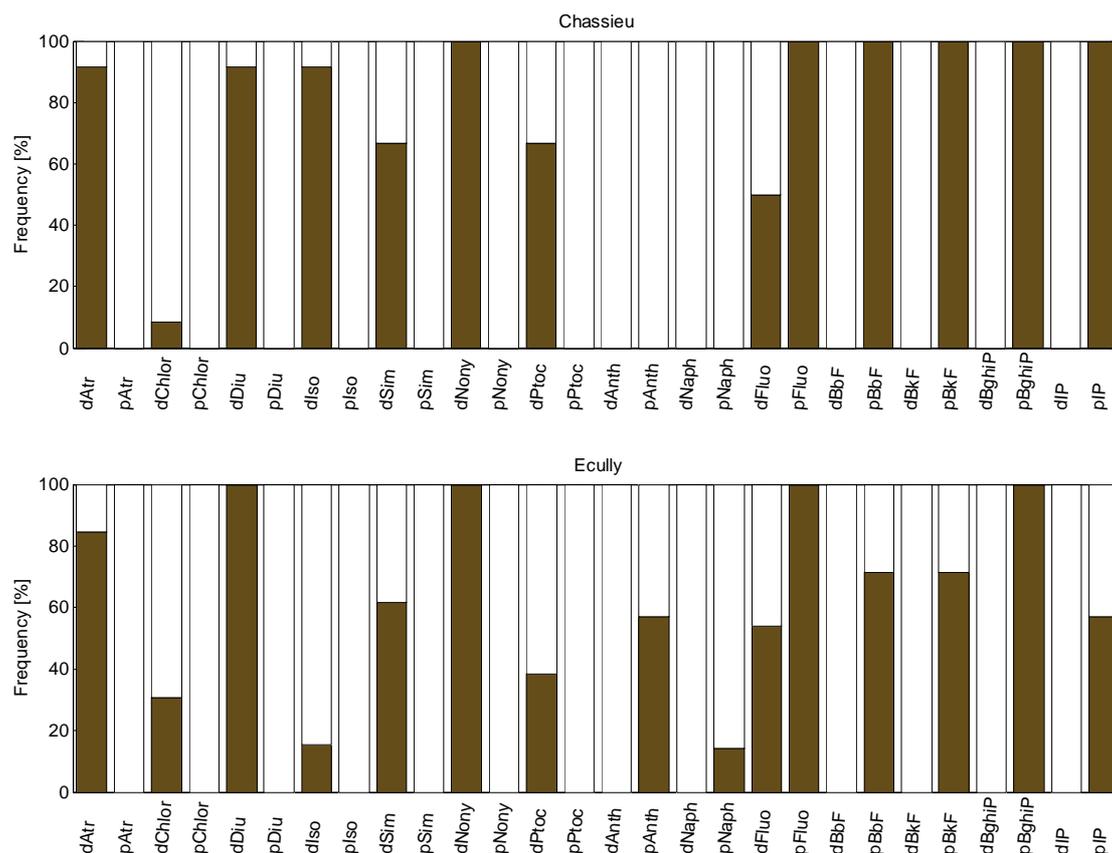
**Figure 7-7.** Fréquence d'occurrence des MES, de la DCO et des métaux dans les RUTP à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas) : *d* ou *p* devant le nom d'un polluant signifie respectivement phase dissoute ou particulaire.

### 7.5.2 Polluants organiques prioritaires

La Figure 7-8 montre les fréquences d'occurrence des polluants organiques prioritaires (OPP) dans les RUTP à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).

Les fréquences d'occurrence des fractions dissoutes et particulaires de l'anthracène (dAnth et pAnth) et de naphthalène (dNaph et pNaph) à Chassieu ainsi que celles des fractions particulaires de l'atrazine (pAtr) et du diuron (pDiu) à Ecully sont nulles. De même que pour les retombées atmosphériques sèches et les eaux météoriques l'atrazine, la simazine et le chlorfenvinphos par exemple semblent se trouver dans les fractions dissoutes tandis que les HAP se trouvent presque exclusivement dans les fractions particulaires.

Par ailleurs, les fréquences d'occurrence des polluants organiques prioritaires dans les RUTP de Chassieu et d'Ecully sont plus élevées que leurs fréquences d'occurrence dans les retombées atmosphériques sèches et les eaux météoriques. Ce qui indique l'existence d'autres sources de ces polluants, les dépôts de temps sec non atmosphériques issus des activités anthropiques et / ou les eaux usées (principalement pour Ecully équipé d'un réseau unitaire) entre autres.



**Figure 7-8.** Fréquence d'occurrence des polluants prioritaires organiques dans les RUTP à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas) : *d* ou *p* devant le nom d'un polluant signifie respectivement phase dissoute ou particulaire.

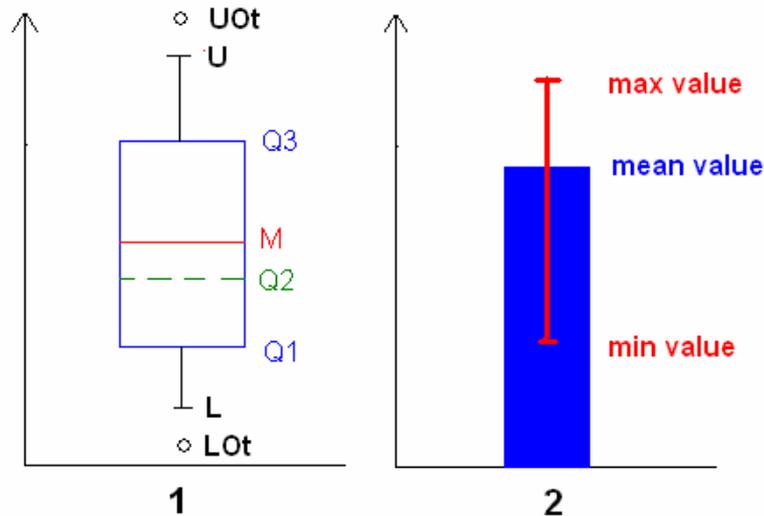
[Atr = atrazine ; Chlor = chlorfenvinphos ; Diu = diuron ; Iso = isoproturon ; Sim = simazine ; Nony = nonylphénol ; Ptoc = para-ter-octylphénol ; Anth = anthracène ; Naph = naphtalène ; Fluo = fluoranthène ; BbF = benzo(b)fluoranthène ; BkF = benzo(k)fluoranthène ; BbF = benzo(g,h,i)pérylène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène]

## 7.6 Conclusion

Les fréquences d'occurrence de ces polluants varient selon les polluants, les sites et les sources contributives (retombées atmosphériques sèches, eaux météoriques, rejets de temps sec et RUTP). D'une manière générale, les fréquences d'occurrence des MES, de la DCO et des métaux dissous et particulaires sont toujours proches de 100 %. Au contraire, les fréquences d'occurrence des polluants organiques prioritaires dissous et particulaires sont souvent assez faibles ou nulles sauf pour les HAP. Les fréquences d'occurrence de ces derniers sont observées quasi exclusivement dans les fractions particulaires. Cela est conforme aux propriétés physico-chimiques des HAP. Les fréquences d'occurrence des fractions particulaires de certains polluants organiques comme l'atrazine, la simazine et le diuron par exemple sont pratiquement toujours nulles.

## 8 LEXIQUE GRAPHIQUE POUR L'ANALYSE DES FLUX POLLUANTS

La Figure 8-1 montre les deux principaux types de graphiques utilisés dans cette partie pour la représentation des résultats de mesures (concentrations et flux).



**Figure 8-1.** Principaux graphiques utilisés dans cette partie [Q1, Q2 et Q3 représentent respectivement les premier quartile (25 %), la moyenne et le troisième quartile des valeurs de la variable étudiée ; L et U les valeurs au delà desquelles toute autre valeur est considérée comme outlier (LOt et / ou UOt)].

Le graphique 1 correspond à une boîte à moustaches (*boxplot*). Elle permet de figurer d'une manière simple le profil essentiel d'une variable quantitative. Le boxplot utilisé ici comprend 6 caractéristiques numériques : la moyenne M, la médiane Q2, les quartiles Q1 et Q3, ainsi que les deux extrémités L (4-1) et U (8-2) de la moustache.

$$L = \min(x_i)_{i: x_i \leq (Q_1 - 1.5 \times (Q_3 - Q_1))} \quad (8-1)$$

$$U = \max(x_i)_{i: x_i \leq (Q_3 + 1.5 \times (Q_3 - Q_1))} \quad (8-2)$$

avec  $x_i$  la variable étudiée,  $Q_1$  la valeur correspondant au quart inférieur (25 %) des observations de la variable et  $Q_3$  celle correspondant au quart supérieur (75 %).

Toute valeur de la variable inférieure à L (LOt) ou supérieure à U (UOt) est considérée comme un *outlier* (petit cercle). Ce dernier est défini comme une observation de faible fréquence et de valeur fortement supérieure ou inférieure aux autres observations de la même variable.

Le graphique 2 représente la valeur moyenne d'une variable (barre verticale large) et l'intervalle des valeurs observées (segment entre la valeur minimum et la valeur maximum).



## 9 RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES SÈCHES

### 9.1 Calcul des flux polluants dans les retombées sèches

Le flux d'un polluant dans les retombées atmosphériques sèches, en unité de masse par unité de surface et par unité de temps, est calculé dans cette étude par l'équation suivante (9-1)

$$F_{DAD} = \frac{M_{DAD}}{A_b \times DSD} \quad (9-1)$$

avec  $F_{DAD}$  (*dry atmospheric deposition flux*) le flux moyen du polluant (g/ha/jour),  $M_{DAD}$  (*dry atmospheric deposition mass*) la masse du polluant (g),  $A_b$  (*collecting box area*) la surface du bac de collecte des retombées sèches (ha) et  $DSD$  (*dry atmospheric deposition Sampling Duration*) la durée de collecte de l'échantillon (jours).

$M_{DAD}$  (9-2) dans (9-1) est obtenue en multipliant la concentration du polluant  $C_{DAD}$  (g) dans les retombées atmosphériques sèches par le volume d'eau Milli-Q  $V_{MW}$  (L) utilisée dans la collecte de l'échantillon accumulé dans le bac des retombées sèches pendant la durée  $DSD$ .

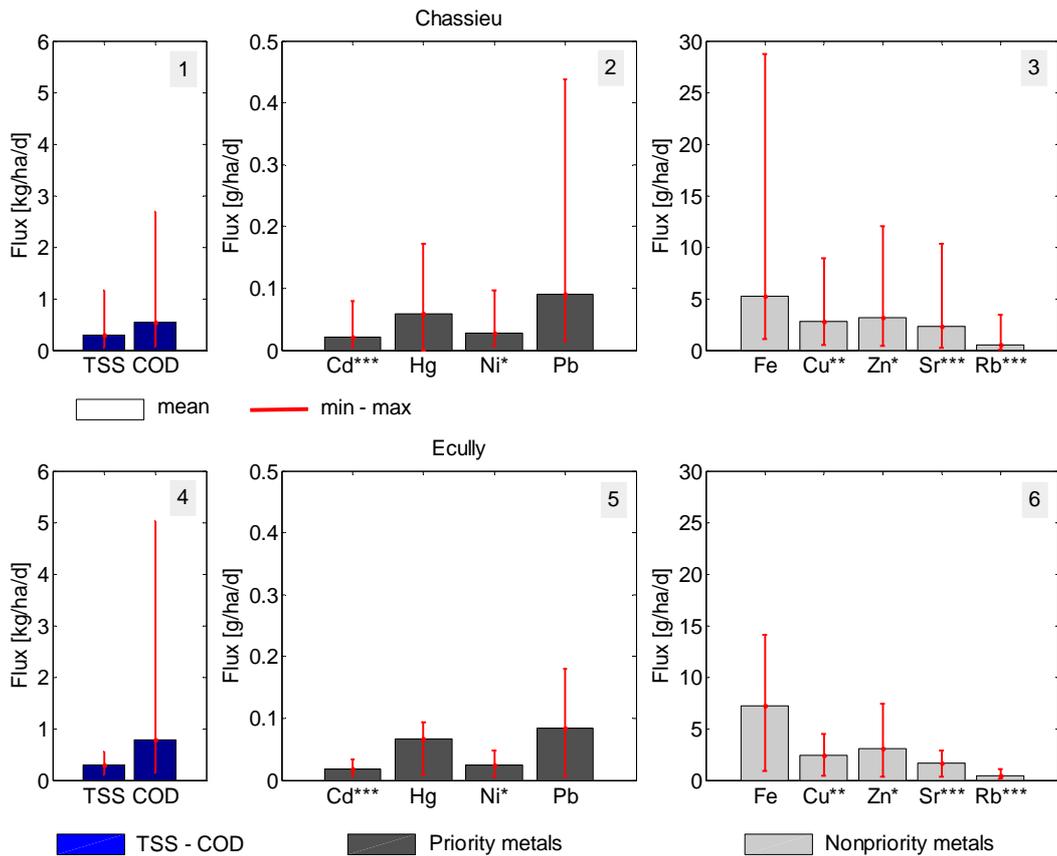
$$M_{DAD} = C_{DAD} \times V_{MW} \quad (9-2)$$

### 9.2 Flux de MES, DCO et métaux

La Figure 9-1 montre les flux de MES, de DCO et de 9 métaux dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (graphiques 1, 2 et 3) et Ecully (graphiques 4, 5 et 6). Les flux de MES et DCO sont donnés en kg/ha/jour, ceux des métaux en g/ha/jour excepté Hg pour lequel ils sont en mg/ha/jour.

Pour un polluant donné et quel que soit le site, les flux polluants des retombées atmosphériques sèches varient fortement suivant les échantillons. Pour Pb par exemple, ils varient de 0.075 à 0.457 g/ha/jour à Chassieu (graphique 2) et de 0.078 à 0.196 g/ha/jour à Ecully (graphique 5). Les flux moyens des métaux prioritaires des retombées atmosphériques sèches des deux sites diffèrent assez peu les uns des autres. Les flux de Hg et de Pb par exemple valent respectivement 0.059 mg/ha/jour et 0.090 g/ha/jour à Chassieu (graphique 2) contre 0.066 mg/ha/jour et 0.083 g/ha/jour à Ecully (graphique 5). Il en est de même pour les flux de MES, DCO (graphiques 1 et 4) et des métaux non prioritaires (graphiques 3 et 6). Cette tendance signifierait que malgré la différence d'occupation des sols et une distance orthodromique de 15.2 km séparant ces deux sites, les flux de MES, de DCO et des métaux dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu et Ecully demeurent assez comparables.

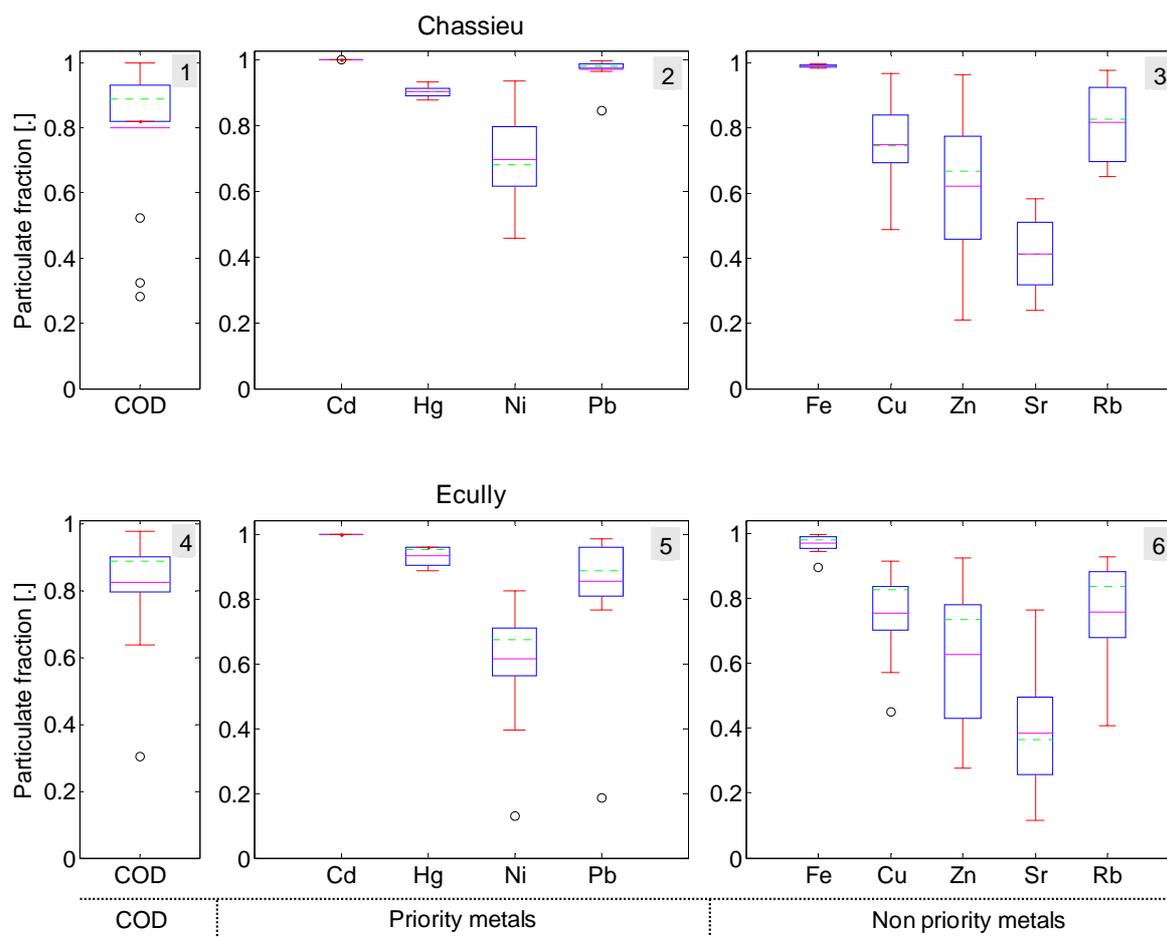
Par ailleurs, les flux de DCO de chaque site sont plus élevés que ceux de MES (graphiques 1 et 4 respectivement pour Chassieu et Ecully). Les graphiques 2 (pour Chassieu) et 5 (pour Ecully) montrent l'ordre suivant des flux de métaux prioritaires : Pb > Ni > Cd > Hg.



**Figure 9-1.** Flux polluants (MES, DCO et 9 métaux) dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (1, 2 et 3) et à Ecully (4, 5 et 6). [Hg (mg/ha/jour) ; \* = flux × 2; \*\* = flux × 10; \*\*\* = flux × 50].

Comme indiqué au paragraphe 4.2.1, un certain volume d'eau Milli-Q (pH = 6.7) est ajouté aux retombées atmosphériques sèches pour faciliter leur collecte. Les filtrats des échantillons ont été analysés pour quantifier les éventuelles dissolutions des polluants. Les résultats montrent qu'avec un temps de contact de 4 heures environ, une fraction plus ou moins importante des polluants se dissout dans l'eau Milli-Q. La Figure 9-2 montre les fractions particulaires de la DCO et des 9 métaux dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (graphiques 1, 2 et 3) et Ecully (graphiques 4, 5 et 6).

Les polluants des deux sites semblent se dissoudre dans des proportions similaires. Par exemple, les fractions dissoutes de Hg sont comprises entre 0.87 et 0.93 à Chassieu (graphique 2) et entre 0.88 et 0.96 à Ecully (graphique 5). Ce passage en phase dissoute au contact de l'eau Milli-Q semble concerner particulièrement Ni, Sr et Zn pour lesquels les fractions particulaires sont parfois inférieures à 0.5. En revanche, DCO, Cd, Hg, Pb, Cu et Rb sont moins concernés puisque leurs fractions particulaires sont en général supérieures à 0.8. Des observations similaires ont été faites par Morselli *et al.* (2003). Il est donc important dans l'analyse des retombées sèches, de mesurer les éventuelles fractions dissoutes dans l'eau de collecte pour établir des bilans de masse corrects.



**Figure 9-2.** Fractions particulaires (non dissoutes dans l'eau Milli-Q) de la DCO et de 9 métaux dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (1, 2 et 3) et Ecully (4, 5 et 6).

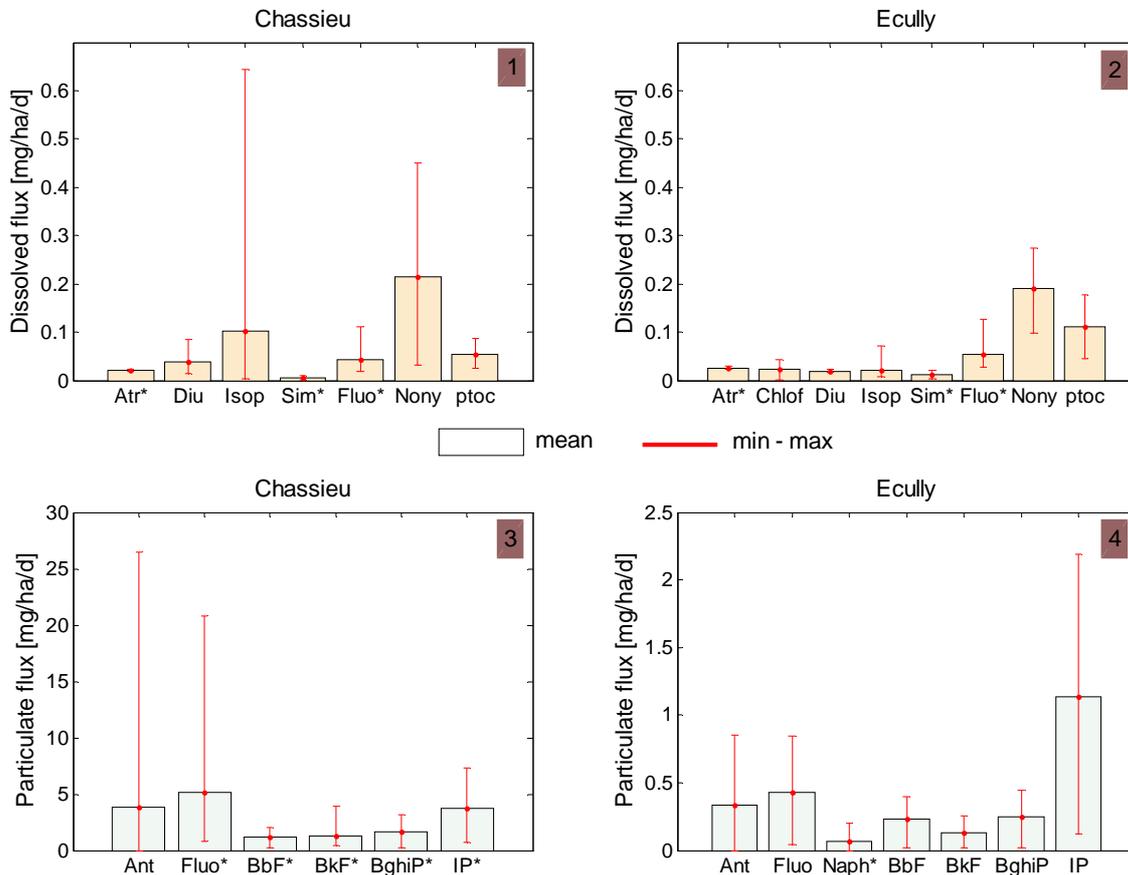
### 9.3 Flux de polluants organiques prioritaires

La Figure 9-3 montre les flux des polluants prioritaires organiques quantifiés dans les retombées atmosphériques sèches.

Seuls les HAP ont été quantifiés dans les fractions particulaires au dessus de leur limite de quantification analytique (LOQ) (graphiques 3 et 4 respectivement pour Chassieu et Ecully). Cela est conforme aux propriétés physico-chimiques hydrophobes des HAP (Ballesteros-Gómez *et al.* 2008 ; Hwang et Foster, 2006 ; Chebbo, 1992 ; Gabet, 2004). D'autre part, l'atrazine (Atr), la simazine (Sim) et le diuron (Diu), quantifiés dans les fractions dissoutes au dessus de leurs LOQ (graphiques 1 et 2), ne l'ont jamais été dans les fractions particulaires (graphiques 3 et 4). En effet, les faibles coefficients de partage ( $K_{ow} < 3$ ) de ces polluants indiquent qu'ils ont plutôt tendance à se dissoudre dans l'eau (Matamoros *et al.* 2007 ; Diacomazzi et Cochet, 2004 ; Pitt *et al.* 1999).

Quelle que soit la fraction (dissoute ou particulaire), le polluant et le site, les flux de polluants prioritaires organiques dans les retombées atmosphériques sèches varient très fortement selon les échantillons. Pour l'isoproturon (Isop) par exemple, ils varient de 0.01 à 0.63 mg/ha/jour à Chassieu (graphique 1) et de 0.01 à 0.07 mg/ha/jour à Ecully (graphique

2). Cette variabilité indique une différence dans les apports liée probablement aux conditions atmosphériques (vitesses et directions des vents dominants notamment). Le flux moyen du chlorfenvinphos (Chlof) dissous, produit phytosanitaire interdit en France et dans la communauté européenne depuis le 31 décembre 2007 (INERIS, 2007), a été estimé à 0.02 mg/ha/jour à Ecully (graphique 2) alors qu'il n'a jamais été quantifié à Chassieu (graphique 1).



**Figure 9-3.** Flux de polluants organiques prioritaires dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu (1 et 3) et Ecully (2 et 4) [\* = flux  $\times$  10 ; Atr = atrazine ; Ant = anthracène ; Fluo = fluoranthène ; Naph = naphthalène ; BbF = benzo(b)fluoranthène ; BkF = benzo(k)fluoranthène ; Chlof = chlorfenvinphos ; BghiP = benzo(g,h,i)perylène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène].

Les flux moyens en phase dissoute des deux sites sont assez comparables. En revanche, les flux en phase particulaire sont significativement plus élevés à Chassieu (graphique 3) qu'à Ecully (graphique 4). Les flux d'indéno(1,2,3-cd)pyrène particulaire (IP) par exemple varient de 0.7 à 7.31 mg/ha/jour à Chassieu contre 0.12 à 2.19 mg/ha/jour à Ecully. Il y aurait donc une différence d'apports en HAP d'un site à l'autre. L'occupation différente des sols des deux sites pourrait expliquer cette différence et les activités industrielles à Chassieu influenceraient localement les flux de HAP de ce site.

En se basant sur les études de Lang *et al.* (2009) et de Zhong et Li, (1983), il est possible de conclure que les HAP des retombées atmosphériques sèches des deux sites ont des origines liées principalement à la circulation automobile. En effet, d'après ces auteurs, plus le rapport du benzo(a)pyrène sur le benzo(g,h,i)perylène est faible, plus l'apport de la circulation

automobile aux flux totaux de HAP serait important. Dans notre étude, le benzo(a)pyrène a été mesuré à des niveaux souvent inférieurs à sa limite de quantification (LOQ) alors que le benzo(g,h,i)perylène a toujours été mesuré au dessus de sa LOQ. Ainsi, le rapport benzo(a)pyrène sur benzo(g,h,i)perylène des deux sites est très faible, d'où une contribution principale liée à la circulation automobile.

#### **9.4 Conclusion**

La plupart des polluants prioritaires étudiés dans le projet ESPRIT ont été quantifiés dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu et Ecully à des niveaux plus ou moins élevés suivant le site et le polluant. Les flux de métaux des deux sites sont assez comparables. En revanche, les flux de polluants prioritaires organiques diffèrent d'un site à l'autre. Par exemple, les flux de HAP sont plus élevés à Chassieu qu'à Ecully. D'autre part, une fraction plus ou moins importante de certains polluants se dissout assez facilement dans l'eau Milli-Q de collecte des échantillons pendant un temps de contact de l'ordre de 4 heures environ. C'est notamment le cas du Ni pour les métaux prioritaires et de l'atrazine, du diuron et du para-ter-octylphénol (ptoc) pour les organiques. Par ailleurs, les HAP dans les retombées atmosphériques sèches à Chassieu et Ecully seraient principalement liés à la circulation automobile.



## 10 EAUX METEORIQUES

### 10.1 Calcul des flux polluants dans les eaux météoriques

Le flux moyen événementiel, en unité de masse par unité de surface (g/ha), d'un polluant dans les eaux météoriques est calculé par (10-1).

$$F_{RW} = \frac{M_{RW}}{A_b} \quad (10-1)$$

avec  $F_{RW}$  (*rainwater flux*) (g/ha) le flux moyen événementiel du polluant,  $M_{RW}$  (*rainwater mass*) (g) la masse du polluant et  $A$  (*collecting box area*) (ha) la surface du bac de collecte des eaux météoriques.

$M_{RW}$  dans (10-1) est obtenue en multipliant la concentration moyenne événementielle du polluant dans les eaux météoriques par le volume total événementiel collecté dans le bac (10-2).

$$M_{RW} = EMC_{RW} \times V_b \quad (10-2)$$

avec  $EMC_{RW}$  (*rainwater event mean concentration*) la concentration moyenne événementielle (CME) du polluant et  $V_b$  (*collected rainfall volume*) le volume total événementiel collecté dans le bac.

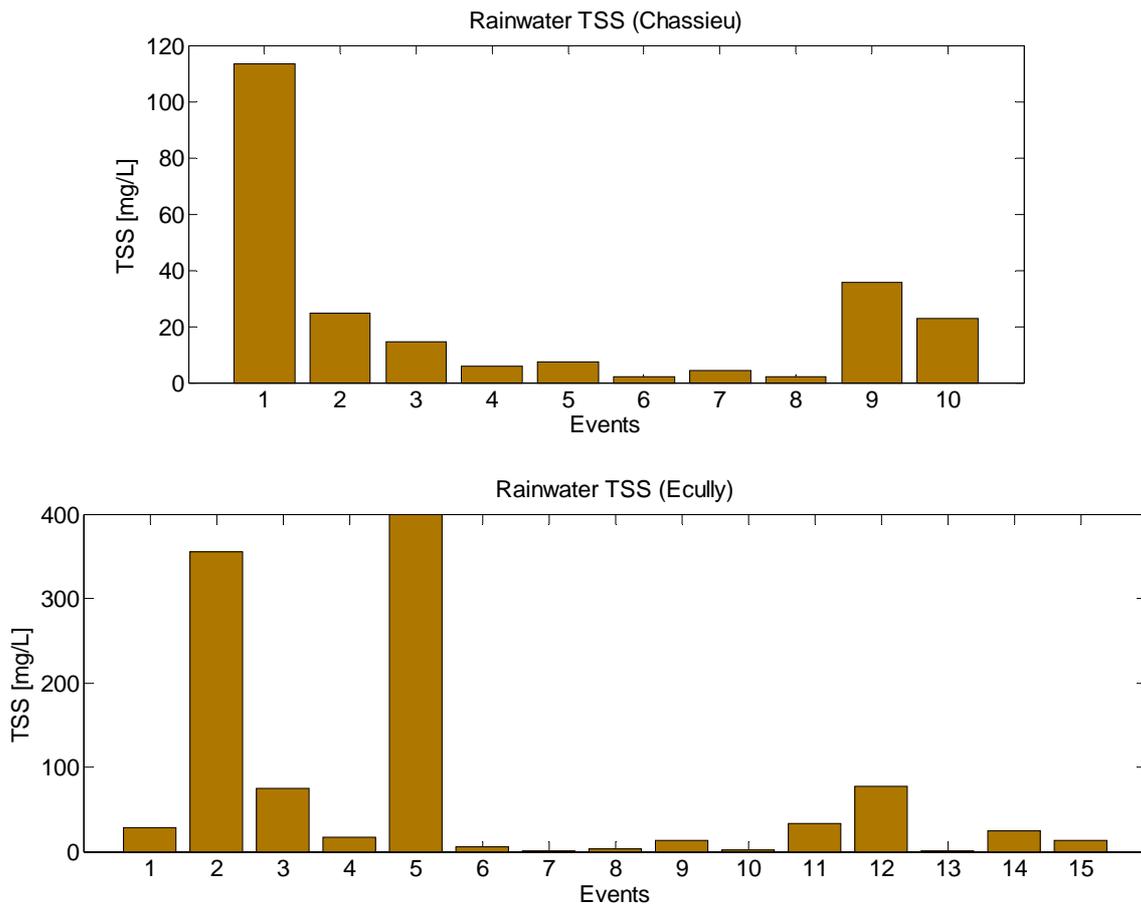
### 10.2 Concentrations moyennes événementielles de MES, DCO et métaux

#### 10.2.1 MES

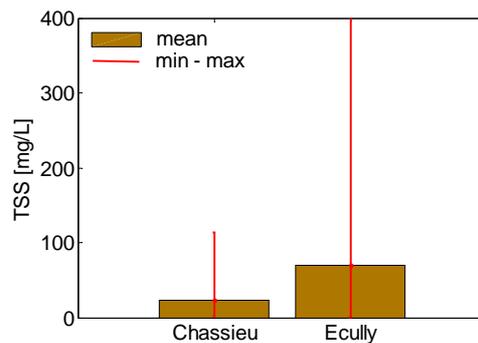
La Figure 10-1 montre les concentrations moyennes événementielles (CME) en MES dans les eaux météoriques. Il s'agit uniquement des événements pour lesquels la mesure a été possible. En effet, certains événements (8 à Chassieu et 6 à Ecully) étaient assez peu chargés en MES de sorte qu'il n'a pas été possible de mesurer leurs concentrations.

Les CME des MES dans les eaux météoriques varient très fortement d'un événement pluvieux à l'autre et d'un site à l'autre. Cette forte variabilité est liée probablement à la variabilité des événements pluvieux (durées des pluies, hauteurs totales événementielles, périodes de temps sec antérieures, etc.) d'une part et à l'occupation différente des sols (activités susceptibles d'émettre des particules) d'autre part.

Les concentrations moyennes événementielles varient de 2.18 à 113.0 mg/L à Chassieu et de 0.47 à 400 mg/L à Ecully (voir Figure 10-1 et Figure 10-2). Leur moyenne, la concentration caractéristique de site (CMS), est plus élevée à Ecully (70 mg/L) qu'à Chassieu (23.2 mg/L) (Figure 10-2).

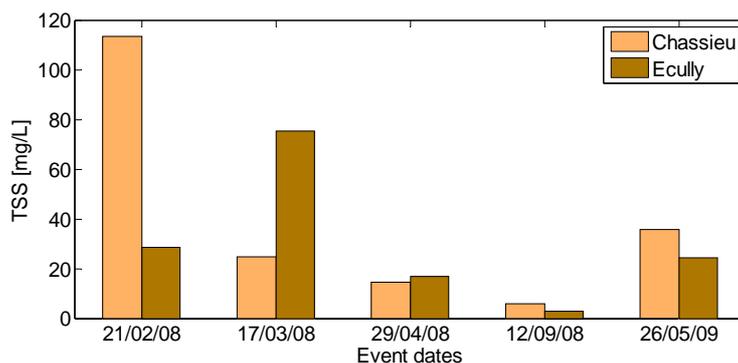


**Figure 10-1.** Concentrations moyennes événementielles en MES dans les eaux météoriques à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).



**Figure 10-2.** Étendue des concentrations moyennes événementielles en MES dans les eaux météoriques à Chassieu et Ecully.

La Figure 10-3 montre une comparaison des CME en MES de 5 événements pluvieux survenus aux mêmes dates sur les deux sites. Les caractéristiques de ces événements sont données dans le Tableau 10-1. Aucune tendance claire ne se dessine qui permettrait de relier les valeurs des CME aux caractéristiques des événements pluvieux.



**Figure 10-3.** Comparaison des concentrations moyennes événementielles en MES dans les eaux météoriques de cinq pluies à Chassieu et à Ecully.

**Tableau 10-1.** Caractéristiques des événements pluvieux dont les CME en matières en suspension dans les eaux météoriques sont comparées sur la **Figure 10-3**.

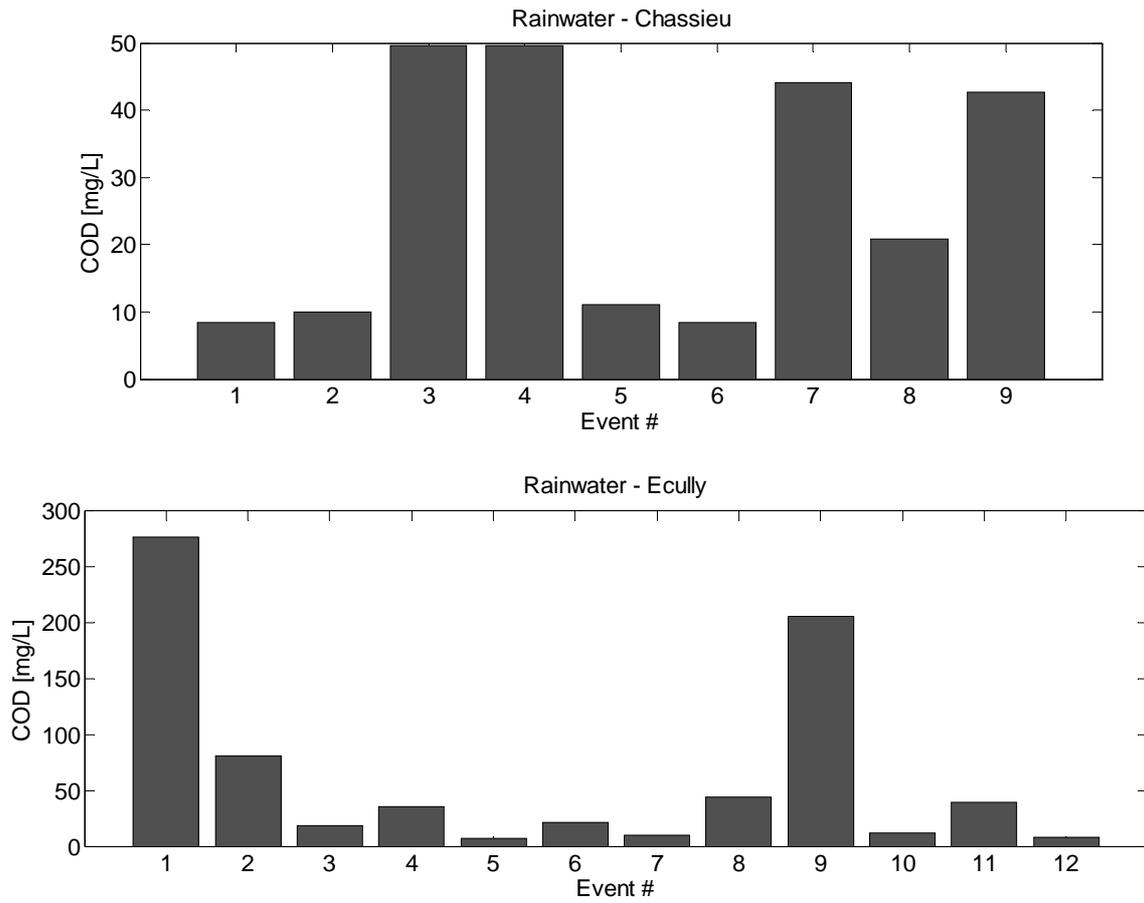
	Chassieu			Ecully		
	ADWP (days)	RD (hours)	TP (mm)	ADWP (days)	RD (hours)	TP (mm)
21/02/08	16.45	5.30	1.22	1.58	6.05	3.20
17/03/08	0.45	6.28	2.70	0.44	5.86	3.00
29/04/08	5.33	16.73	13.07	4.38	15.33	18.3
12/09/08	0.53	8.43	39.72	0.31	7.05	23
26/05/09	1.13	3.03	1.85	8.12	4.75	5.01

ADWP = antecedent dry weather period ; RD = rain event duration ; TP = rainfall depth

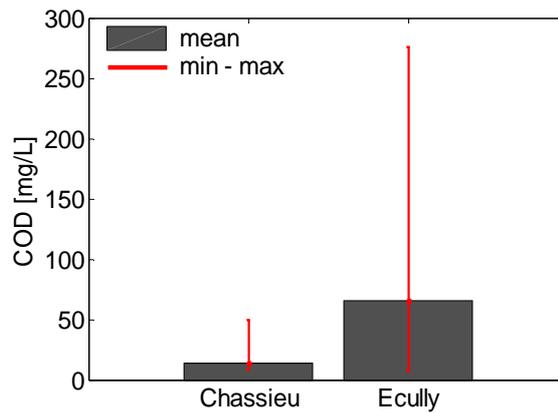
### 10.2.2 DCO

Comme pour les matières en suspension, les concentrations en DCO de certains échantillons d'eaux météoriques (40 % environ pour les deux sites) n'ont pas pu être mesurés car inférieures à la limite de quantification de la méthode (5 mg/L). La Figure 10-4 montre les concentrations moyennes événementielles en DCO dans les eaux météoriques.

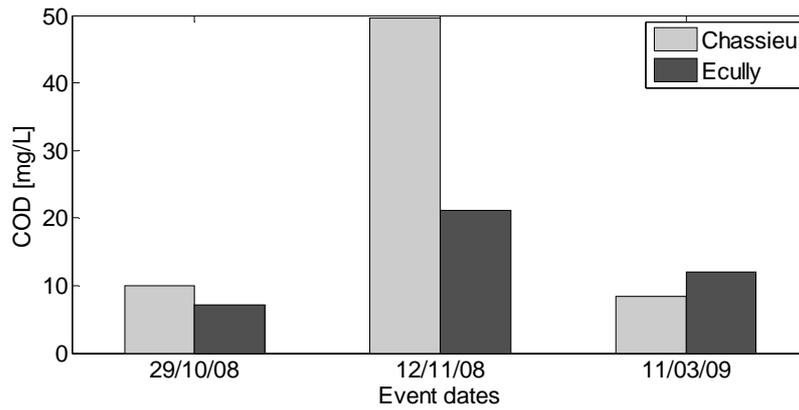
Les CME en DCO varient très fortement d'un événement pluvieux à l'autre et d'un site à l'autre. Elles sont comprises entre 8.41 et 49.6 mg/L pour Chassieu et entre 7.41 et 276 mg/L pour Ecully (Figure 10-4 et Figure 10-5). Leur moyenne est plus élevée à Ecully qu'à Chassieu (65.3 mg/L contre 14 mg/L respectivement) (Figure 10-5). On peut donc retenir que les eaux météoriques d'Ecully sont en général plus concentrées en DCO que celles de Chassieu. Mais, cette tendance moyenne peut être inversée pour un événement particulier, par exemple l'événement du 12/11/2008 (Figure 10-6 et Tableau 10-2).



**Figure 10-4.** Concentrations moyennes événementielles en DCO totale dans les eaux météoriques à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).



**Figure 10-5.** Étendue des concentrations moyennes événementielles en DCO totale dans les eaux météoriques à Chassieu et Ecully.



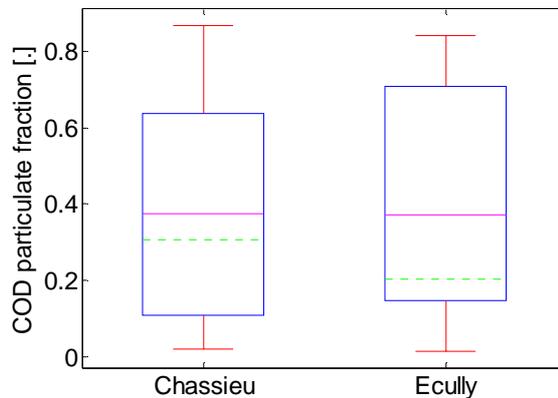
**Figure 10-6.** Comparaison des concentrations moyennes événementielles en DCO totale dans les eaux météoriques de 3 événements à Chassieu et Ecully dont les caractéristiques sont données dans le **Tableau 10-2**.

**Tableau 10-2.** Caractéristiques de 3 événements pluvieux dont les CME en demande chimique en oxygène total dans les eaux météoriques sont comparés sur la **Figure 10-6**.

	Chassieu			Ecully		
	ADWP (days)	RD (hours)	TP (mm)	ADWP (days)	RD (hours)	TP (mm)
29/10/08	4.52	42.25	27.96	4.69	14.91	12.91
12/11/08	2.19	12.68	4.49	2.64	49.45	37.6
11/03/09	1.09	13.2	3.63	1.08	13.8	2.22

ADWP = antecedent dry weather period ; RD = rain event duration ; TP = rainfall depth

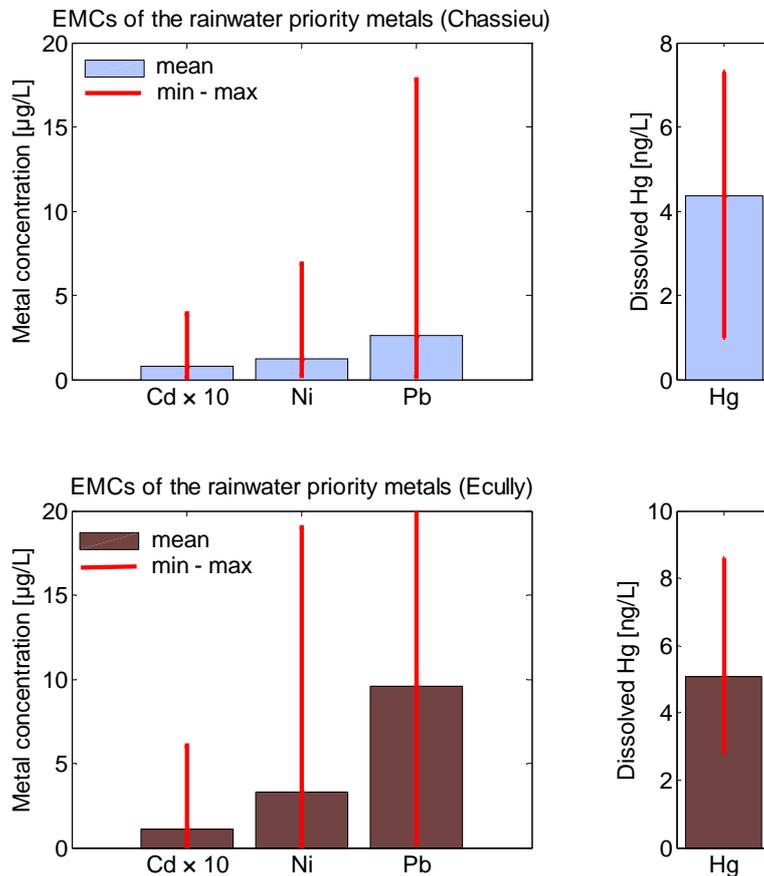
La Figure 10-7 montre que les fractions particulières de la DCO dans les eaux météoriques varient fortement. Elles sont comprises 2 et 86 % à Chassieu et entre 1 et 84 % à Ecully. Cette forte variabilité pourrait s’expliquer au moins partiellement par le pH variable des événements pluvieux (Lekouch *et al.* 2010 ; Lawson et Mason, 2001). En moyenne, les fractions particulières de la DCO dans les eaux météoriques des deux sites sont assez comparables (37 % environ).



**Figure 10-7.** Variabilité des fractions particulières de la DCO dans les eaux météoriques à Chassieu et Ecully.

### 10.2.3 Métaux

La Figure 10-8 montre les concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires totaux (dissous + particulaire), sauf pour Hg, dans les eaux météoriques. Pour Hg, il s'agit uniquement des concentrations dissoutes puisque le faible nombre de mesures de la fraction particulaire, seulement 1 pour Chassieu (11.3 ng/L) et 3 pour Ecully (0.5, 5 et 6.9 ng/L), ne permet pas une estimation raisonnable des indicateurs statistiques.

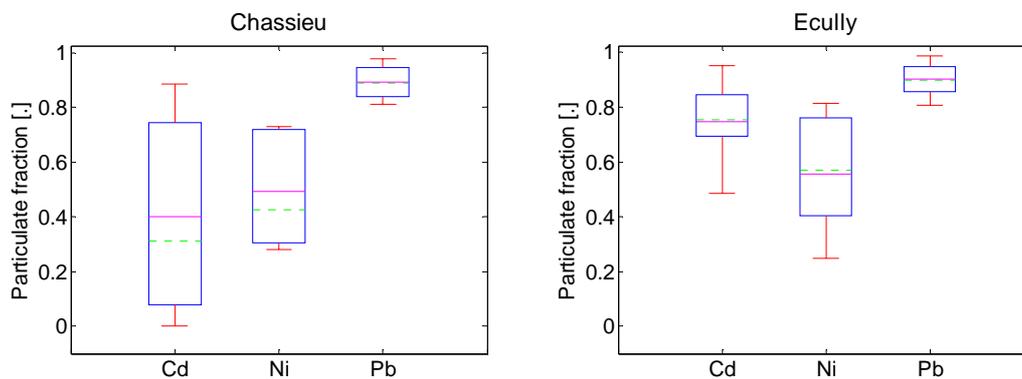


**Figure 10-8.** Concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires dans les eaux météoriques à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).

La Figure 10-8 met en évidence une variabilité importante des CME des métaux prioritaires dans les eaux météoriques. Pour Ni par exemple, elles sont comprises entre 0.21 et 6.90 µg/L à Chassieu et entre 0.11 et 19.0 µg/L à Ecully. Cela pourrait être lié à la fois à la différence des volumes événementiels et aux conditions atmosphériques (direction et force des vents, température, etc.) (Huston *et al.* 2009 ; Bozlaker *et al.* 2008 ; Lee et Lee, 2004 ; Lawson et Mason, 2001). D'autre part, les concentrations caractéristiques de site (CMS), moyennes des CME, sont plus élevées à Ecully qu'à Chassieu. Cette différence pourrait être d'origine locale. En effet, la station de mesure d'Ecully se trouvant à proximité d'une zone de circulation automobile dense (carrefour équipé de feux tricolores), il se pourrait que la proche atmosphère y soit localement plus saturée en métaux qu'à Chassieu. Ceci expliquerait pourquoi les eaux météoriques à Ecully sont plus concentrées en métaux prioritaires que celles à Chassieu.

Les CMS en Cd, Ni et Pb dans les eaux météoriques valent respectivement 0.08, 1.25 et 2.58 µg/L à Chassieu contre 0.10, 3.30 et 9.61 µg/L à Ecully. Celles du Hg dissous valent 4.37 et 5.08 ng/L respectivement à Chassieu et Ecully. L'ordre d'importance des concentrations en métaux prioritaires dans les eaux météoriques peut être établi : Pb > Ni > Cd > Hg. Il s'agit d'une tendance observée également dans d'autres études (Lau *et al.* 2009 ; Lamprea et Ruban, 2008 ; Ackerman et Schiff, 2003 ; Gromaire, 1998).

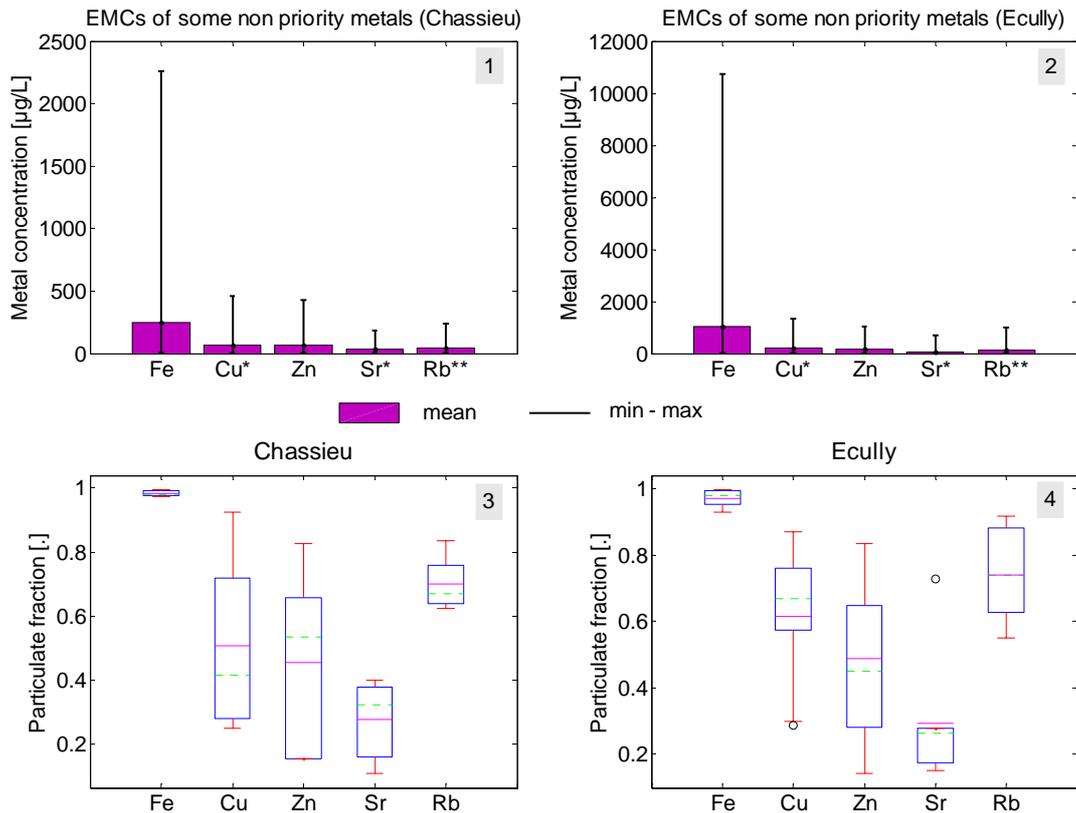
Seul Pb paraît majoritairement présent dans la phase particulaire à Chassieu alors que Cd et Pb paraissent majoritairement présents dans la phase particulaire à Ecully (Figure 10-9). Ni semble identiquement distribué entre les deux phases. Quant au mercure, le nombre d'observations disponible n'est pas suffisant pour conclure. On notera simplement que concentrations en Hg particulaire sont largement plus élevées que celles en Hg dissous.



**Figure 10-9.** Variabilité des fractions particulaires des métaux prioritaires dans les eaux météoriques à Chassieu (à gauche) et Ecully (à droite).

En plus des métaux prioritaires, cinq métaux non prioritaires ont également été quantifiés. La Figure 10-10 montre les CME et les fractions particulaires de ces métaux (Fe, Cu, Zn, Sr et Rb). Comme pour les métaux prioritaires, leurs CME varient considérablement d'un événement à l'autre et sont en général plus élevées à Ecully (graphique 2) qu'à Chassieu (graphique 1). Par exemple, les concentrations caractéristiques de site en Fe et Zn à Chassieu valent respectivement 245 et 68.8 µg/L contre 1050 et 183 µg/L à Ecully.

Pour chaque site, Fe et Rb sont majoritairement particulaires, la phase prépondérante de Cu et Zn varie selon les événements et Sr est majoritairement dissous (graphiques 3 et 4 de la Figure 10-10).



**Figure 10-10.** Concentrations moyennes événementielles d'autres métaux non prioritaires dans les eaux météoriques à Chassieu (1) et Ecully (2) et variabilité de la fraction particulaire (3 et 4)  
[\* = concentration  $\times 5$  ; \*\* = concentration  $\times 50$ ].

#### 10.2.4 Flux moyens événementiels de MES, DCO et métaux

La Figure 10-11 montre les flux de MES, DCO et métaux dans les eaux météoriques. Comme pour les retombées atmosphériques sèches, les flux de MES dans les eaux météoriques sont plus élevés que ceux de DCO quel que soit le site (graphiques 1 et 4). Par exemple, le flux caractéristique de site (moyenne des flux événementiels) de MES à Ecully est de 2.30 kg/ha contre 5.53 kg/ha pour la DCO.

Pour chaque site, les flux de MES et de DCO varient très fortement d'un événement à l'autre. Par exemple, les flux de DCO à Chassieu sont compris entre 0.30 à 8.69 kg/ha. Les flux de MES et DCO sont plus élevés à Ecully qu'à Chassieu : le flux caractéristique de site de MES vaut 0.93 kg/ha à Chassieu contre 2.30 kg/ha à Ecully. En comparaison, on rappelle que les flux caractéristiques de site de MES et DCO dans les retombées atmosphériques sèches des deux sites étaient comparables.

Les flux de métaux prioritaires varient fortement. Pour Ni par exemple, ils varient de  $3.58 \times 10^{-4}$  à 0.246 g/ha à Chassieu (graphique 2) et de  $2.08 \times 10^{-4}$  à 1.47 g/ha à Ecully (graphique 5). Comme pour les concentrations moyennes événementielles, les flux moyens événementiels de métaux prioritaires dans les eaux météoriques sont en moyenne plus élevés à Ecully (graphique 2) qu'à Chassieu (graphique 5). Pour Pb par exemple, il est de 0.108 g/ha à Chassieu contre 0.367 à Ecully. Les mêmes tendances peuvent être observées pour les autres métaux non prioritaires (graphiques 3 et 6).

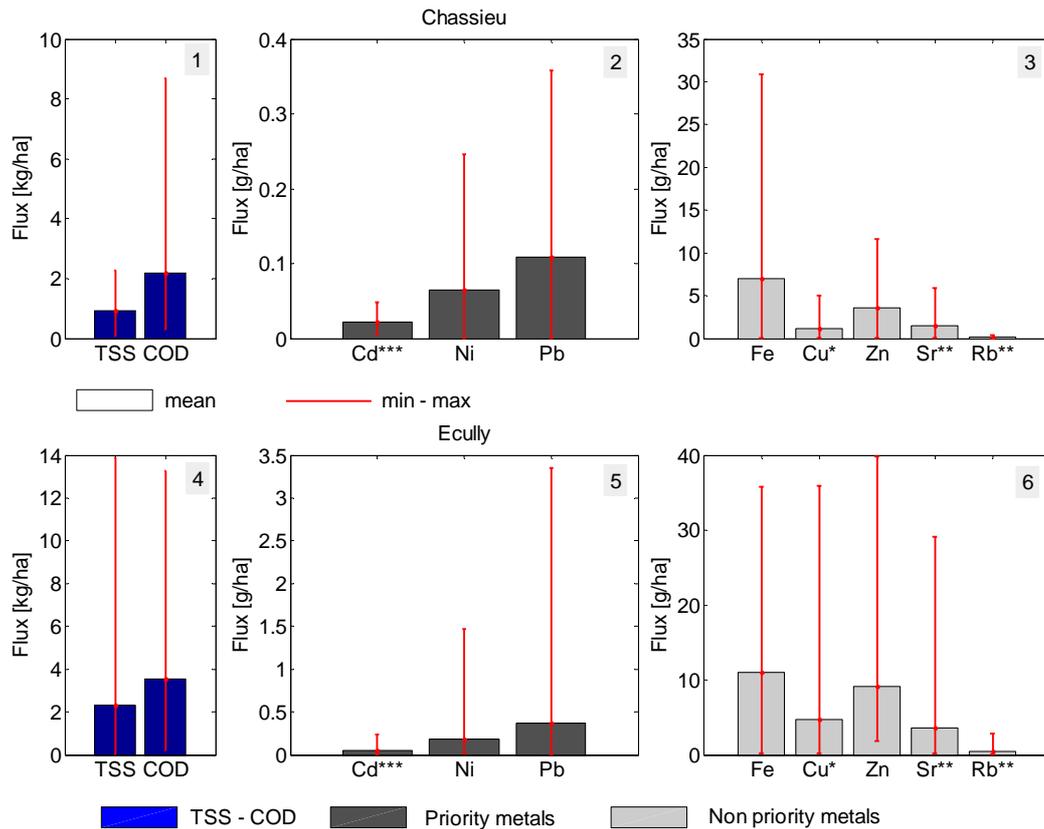


Figure 10-11. Flux polluants (MES, DCO et métaux) dans les eaux météoriques à Chassieu (1, 2 et 3) et à Ecully (4, 5 et 6). [\* = flux × 2; \*\* = flux × 5; \*\*\* = flux × 10].

### 10.3 Polluants prioritaires organiques

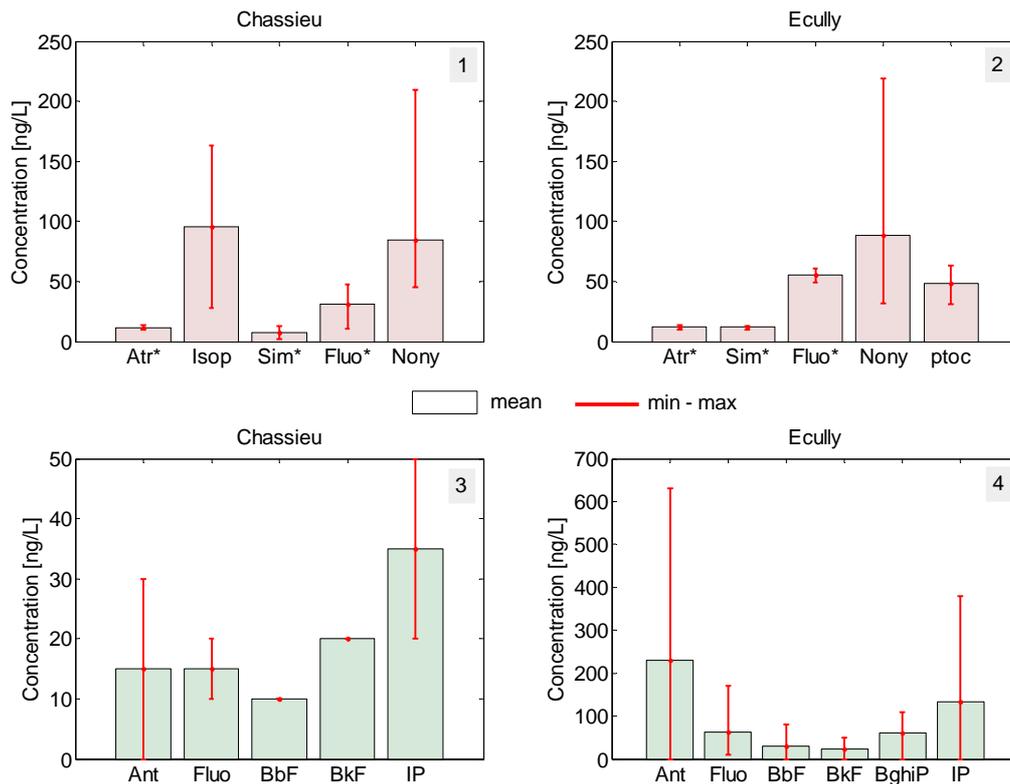
#### 10.3.1 Concentrations moyennes événementielles

La Figure 10-12 montre les valeurs de CME pour les polluants prioritaires organiques (OPP). Les concentrations de certains OPP (non présents sur les graphiques) ont été mesurées toujours à des niveaux inférieurs à leur limite de quantification analytique (LOQ). C'est notamment le cas entre autres du chlorpyrifos et de l'hexachlorobenzène.

Les CME dissoutes varient sensiblement d'un événement à l'autre. Pour le nonylphénol par exemple, elles varient de 45 à 210 ng/L à Chassieu (graphique 1) et de 31 à 217 ng/L à Ecully (graphique 2). Par contre, ces concentrations semblent assez peu différentes d'un site à l'autre. Certains OPP (atrazine et la simazine par exemple), malgré leur interdiction d'usage en France, ont été quantifiés dans les eaux météoriques. Ils proviendraient alors de pays dans lesquels ils ne sont pas encore interdits et ensuite entraînés sur les sites de Chassieu et Ecully par la circulation atmosphérique. Ils pourraient aussi provenir de l'utilisation locale des anciens stocks constitués avant interdiction.

Quant aux CME particulaires, seuls les HAP semblent être quantifiés au dessus des LOQ correspondantes (graphiques 3 et 4). On rappelle que la méthode de dosage de la fraction particulaire utilisée dans cette étude n'a pas été validée pour tous les polluants prioritaires organiques. C'est le cas entre autres de l'endosulfan et du pentachlorophénol par exemple.

Les CME particulières en HAP prioritaires dans les eaux météoriques varient d'un événement à l'autre. Pour le fluoranthène par exemple, elles varient de 10 à 20 ng/L à Chassieu (graphique 3) et de 10 à 170 ng/L à Ecully (graphique 4). Leurs moyennes (concentrations caractéristiques de site) sont largement plus élevées à Ecully qu'à Chassieu. Les concentrations caractéristiques de site en anthracène (Ant) et en indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) ont été mesurées respectivement à 15 et 35 ng/L à Chassieu (graphique 3) et à 230 et 133 ng/L à Ecully (graphique 4). Comme indiqué précédemment pour les métaux, la circulation automobile dense à proximité de la station de mesure d'Ecully pourrait peut-être expliquer en partie cette différence.



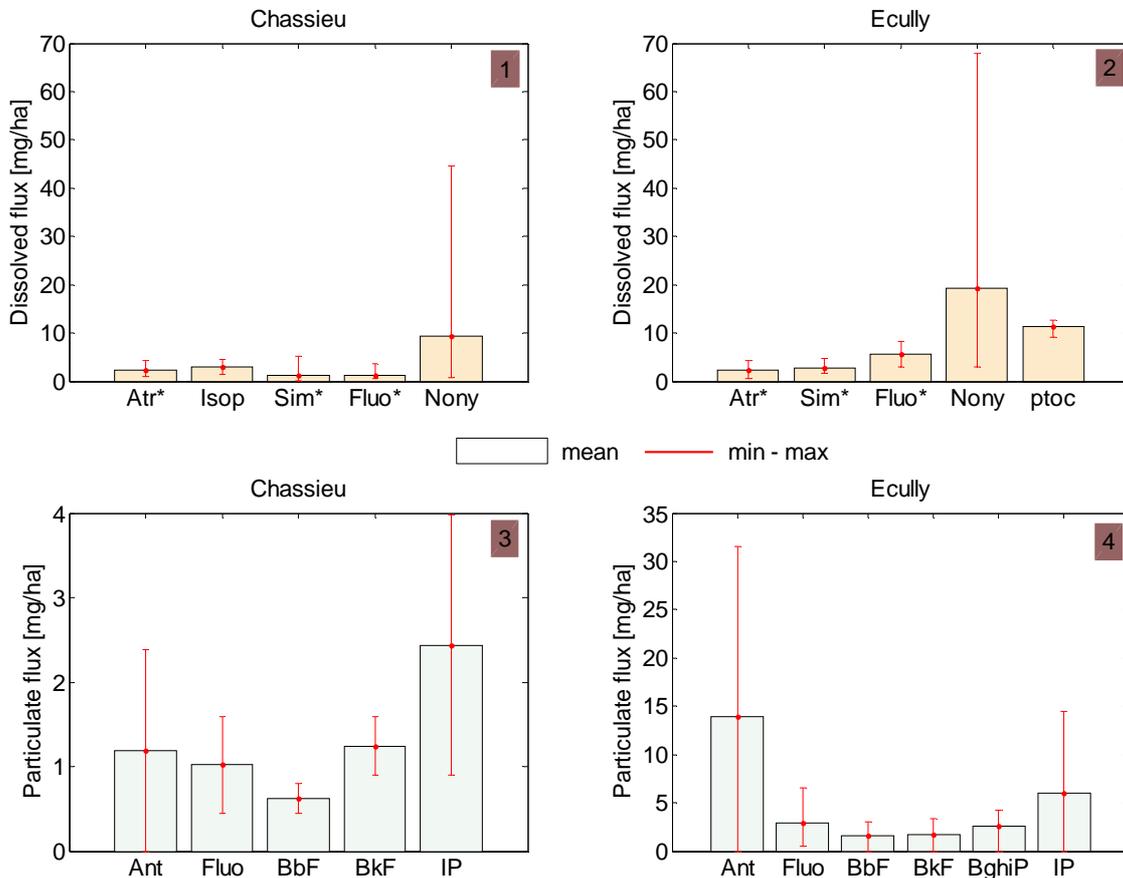
**Figure 10-12.** Concentrations moyennes événementielles des polluants prioritaires organiques dans les eaux météoriques à Chassieu (1 et 3) et Ecully (2 et 4) [\* = valeurs  $\times 10$ ; Atr = atrazine; Isop = isoproturon; Sim = simazine; Nony = nonylphénol; ptoc = para-ter-octylphénol; Ant = anthracène; Fluo = fluoranthène; BbF = benzo(b)fluoranthène; BkF = benzo(k)fluoranthène; BghiP = benzo(g,h,i)perylène; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène].

### 10.3.2 Flux moyens événementiels

La Figure 10-13 montre l'étendue des flux événementiels de *OPP*. Ces flux varient fortement. Pour le nonylphénol dissous par exemple, ils varient à Chassieu entre 1.08 et 44.6 mg/ha (graphique 1) et entre 3.05 et 68 mg/ha à Ecully (graphique 2). Les flux moyens événementiels de benzo(k)fluoranthène (BkF) particulière sont compris entre 0.902 et 1.60 mg/ha à Chassieu (graphique 3) contre 0.044 et 3.42 mg/ha à Ecully (graphique 4).

Par ailleurs, les flux de *OPP* dissous et particulaires sont en général plus élevés à Ecully qu'à Chassieu. Le flux caractéristique de site de benzo(b)fluoranthène (BbF) particulière vaut 0.622 mg/ha à Chassieu (graphique 3) contre 1.58 mg/ha à Ecully (graphique 4). De plus, le

rapport du benzo(a)pyrène sur le benzo(g,h,i)perylène est très faible pour les deux sites puisque la concentration du benzo(a)pyrène est souvent inférieure à sa LOQ contrairement au benzo(g,h,i)perylène. Cela indique d'après les études de Lang *et al.* (2009) et de Zhong et Li, (1983) que la circulation automobile est l'origine principale des HAP dans les eaux météoriques des deux sites.



**Figure 10-13.** Flux événementiels de polluants prioritaires organiques dans les eaux météoriques à Chassieu (1 et 3) et Ecully (2 et 4) [\* = valeurs  $\times 10$  ; Atr = atrazine ; Isop = isoproturon ; Sim = simazine ; Nony = nonylphénol ; ptoc = para-ter-octylphénol ; Ant = anthracène ; Fluo = fluoranthène ; BbF = benzo(b)fluoranthène ; BkF = benzo(k)fluoranthène ; BghiP = benzo(g,h,i)perylène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène].

#### 10.4 Conclusion

Les concentrations et les flux polluants varient de manière sensible d'un événement pluvieux à l'autre pour les deux sites.

Comme pour les retombées atmosphériques sèches, les concentrations et flux de MES sont inférieurs à ceux de DCO quel que soit le site. Les concentrations et flux de DCO peuvent être majoritairement particulaires ou dissous selon les événements. Ils sont en moyenne particulaires à 40 % pour les deux sites. En moyenne, les concentrations et flux de MES et DCO dans les eaux météoriques à Ecully sont plus élevés qu'à Chassieu.

En ce qui concerne les métaux prioritaires, Cd et Pb paraissent toujours majoritairement particulaires à Ecully. Par contre, seul Pb paraît majoritairement particulaire à Chassieu. Le

faible nombre de mesure de Hg ne permet pas de conclure quant à la prédominance d'une phase par rapport à l'autre. Les concentrations et flux de métaux prioritaires sont en général plus élevés à Ecully qu'à Chassieu. La présence d'un carrefour à fort trafic automobile à proximité de la station de mesure d'Ecully pourrait expliquer au moins partiellement cette tendance.

Concernant les métaux non prioritaires, seuls Fe et Rb paraissent majoritairement particulaires pour les deux sites. Les fractions particulaires de Cu, Zn varient suivant les événements. Sr est présent majoritairement sous forme dissoute.

Quant aux polluants prioritaires organiques, seuls les HAP sont mesurés dans la phase particulaire au dessus de leur limite de quantification. Certains polluants, le chlorpyrifos et l'hexachlorobenzène par exemple, n'ont jamais été quantifiés au dessus de leurs limites de quantification quelle que soit la phase considérée. En revanche, l'atrazine et la simazine, interdits pourtant d'usage en France, ont été souvent quantifiés. Comme pour les métaux, les concentrations et flux de polluants prioritaires organiques dans les eaux météoriques sont en général plus élevés à Ecully qu'à Chassieu.

## 11 REJETS DE TEMPS SEC

### 11.1 Calcul des flux polluants dans les rejets de temps sec

Ce chapitre présente les résultats des mesures en nombre limité effectuées par temps sec dans le but d'estimer sommairement leur contribution aux flux totaux des rejets urbains de temps de pluie. Un seul échantillon moyen journalier a été mesuré à Chassieu contre 3 à Ecully.

Le flux moyen (en unité de masse par heure) d'un polluant dans les rejets de temps sec est calculé par (11-1).

$$F_{DWO} = \frac{C_{DWO} \times V_{DWO}}{SD} \quad (11-1)$$

avec  $F_{DWO}$  (*pollutant flux in dry weather*) le flux moyen horaire du polluant (kg/h),  $C_{DWO}$  (*pollutant concentration in dry weather*) la concentration du polluant (mg/L),  $V_{DWO}$  (*sampled volume*) le volume échantillonné (m<sup>3</sup>) et  $SD$  (*sampling duration in hours*) la durée de l'échantillonnage (24 heures).

Pour Ecully, un flux supplémentaire  $F_{PE}$  (en unité de masse par jour et par habitant, kg/jour/ha) est également calculé puisqu'il s'agit d'un réseau unitaire. Pour un polluant donné, ce flux est calculé par (11-2).

$$F_{PE} = \frac{C_{DWO} \times V_{DWO}}{SD_d \times PE} \quad (11-2)$$

avec  $F_{PE}$  (*pollutant flux per day per person*) le flux moyen par jour par habitant,  $SD_d$  (*sampling duration in days*) et  $PE$  (*population equivalent*) l'équivalent habitants d'Ecully (7000).

### 11.2 Concentration et flux de MES, DCO et métaux

#### 11.2.1 Concentrations

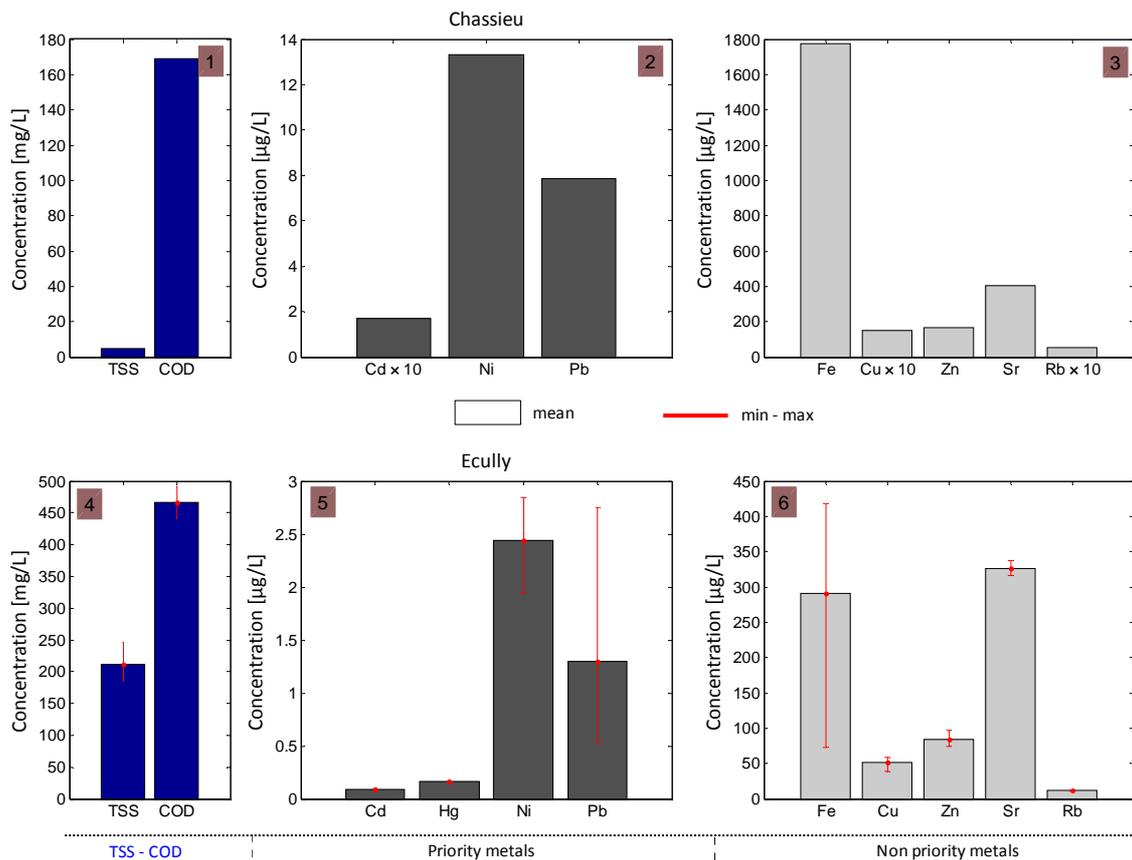
La Figure 11-1 montre les concentrations en MES, DCO et métaux dans les rejets de temps sec. Le Tableau 11-1 donne les fractions particulaire de ces polluants.

Pour les deux sites, les concentrations moyennes en MES sont inférieures à celles de DCO. A Ecully, la moyenne des concentrations en MES est de 211 mg/L contre 466 mg/L en DCO. D'autre part, les concentrations en MES et DCO sont plus élevées à Ecully (graphique 4) qu'à Chassieu (graphique 1). La concentration en MES de l'échantillon de Chassieu est de 4.7 mg/L contre une moyenne des 3 échantillons d'Ecully estimée à 211 mg/L. Ces tendances correspondent à ce qui était attendu compte tenu de la nature des effluents (eaux usées domestiques à Ecully, eaux de refroidissement à Chassieu).

Les concentrations en métaux sont toutes très largement supérieures à Chassieu (graphiques 2 et 3) par rapport à Ecully (graphiques 5 et 6). Pour Pb par exemple, elle est de 7.86 µg/L à Chassieu contre une moyenne de 1.3 µg/L à Ecully. Ceci est assez inattendu car Chassieu est équipé d'un réseau séparatif et les eaux de refroidissement industrielles que ce réseau draine en temps sec ne sont pas supposées être aussi concentrées. Mais il s'agit ici des résultats d'un seul échantillon, d'autres mesures sont donc nécessaires à la confirmation de

cette tendance. Concernant la dispersion des valeurs des 3 échantillons d’Ecully, seuls Ni, Pb et Fe semblent présents en concentration assez variable. Les concentrations des autres polluants semblent assez stables (graphiques 4, 5 et 6).

Quant à la répartition entre phases particulaire et dissoute, seuls Ni, Zn, Sr et Rb semblent majoritairement dissous à Chassieu. De même Ni, Pb et Sr et Rb sont majoritairement dissous à Ecully. Les autres polluants y compris la DCO sont tous en majorité particulaires (Tableau 11-1).



**Figure 11-1.** Concentrations moyennes en MES, DCO et métaux dans les rejets de temps sec à Chassieu (1, 2 et 3) et Ecully (4, 5 et 6) [\* = valeur × 10].

**Tableau 11-1.** Fraction particulaire des polluants dans les rejets de temps sec à Chassieu (1 échantillons) et Ecully (3 échantillons)

	COD	Particulate fraction of the priority metals (%)				Particulate fraction of other metals (%)				
		Cd	Hg	Ni	Pb	Fe	Cu	Zn	Sr	Rb
Chassieu	52	73	/	11	81	82	52	48	2	13
Ecully	79	64	98	20	28	57	67	72	4	0
NM = not measured										

### 11.2.2 Flux

Les Figure 11-2 Figure 11-3 montre les flux horaires de MES, DCO et métaux prioritaires dans les rejets de temps sec respectivement à Chassieu et Ecully.

Les flux horaires de MES, DCO et métaux des rejets de temps sec à Chassieu (Figure 11-2) sont très faibles et largement inférieurs à ceux observés à Ecully (graphique 1, 2 et 3 de Figure 11-3). Pour MES et Ni par exemple, ils valent respectivement 0.596 kg/h et 0.169 g/h à Chassieu contre 25.2 kg/h et 0.289 g/h à Ecully. Précédemment, il a été observé que les concentrations de ces polluants, hormis MES et DCO, étaient toutes notablement plus élevées à Chassieu qu'à Ecully. Leurs flux très faibles à Chassieu s'expliquent par le volume infime des rejets de temps sec à Chassieu.

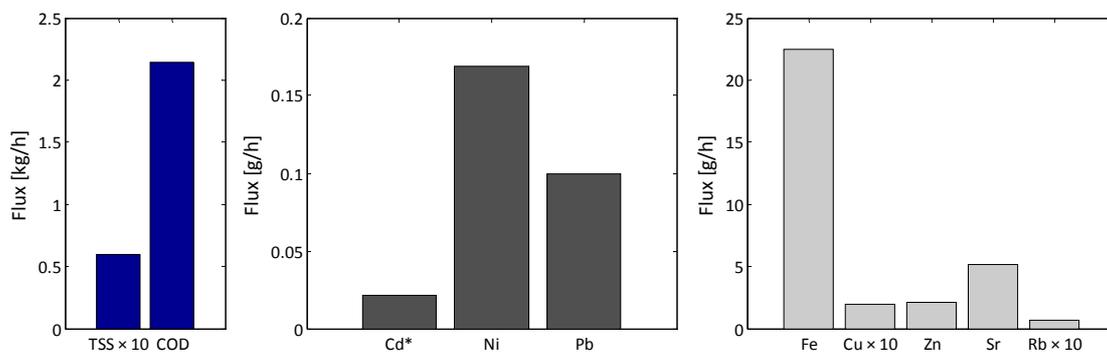


Figure 11-2. Flux horaires en MES, DCO et métaux dans un échantillon des rejets de temps sec à Chassieu.

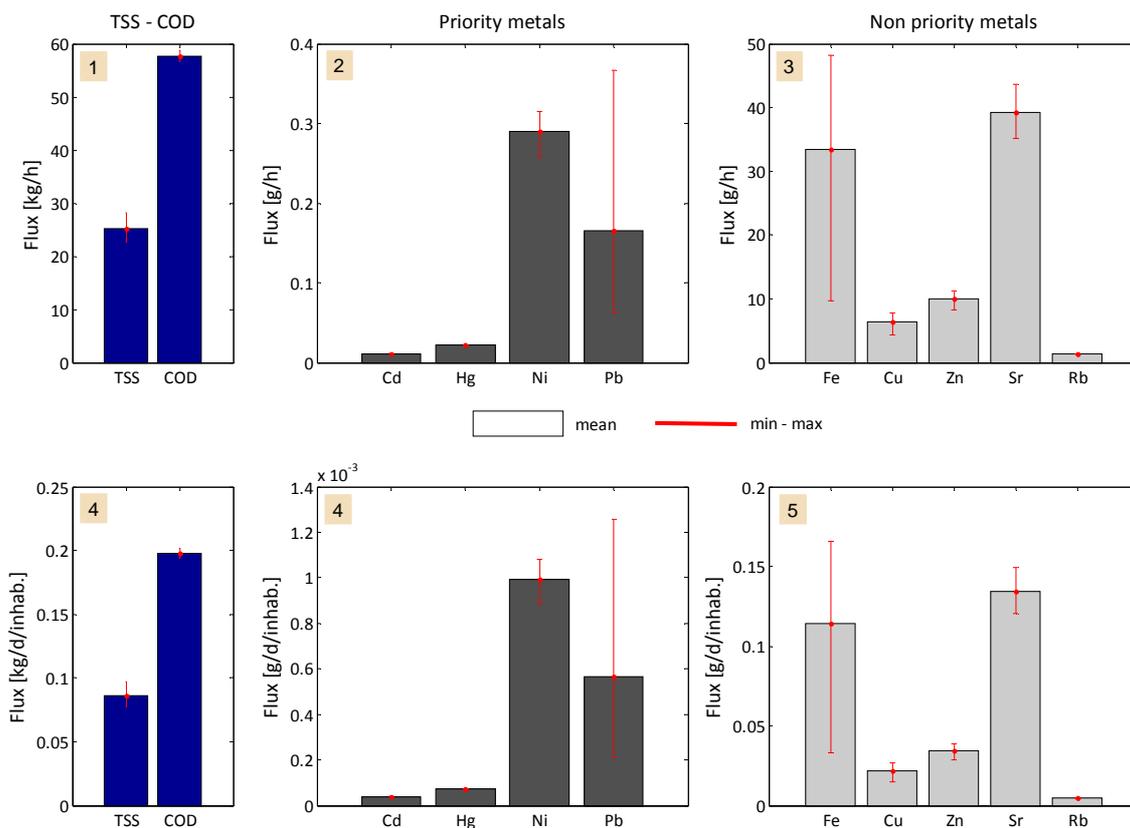
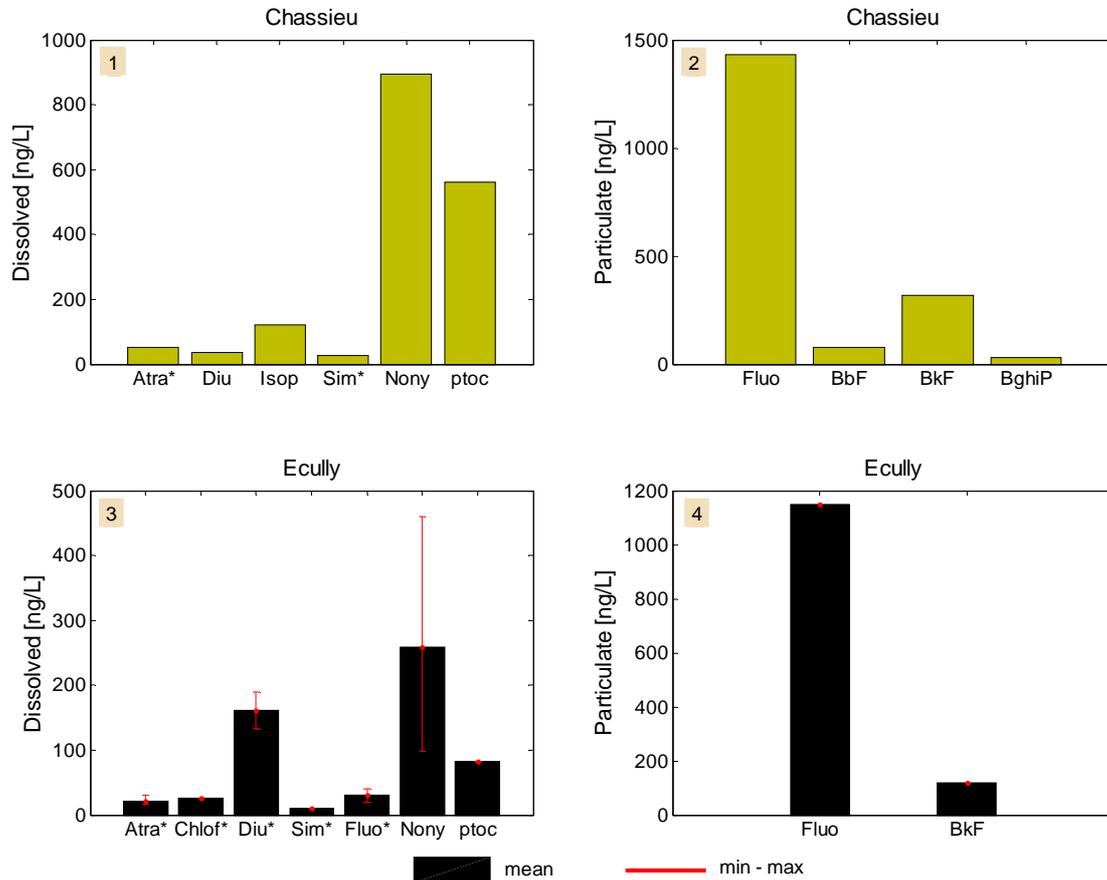


Figure 11-3. Flux horaires (1, 2 et 3) et journaliers par habitant (4, 5 et 6) de MES, DCO et métaux dans les rejets de temps sec à Ecully (analyse effectuée sur 3 échantillons).

### 11.3 Concentrations et flux de polluants prioritaires organiques

#### 11.3.1 Concentrations

La Figure 11-4 montre les concentrations en polluants prioritaires organiques dissous et particulaires.



**Figure 11-4.** Concentrations moyennes en polluants prioritaires organiques dans les rejets de temps sec à Chassieu (1 et 2) et Ecully (3 et 4) [\* = valeur × 10].

L'isoproturon, herbicide employé notamment dans la culture du blé, a été quantifié en phase dissoute à Chassieu (graphique 1) mais pas à Ecully (graphique 3). Inversement, le fluoranthène (HAP) et le chlorfenvinphos (produit phytosanitaire interdit en France) ont tous les deux été quantifiés en phase dissoute à Ecully mais pas à Chassieu. Les concentrations en polluants prioritaires organiques dissous semblent légèrement plus élevées à Chassieu qu'à Ecully. Par exemple, la concentration en nonylphénol dissous a été mesurée à 895 ng/L à Chassieu contre une moyenne de 258 ng/L à Ecully.

Concernant les fractions particulaires, seuls le fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène ont été quantifiés à Ecully (graphique 4) alors que le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le fluoranthène et le benzo(g,h,i)perylène ont été quantifiés à Chassieu (graphique 2). A titre comparatif, les concentrations en fluoranthène particulaire des deux sites sont quasiment identiques. Par contre, la concentration en benzo(g,h,i)perylène est presque deux fois plus élevée à Chassieu que la moyenne des

concentrations à Ecully (320 contre 120 ng/L). De même que les métaux, les concentrations en polluants prioritaires organiques dans les rejets de temps sec à Ecully semblent stables sauf pour le nonylphénol (graphiques 3 et 4).

### 11.3.2 Flux

La Figure 11-5 montre les flux moyens horaires de polluants prioritaires organiques des rejets de temps sec à Chassieu et la Figure 11-6 les flux moyens horaires (graphiques 1 et 2) et moyens journaliers par habitant (graphiques 3 et 4) à Ecully.

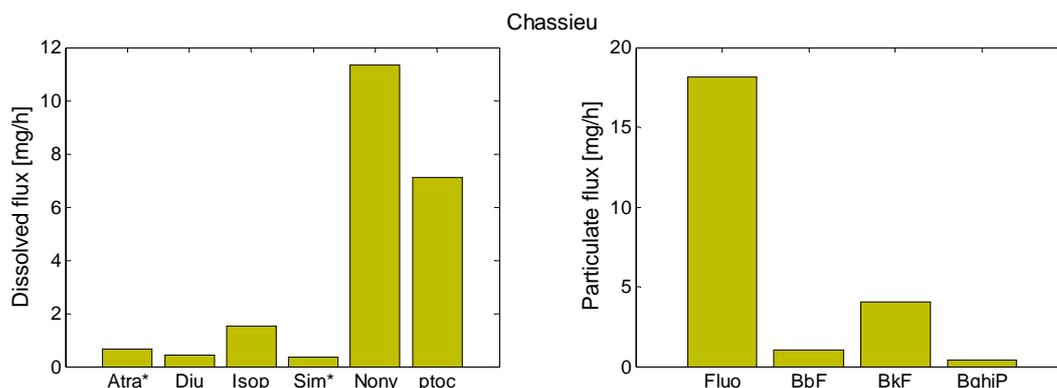


Figure 11-5. Flux moyens horaires de polluants prioritaires organiques dans les rejets de temps sec à Chassieu [\* = valeur × 10]

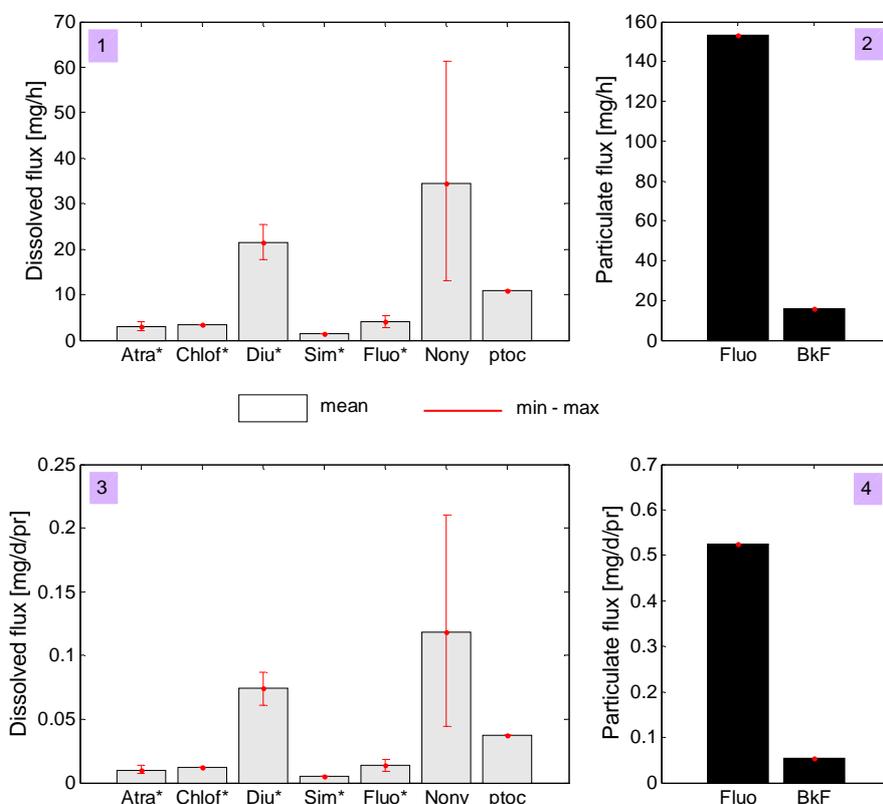


Figure 11-6. Flux moyens horaires (1 et 23) et moyens journaliers par habitant (3 et 4) de polluants prioritaires organiques dans les rejets de temps sec à Ecully [\* = valeur × 10]

Comme pour les métaux, les flux à Chassieu sont très inférieurs à ceux d'Ecully. Pour le parater-octyphénol dissous par exemple, il vaut 7.1 mg/h à Chassieu (graphique à gauche de Figure 11-5) contre une moyenne de 10.9 mg/h à Ecully (graphique 1 de Figure 11-6). Le flux moyen horaire du fluoranthène particulaire est de 18.1 mg/h à Chassieu (graphique à droite de Figure 11-5) contre une moyenne de 153 mg/h à Ecully (graphique 2 de Figure 11-6).

#### **11.4 Conclusion**

Excepté pour les MES et la DCO, les concentrations en métaux et polluants organiques sont plus élevées à Chassieu qu'à Ecully. Par contre, leurs flux sont considérablement plus importants à Ecully en raison du volume très faible des rejets de temps sec à Chassieu. Par conséquent, si la contribution des rejets de temps sec aux flux totaux des polluants des rejets de temps de pluie peut être considérée comme négligeable à Chassieu, il en va tout autrement à Ecully où la contribution des eaux usées doit être prise en considération.

## 12 RUTP

### 12.1 Calcul des flux polluants dans les RUTP

Le flux événementiel, en unité de masse par unité de surface (kg/ha), d'un polluant dans les RUTP est calculé par (12-1).

$$F_{STW} = \frac{M_{STW}}{A} \quad (12-1)$$

avec  $F_{RW}$  (*stormwater pollutant flux*) le flux événementiel du polluant (kg/ha),  $M_{STW}$  (*stormwater pollutant mass*) la masse du polluant (kg) et  $A$  (*area*) la surface active du bassin versant (ha).

Dans (12-1),  $M_{STW}$  est obtenue par (12-2) en multipliant la concentration moyenne événementielle du polluant  $EMC_{STW}$  par le volume écoulé  $V_r$  (m<sup>3</sup>).

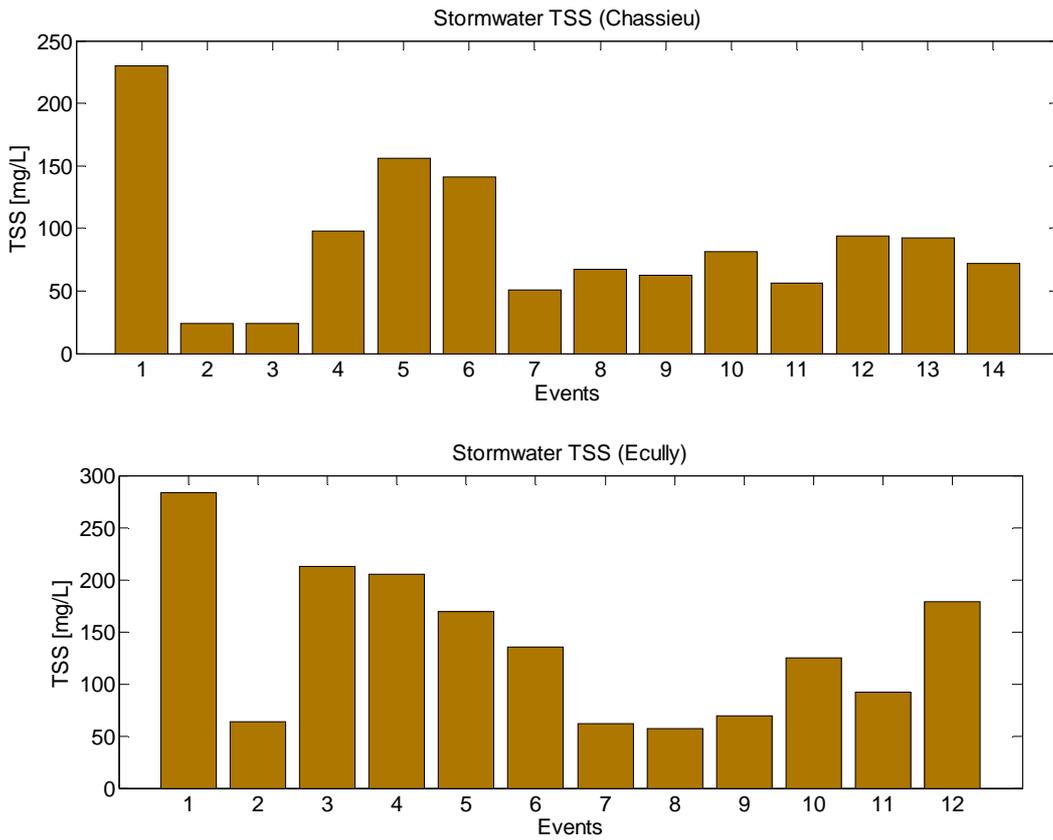
$$M_{STW} = EMC_{STW} \times V_r \quad (12-2)$$

avec  $EMC_{STW}$  (*stormwater pollutant event mean concentration*) la concentration moyenne événementielle du polluant dans les RUTP en mg/L et  $V_r$  (*runoff volume*) le volume de l'événement écoulé (m<sup>3</sup>).

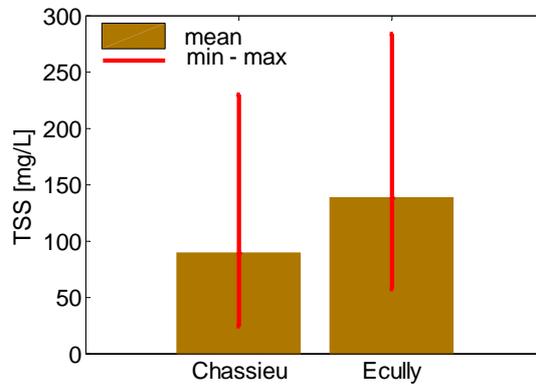
### 12.2 Concentrations moyennes événementielles en MES, DCO et métaux

#### 12.2.1 MES

La Figure 12-1 montre les CME en MES dans les RUTP. Elles sont comprises entre 24.1 à 230 mg/L à Chassieu et entre 56.8 à 284 mg/L à Ecully. Ces variabilités observées sont liées, au moins partiellement, aux caractéristiques des événements pluvieux (intensités des pluies, leurs hauteurs totales, les durées de temps sec précédents, etc.) et à celles des bassins versants (occupations des sols par exemple). Leur moyenne, la concentration caractéristique de site, est un peu plus élevée à Ecully (138 mg/L) qu'à Chassieu (89.3 mg/L) (Figure 12-2). Cette différence peut être expliquée par l'apport des eaux usées dont les concentrations en MES sont supérieures à celles observées dans les RUTP. Les CME en matières en suspension dans les RUTP des deux sites sont très largement supérieures à celles des eaux météoriques (voir chapitre 10). Ainsi, au moins pour Chassieu (réseau séparatif), la masse des particules accumulée sur les surfaces urbaines au cours du temps sec précédant les événements pluvieux aurait une contribution notable aux CME en matières en suspension dans les RUTP.



**Figure 12-1.** Concentrations moyennes événementielles en MES dans les RUTP à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).



**Figure 12-2.** Étendue des concentrations moyennes événementielles en MES dans les RUTP à Chassieu et d’Ecully.

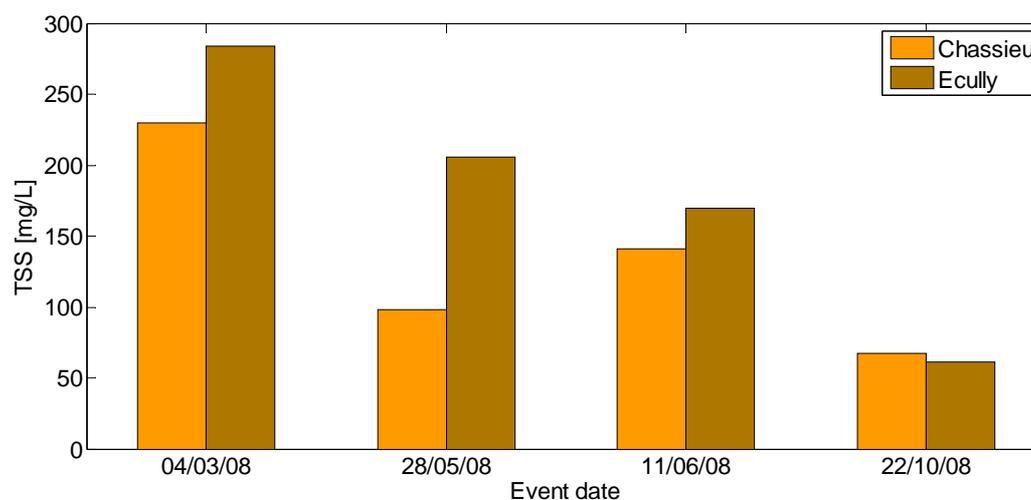
Les concentrations moyennes événementielles en MES de quatre événements survenus aux mêmes dates (Tableau 12-1) sur les sites de Chassieu et d’Ecully sont comparées sur la Figure 12-3.

**Tableau 12-1.** Caractéristiques de 4 événements pluvieux dont les CME en matières en suspension dans les RUTP sont comparées **Figure 12-3.**

	Chassieu			Ecully		
	ADWP (days)	RD (hours)	TP (mm)	ADWP (days)	RD (hours)	TP (mm)
04/03/08	0.40	12.90	3.10	0.39	12.91	4.54
28/05/08	0.45	1.40	0.68	0.60	2.10	1.37
11/06/08	0.57	10.21	3.46	0.20	2.95	3.45
22/10/08	0.78	27.81	38.17	0.79	23.26	37.41

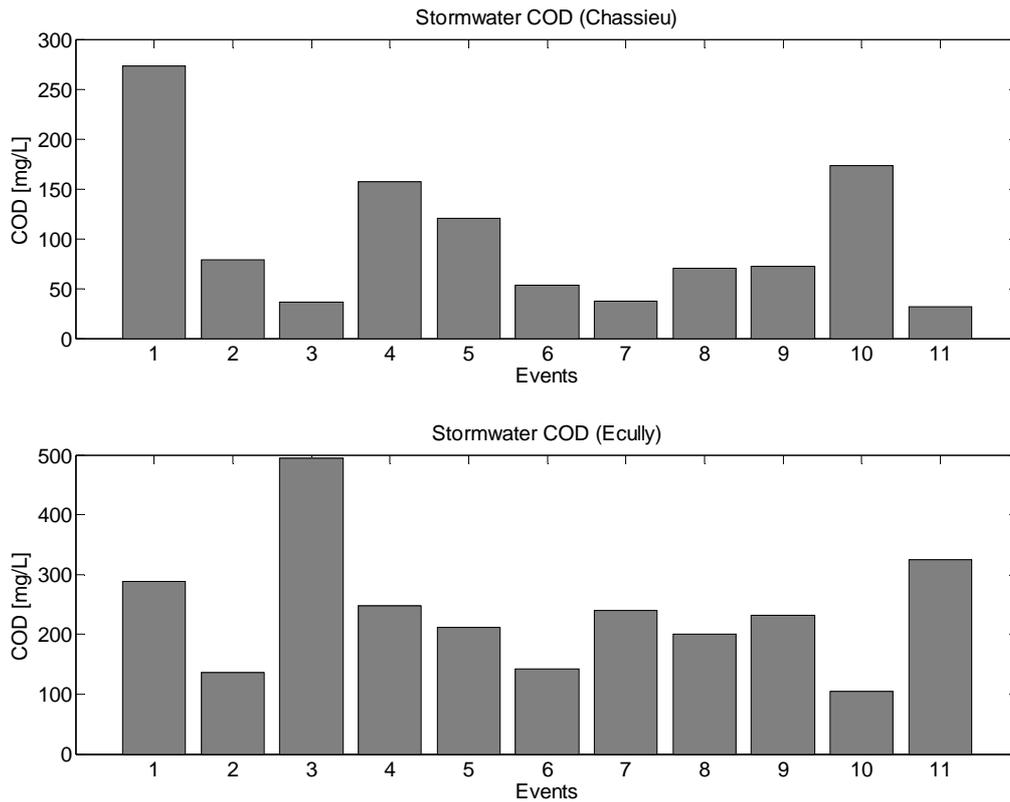
ADWP = antecedent dry weather period ; RD = rain event duration ; TP = rainfall depth

Les CME en MES sont plus élevées à Ecully qu'à Chassieu excepté l'événement du 22/10/08 pour lequel elles sont comparables (Figure 12-3).

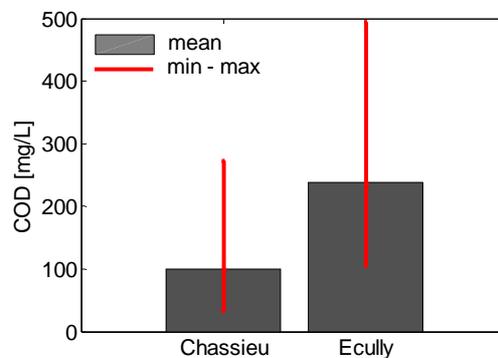
**Figure 12-3.** Comparaison des concentrations moyennes événementielles en MES dans les RUTP de 4 événements à Chassieu et Ecully dont les caractéristiques sont données dans le **Tableau 12-1.**

### 12.2.2 DCO

La Figure 12-4 montre les concentrations moyennes événementielles en DCO dans les RUTP. Les concentrations moyennes événementielles en DCO sont comprises entre 31.6 et 273 mg/L pour Chassieu et entre 104 et 494 mg/L pour Ecully. La concentration caractéristique de site est plus élevée à Ecully qu'à Chassieu (Figure 12-5). Cela correspond, comme dans le cas des MES, à l'influence des eaux usées domestiques à Ecully sur les concentrations en DCO.

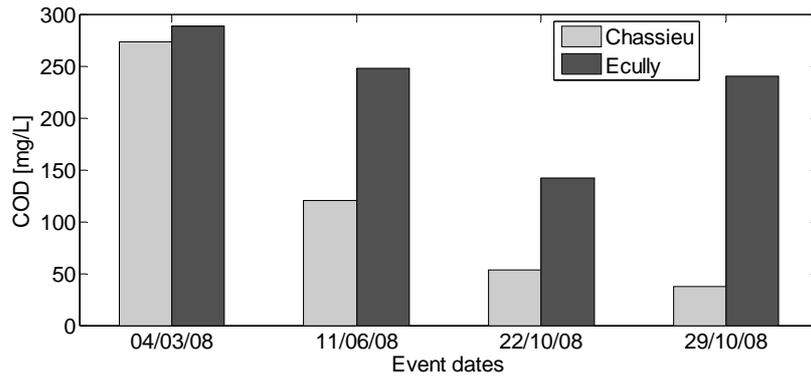


**Figure 12-4.** Concentrations moyennes événementielles en DCO totale dans les RUTP à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).



**Figure 12-5.** Étendue des concentrations moyennes événementielles en DCO totale dans les RUTP à Chassieu et Ecully.

La Figure 12-6 montre une comparaison des CME en DCO de 4 événements survenus aux mêmes dates sur les deux sites. Les caractéristiques de ces événements sont données dans le Tableau 12-2. Les concentrations en DCO sont toutes plus élevées à Ecully qu'à Chassieu. Cette comparaison met à nouveau en évidence l'importance de la contribution de temps sec à Ecully.



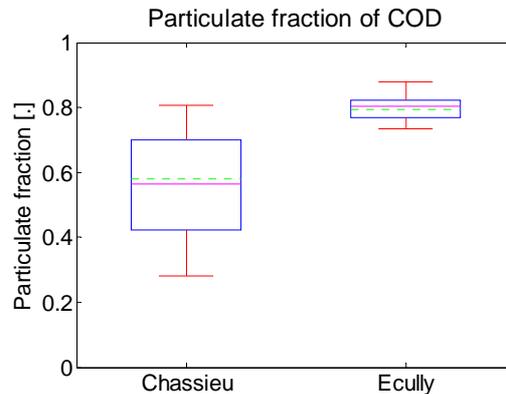
**Figure 12-6.** Comparaison des concentrations moyennes événementielles en DCO totale dans les RUTP de 4 événements à Chassieu et Ecully dont les caractéristiques sont données dans le **Tableau 12-2**.

**Tableau 12-2.** Caractéristiques des événements pluvieux dont les concentrations moyennes événementielles en DCO totale dans les RUTP sont comparées **Figure 12-6**.

	Chassieu			Ecully		
	ADWP (days)	RD (hours)	TP (mm)	ADWP (days)	RD (hours)	TP (mm)
04/03/08	0.40	12.90	3.10	0.39	12.91	4.54
11/06/08	0.57	10.21	3.46	0.20	2.95	3.45
22/10/08	0.78	27.81	38.17	0.79	23.26	37.41
29/10/08	4.52	42.25	27.96	4.69	14.91	12.91

*ADWP* = antecedent dry weather period ; *RD* = rain event duration ; *TP* = rainfall depth

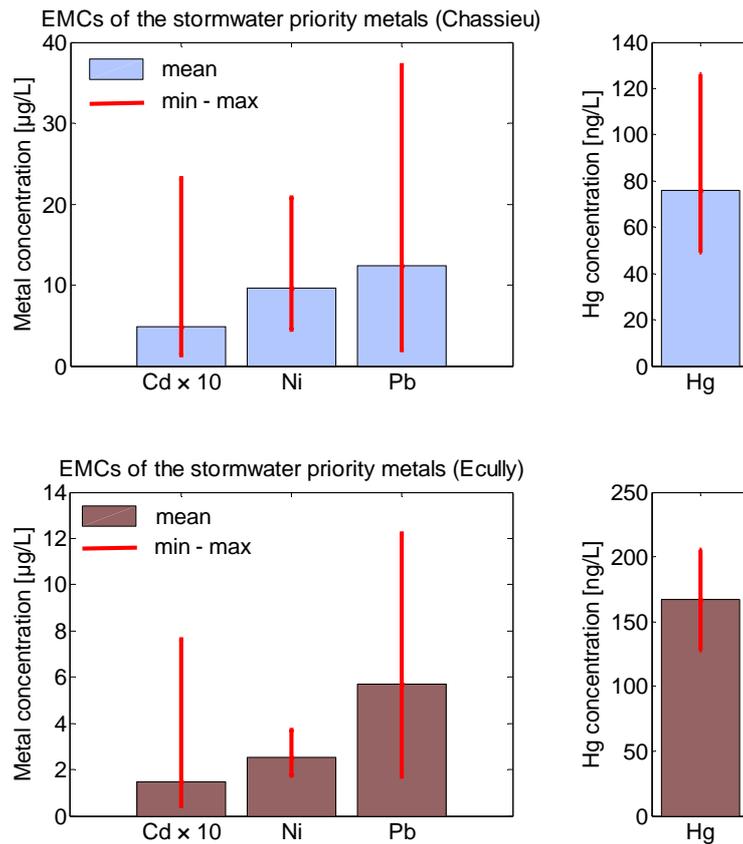
La Figure 12-7 montre les fractions particulières de la DCO dans les RUTP. Cette fraction est majoritaire (supérieure à 0.5 en moyenne) sur les deux sites mais apparaît plus variable à Chassieu (0.28 à 0.80) qu'à Ecully (0.73 à 0.88).



**Figure 12-7.** Variabilité des fractions particulières de la DCO dans les RUTP à Chassieu et Ecully.

### 12.2.3 Métaux

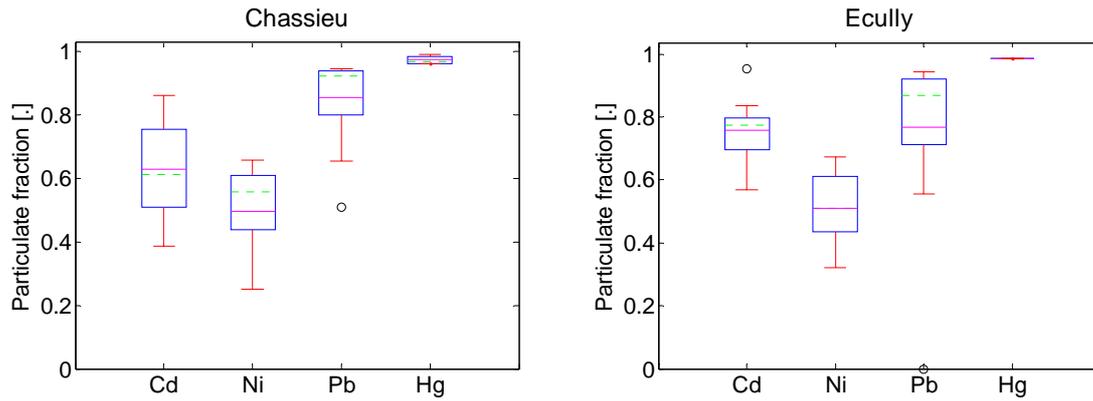
La Figure 12-8 montre l'étendue des CME en métaux prioritaires totaux (dissous + particulaire). Pour Cd, Ni et Pb, l'analyse est effectuée sur 14 et 12 échantillons respectivement pour Chassieu et Ecully. Pour Hg, elle est effectuée seulement sur 4 échantillons pour Chassieu et 2 pour Ecully.



**Figure 12-8.** Concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires totaux (dissous + particulaire) dans les RUTP à Chassieu (en haut) et Ecully (en bas).

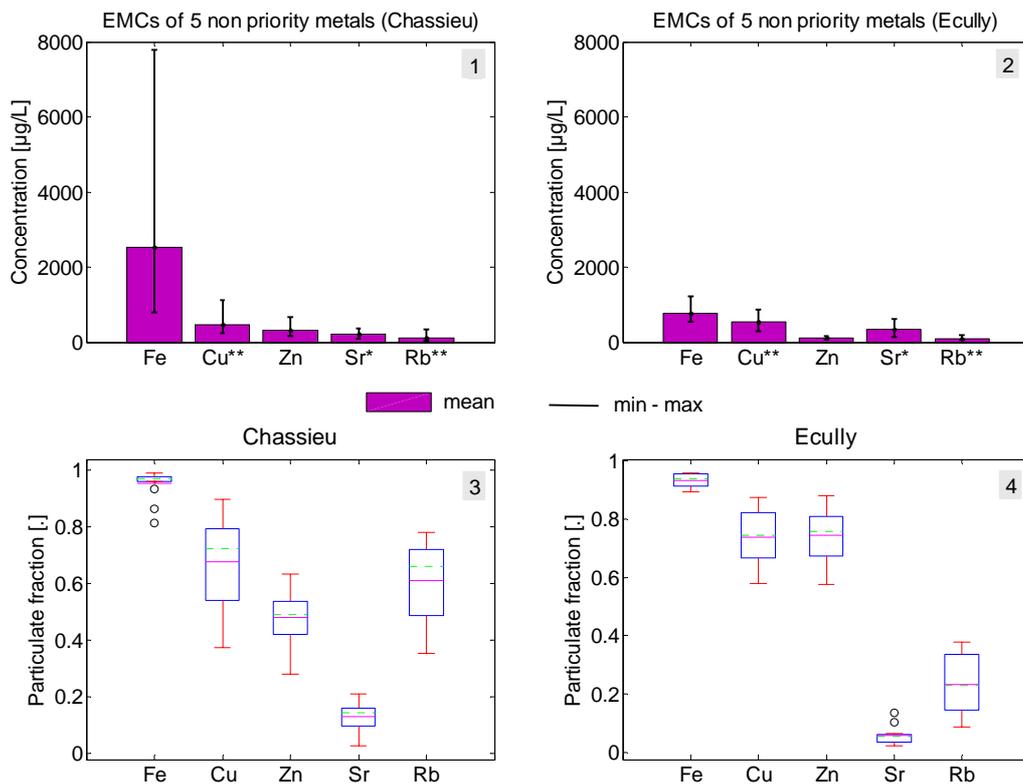
Pour Ni, les CME varient de 4.34 à 21.2  $\mu\text{g/L}$  à Chassieu (graphique du haut) et de 1.69 à 3.85  $\mu\text{g/L}$  à Ecully (graphique du bas). Les concentrations de Hg sont comprises entre 50 et 127  $\text{ng/L}$  à Chassieu et entre 128 et 208  $\text{ng/L}$  à Ecully. Excepté Hg, les CME en métaux prioritaires totaux dans les RUTP sont plus élevées à Chassieu qu'à Ecully. Cette tendance est contraire à celle observée en paragraphe 10.2.3 pour les métaux prioritaires dans les eaux météoriques. Cela signifierait qu'il y a une accumulation sur les surfaces urbaines de ces métaux prioritaires plus importante à Chassieu qu'à Ecully. On note également que les CME en métaux prioritaires dans les RUTP observées ici sont assez comparables à celles de la littérature (voir Partie I).

La Figure 12-9 montre les fractions particulaires des métaux prioritaires. Ces fractions particulaires sont en moyenne supérieures à 0.5. Toutefois, certaines valeurs pour Cd et Ni à Chassieu et seulement Ni pour Ecully sont inférieures à 0.5. Les mêmes résultats sont mentionnés dans la littérature.



**Figure 12-9.** Variabilité des fractions particulaires des métaux prioritaires dans les RUTP à Chassieu (à gauche) et Ecully (à droite).

La Figure 12-10 montre les CME et les fractions particulaires des cinq métaux non prioritaires (Fe, Cu, Zn, Sr et Rb).



**Figure 12-10.** Concentrations moyennes événementielles en 5 métaux non prioritaires dans les RUTP à Chassieu (1) et à Ecully (2) et variabilité de leurs fractions particulaires (4 et 5) [\* = concentration × 2 ; \*\* = concentration × 15].

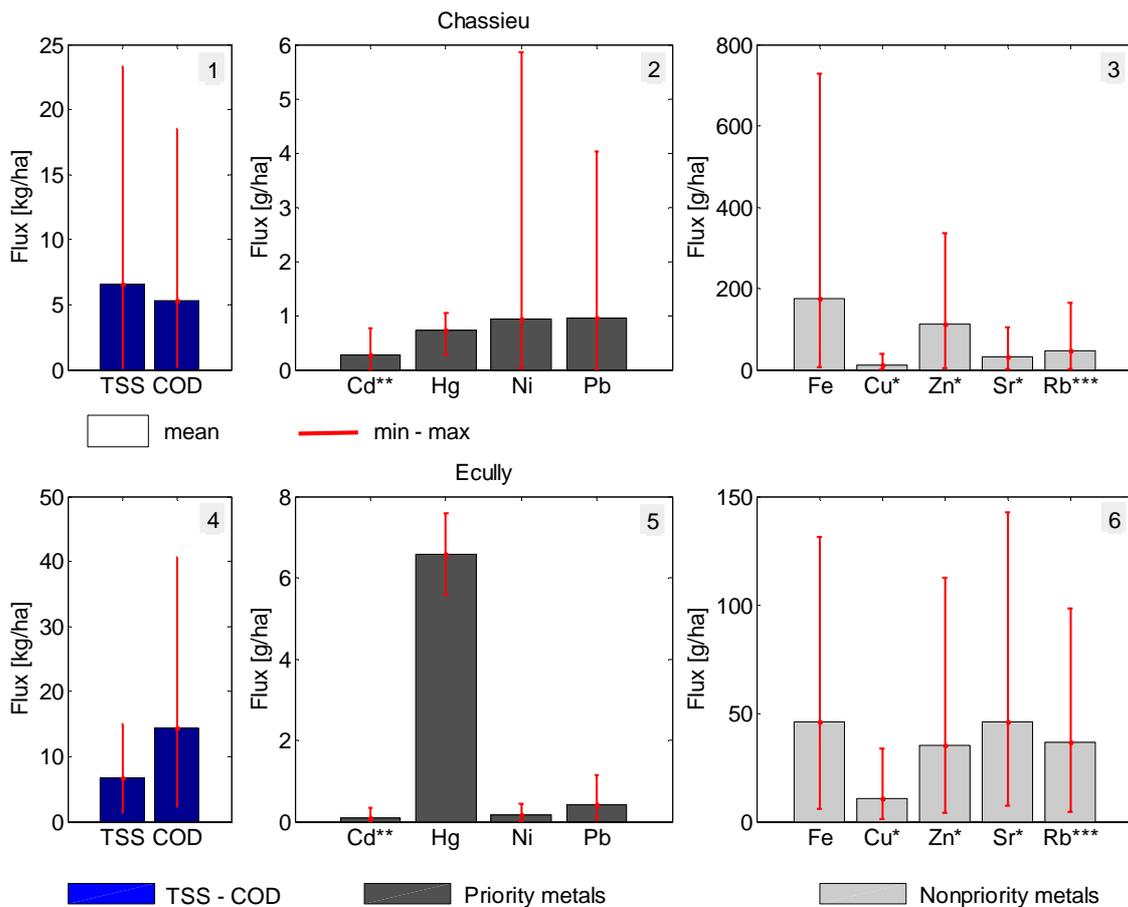
Contrairement aux eaux météoriques, elles sont en moyenne plus élevées à Chassieu (graphique 1) qu'à Ecully (graphique 2). Ce qui est compatible avec l'hypothèse

précédemment évoquée selon laquelle les activités industrielles à Chassieu généreraient des gisements importants de métaux en temps à la surface du bassin versant.

A Chassieu (graphique 3), Fe, Cu et Rb semblent en moyenne majoritairement particulaires, Sr majoritairement dissous et la fraction majoritaire de Zn varie avec les événements. A Ecully (graphique 4), Fe, Cu et Zn semblent particulaires tandis que Sr et Rb semblent dissous.

#### 12.2.4 Flux événementiels de MES, DCO et métaux

La Figure 12-11 montre la variation des flux événementiels de MES, DCO, et métaux.



**Figure 12-11.** Flux des polluants (MES, DCO et métaux) dans les RUTP à Chassieu (1, 2 et 3) et Ecully (4, 5 et 6). [Hg est en mg/ha; \* = flux × 5; \*\* = flux × 10; \*\*\* = flux × 100].

Les flux de DCO varient de 0.275 à 18.7 kg/ha à Chassieu (graphique 1) et de 2.59 à 40.8 kg/ha à Ecully (graphique 4). Les flux de MES sont en moyenne plus élevés que ceux de DCO à Chassieu et inversement à Ecully. Le flux caractéristique de site de DCO à Ecully (14.5 kg/ha) est plus élevé que celui de Chassieu (5.32 kg/ha). Ce qui montre une fois de plus la contribution importante des eaux usées aux flux totaux de DCO dans les RUTP en réseau unitaire.

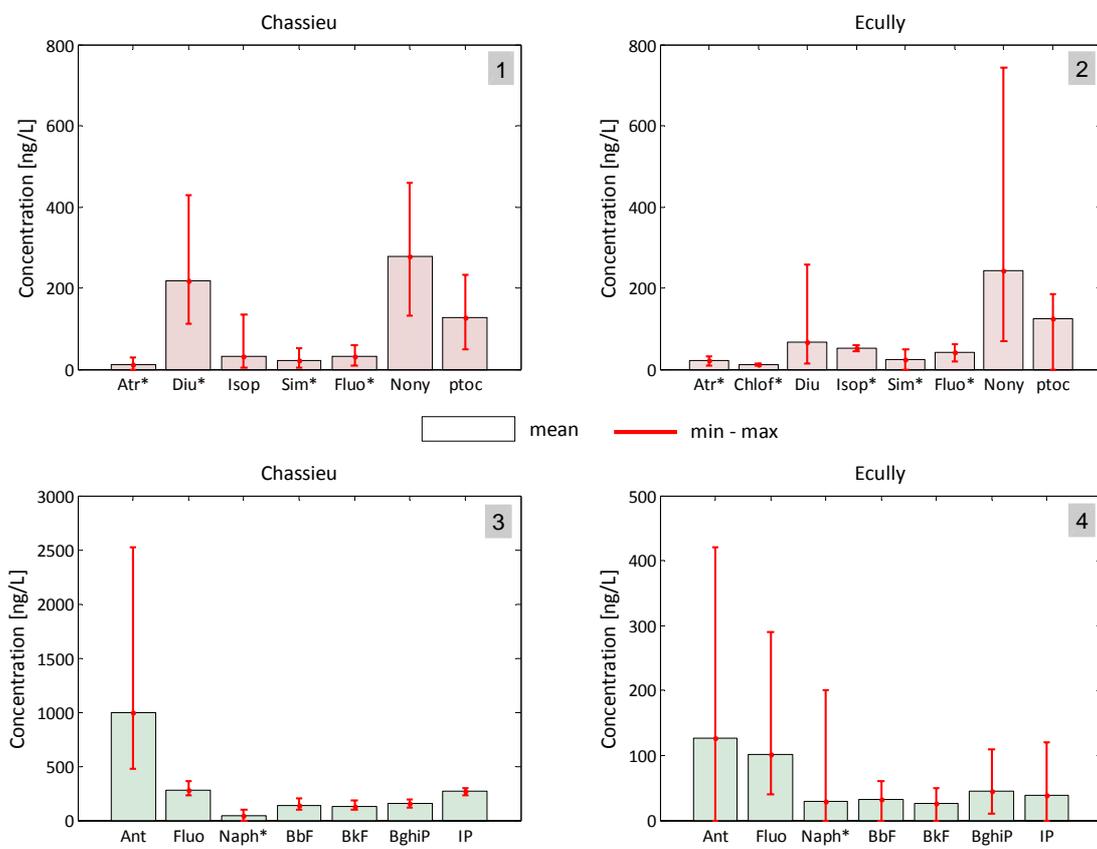
Les flux de Ni varient entre 0.0472 et 5.90 g/ha à Chassieu (graphique 2) contre 0.0217 et 0.449 g/ha à Ecully (graphique 5). Excepté Hg, les flux événementiels des métaux prioritaires

sont en général plus élevés à Chassieu qu'à Ecully. Dans le chapitre 0, les flux caractéristiques de ces mêmes métaux dans les eaux météoriques étaient plus élevés à Ecully qu'à Chassieu. Les activités industrielles à Chassieu seraient à l'origine de cette inversion de tendance. Ceci montre l'importance de la prise en compte de l'occupation des sols d'un bassin versant dans l'évaluation des flux polluants par temps de pluie. Ces tendances sont aussi observées pour les métaux non prioritaires (Fe, Cu, Zn, Sr et Rb) (voir graphiques 3 et 6 respectivement pour Chassieu et Ecully).

## 12.3 Concentrations moyennes et flux de polluants prioritaires organiques

### 12.3.1 Concentrations moyennes événementielles

La Figure 12-12 montre les CME en polluants prioritaires organiques (OPP) dissous et particulaires.



**Figure 12-12.** Concentrations moyennes événementielles en polluants prioritaires organiques dans les RUTP à Chassieu (1 et 3) et Ecully (2 et 4) [Atr = atrazine ; Diu = diuron ; Chlof = chlorofenvinhos ; Isop = isoproturon ; Sim = simazine ; Nony = nonylphénol ; ptoc = para-ter-octylphénol ; Ant = anthracène ; Fluo = fluoranthène ; BbF = benzo(b)fluoranthène ; BkF = benzo(k)fluoranthène ; BghiP = benzo(g,h,i)perylène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène]

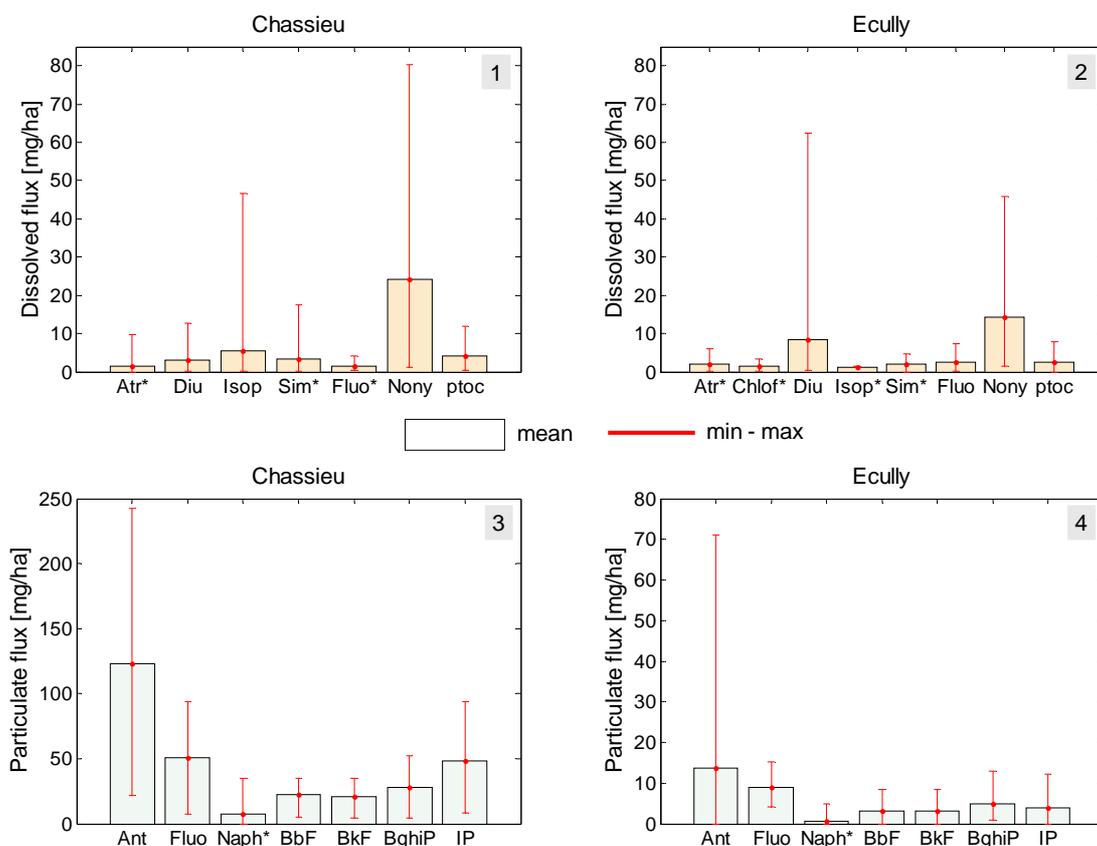
Les CME en nonylphénol (Nony) dissous varient de 137 à 462 ng/L à Chassieu (graphique 1) et de 71.70 à 746 ng/L à Ecully (graphique 2). Les CME des OPP dissous sont toutes très largement supérieures à celles observées dans les eaux météoriques (paragraphe 10.3). Ce qui indique l'existence d'autres apports importants de ces polluants que les eaux

météoriques. Les CME des polluants prioritaires organiques dissous semblent plus élevées à Chassieu (graphique 1) qu'à Ecully (graphique 2).

Les mêmes tendances sont observées pour les polluants prioritaires organiques particulaires (graphiques 3 et 4 respectivement pour Chassieu et Ecully). Par ailleurs, on observe que seuls les HAP ont été principalement, voire uniquement, quantifiés dans les fractions particulaires à des concentrations supérieures à leurs limites de quantification. D'autres polluants prioritaires organiques, comme l'atrazine et le diuron, ont été quantifiés uniquement dans les fractions dissoutes.

### 12.3.2 Flux événementiels

La Figure 12-13 montre les valeurs des flux événementiels des polluants prioritaires organiques dissous et particulaires.



**Figure 12-13.** Flux événementiels dans les RUTP des polluants organiques prioritaires dissous et particulaires à Chassieu (1 et 3) et Ecully (2 et 4). [Atr = atrazine ; Diu = diuron ; Chlof = chlorofenvinhos ; Isop = isoproturon ; Sim = simazine ; Nony = nonylphénol ; ptoc = para-ter-octylphénol ; Ant = anthracène ; Fluo = fluoranthène ; BbF = benzo(b)fluoranthène ; BkF = benzo(k)fluoranthène ; BghiP = benzo(g,h,i)pyrène ; IP = indéno(1,2,3-cd)pyrène]

Les flux de diuron sont compris entre 0.114 et 12.8 mg/ha à Chassieu (graphique 1) et entre 0.41 et 62.5 mg/ha à Ecully (graphique 2). Par contre, les flux événementiels d'autres *OPP* dissous sont plus élevés à Chassieu qu'à Ecully. C'est le cas de l'isoproturon (Isop), de la simazine (Sim), du nonylphénol (Nony) et du para-ter-octylphénol (ptoc) par exemple. Ainsi,

suivant le polluant prioritaire organique, les flux observés dans la fraction dissoute des RUTP peuvent être plus élevés à Chassieu ou à Ecully.

D'autre part, ces flux des *OPP* dissous dans les RUTP sont plus élevés que ceux observés dans les eaux météoriques.

Les flux de HAP sont observés très majoritairement sous forme particulaire. Les d'anthracène (Ant) varient de 23 à 243 mg/ha à Chassieu (graphique 3) contre 0.01 à 71.3 mg/ha à Ecully (graphique 4). Les flux caractéristiques de sites des HAP particulaires dans les RUTP à Chassieu sont largement supérieurs à ceux d'Ecully. Pour le fluoranthène (Fluo) et le benzo(k)fluoranthène par exemple, ils valent respectivement 50.80 et 22.20 mg/ha à Chassieu contre 13.70 et 3.20 mg/ha à Ecully. En rappelant que les flux de HAP particulaires observés dans les eaux météoriques étaient plus élevés à Ecully qu'à Chassieu, il peut être possible de conclure que l'essentiel des HAP particulaires dans les RUTP à Chassieu proviendraient de l'accumulation de ces polluants à la surface du bassin pendant le temps sec précédant les événements pluvieux. Cette accumulation pourrait être liée aux activités industrielles sur ce bassin.

#### 12.4 Conclusion

Quel que soit le polluant, ses concentrations et flux dans les RUTP varient fortement d'un événement pluvieux à l'autre pour un même site et d'un site à l'autre. Les valeurs observées dans cette étude sont comparables à celles rencontrées dans la littérature.

Les concentrations moyennes événementielles en MES et DCO sont en général plus élevées à Ecully qu'à Chassieu. Leurs concentrations caractéristiques de site valent 89.30 et 100 mg/L respectivement pour les MES et la DCO à Chassieu et 138 et 238 mg/L pour Ecully. Pour les deux sites, la concentration caractéristique de site en DCO est plus élevée que celle des MES. La DCO dans les RUTP des deux sites est en moyenne majoritairement particulaire, surtout à Ecully.

Excepté Hg, les concentrations moyennes événementielles en métaux prioritaires totaux (dissous + particulaire) sont plus élevées à Chassieu qu'à Ecully. Pour les deux sites, l'ordre d'importance des CME en métaux prioritaires est ordonnée comme suit :  $Pb > Ni > Cd > Hg$ . Les CME en métaux prioritaires dans les eaux météoriques à Ecully étaient plus élevées qu'à Chassieu. Ceci pourrait s'expliquer par une contribution plus importante de l'accumulation en temps sec de ces métaux à la surface du bassin versant de Chassieu par rapport à Ecully. En moyenne, les métaux prioritaires sont majoritairement particulaires sauf Ni à Chassieu. Les flux moyens des métaux prioritaires, excepté Hg, sont aussi en général plus élevés à Chassieu qu'à Ecully.

Les concentrations moyennes événementielles en polluants prioritaires organiques dans les RUTP sont en général plus élevées à Chassieu qu'à Ecully. Ce qui signifie que le site de Chassieu serait exposé, de façon plus importante, à ces polluants que celui d'Ecully. Les activités industrielles pratiquées à Chassieu pourraient expliquer cette tendance.



### 13 CONCLUSION GENERALE SUR LES MESURES

Les MES, la DCO et les polluants métalliques et organiques analysés dans notre étude ont été quantifiés dans les retombées atmosphériques sèches, les eaux météoriques, les rejets de temps sec et les RUTP à Chassieu et Ecully. Les valeurs observées sont de même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature.

En général, pour les 4 types d'échantillons collectés, les concentrations et les flux apparaissent très variables d'un événement pluvieux à l'autre pour un même site et d'un site à l'autre. Cette variabilité s'explique d'une part par les caractéristiques différentes des événements pluvieux et des conditions (temps sec et temps de pluie) qui les ont précédés, et d'autre part par les occupations des sols et les activités anthropiques différentes sur les deux bassins versants. Pour les métaux prioritaires pour les deux sites, l'ordre d'importance des CME et flux est le suivant :  $Pb > Ni > Cd > Hg$ .

Par ailleurs, des spécificités peuvent être observées pour chacun des quatre différents types d'échantillons.

Pour les retombées atmosphériques sèches :

- les flux semblent assez comparables pour les deux sites malgré leurs différences occupations des sols et une distance orthodromique de 15 km,
- une fraction plus ou moins importante de certains polluants se dissout assez facilement dans l'eau Milli-Q de collecte des échantillons.

Pour les eaux météoriques :

- les CME en MES sont toujours inférieures à celles en DCO quel que soit le site,
- la DCO est partagée entre les phases dissoute et particulaire,
- les CME en MES, DCO et HAP sont plus élevées à Ecully qu'à Chassieu et cela pourrait être liée à une contribution importante de la circulation automobile,
- Ni et Pb pour Chassieu et Cd, Ni et Pb pour Ecully ainsi que les HAP pour les deux sites sont en général majoritairement particulaires.

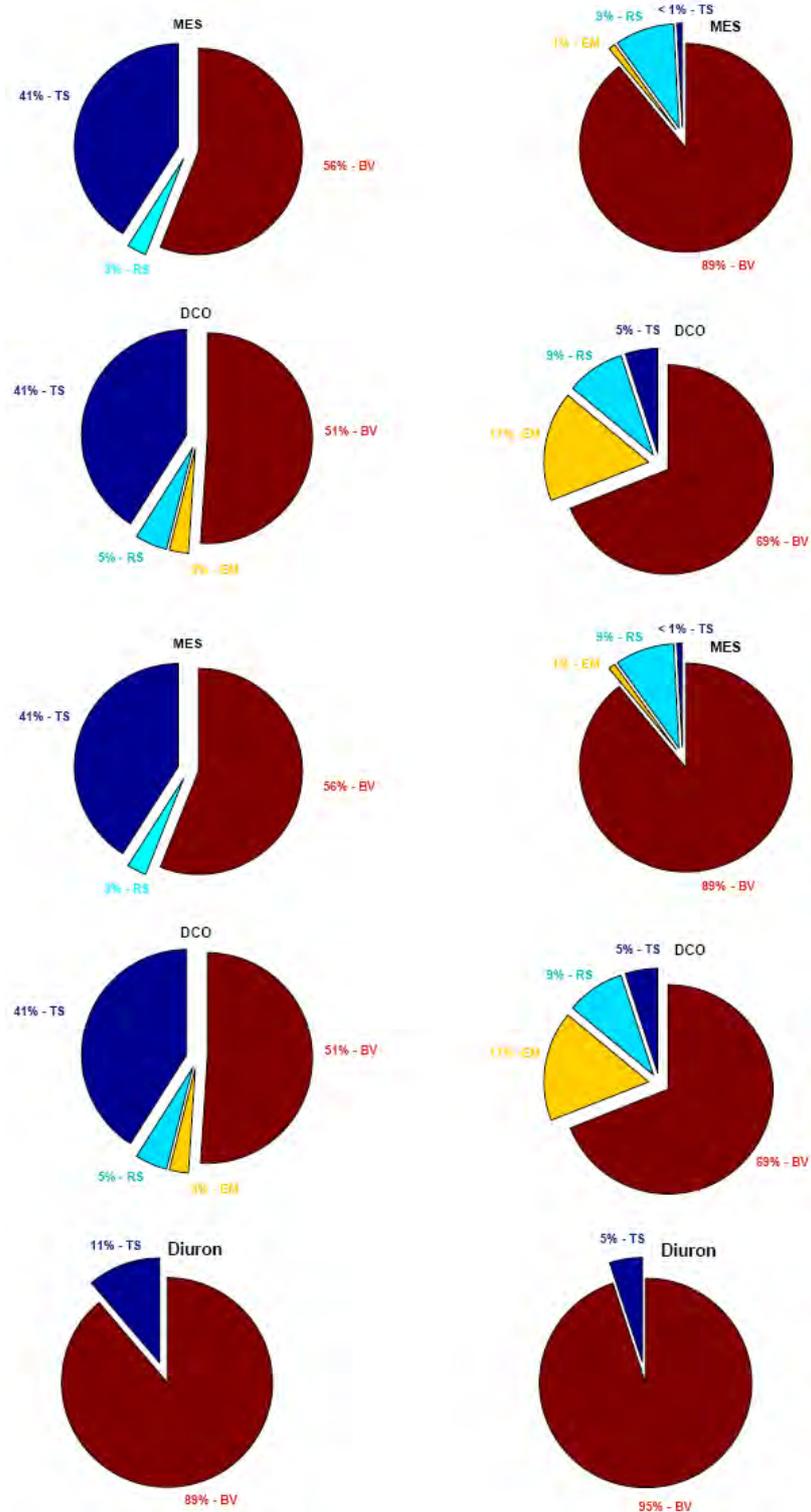
Pour les rejets de temps sec, sauf pour MES et DCO, les CME sont plus élevées à Chassieu qu'à Ecully mais leurs flux sont négligeables à Chassieu en raison du volume très faible des rejets de temps sec.

En ce qui concerne les RUTP :

- les CME et les flux de MES et DCO sont en moyenne plus élevées à Ecully qu'à Chassieu et inversement pour les métaux,
- la DCO et les HAP sont assez majoritairement particulaires pour les deux sites,
- seul la fraction particulaire est toujours majoritaire pour Pb et variable pour les autres métaux prioritaires selon les événements pour les deux sites

À titre de bilan global de cette partie, nous indiquons quelques résultats relatifs aux contributions aux flux totaux dans les RUTP (Figure 13-1). Des valeurs médianes ont été estimées à partir des mesures. Il apparaît clairement que la contribution des rejets de temps

sec est assez importante à Ecully. Les méthodes d'estimation de ces contributions et d'autres résultats sont donnés dans Becouze (2010).



**Figure 13-1.** Contribution médiane de différentes sources au flux polluants des RUTP à Ecully (gauche et Chassieu (droite) [TS = rejets de temps sec, RS = retombées atmosphériques sèches, EM = eaux météoriques et BV = production du bassins versant] (Becouze, 2010).

## **Partie III. Modélisation des flux polluants – revue bibliographique et méthodes**

Il existe plusieurs types de modèles des flux polluants des rejets urbains de temps de pluie (RUTP) : les modèles de concentration caractéristique de site, les modèles de concentration moyenne ou masse événementielle et les modèles de pollutogramme. Les approches utilisées pour le développement de ces différents types de modèles sont multiples : statistiques, probabilistes, empiriques ou conceptuelles.

Les définitions de ces approches de modélisation diffèrent selon les auteurs. Dans cette étude, trois approches différentes sont utilisées :

- l'approche statistique pour les modèles de régression, correspondant à des relations, non soutenues nécessairement par une théorie, entre la variable à modéliser et des variables dites explicatives,
- l'approche empirique dans laquelle les modèles sont établis à partir d'analyses préalables des données expérimentales, analyses éventuellement associées à des éléments théoriques et
- l'approche conceptuelle correspondant à la description et à la représentation théoriques des processus en jeu par des lois physiques simplifiées.

Cette partie comprend deux chapitres : le premier est consacré à une revue bibliographique sur la modélisation des flux polluants des rejets urbains de temps de pluie et le deuxième à la description des différentes techniques et méthodes de modélisation utilisées dans notre étude.



## 14 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### 14.1 Introduction

Si de nombreuses études ont concerné la modélisation des flux de MES et DCO, très peu d'études portant sur la modélisation des flux de polluants prioritaires dans les rejets urbains de temps pluie sont à ce jour disponibles. En effet, la notion de polluant prioritaire, au sens de la DCE, ne date que de 2000. Toutefois, depuis plus d'une trentaine d'années, plusieurs études de modélisation qualitative des RUTP ont concerné un certain nombre de polluants considérés aujourd'hui comme prioritaires. C'est par exemple le cas du plomb (Rossi, 1998 ; Ackerman et Schiff, 2003) et du Benzopyrène (Herrman, 1981). Les connaissances issues de ces études antérieures servent donc de base à cette recherche.

Le développement des modèles de flux polluants des RUTP est un challenge nécessaire mais assez difficile à relever. Par exemple, pour une meilleure représentation du phénomène, de nombreux processus sont à considérer : i) l'accumulation des polluants de diverses origines à la surface des bassins versants au cours du temps sec précédant les événements pluvieux, ii) l'érosion et le transfert par le ruissellement de la masse de polluants accumulés, iii) les processus de transformations physiques, chimiques et biologiques dans les réseaux, et bien d'autres (Chocat *et al.* 2007). Malheureusement, la plupart de ces processus est à ce jour assez mal connue.

Selon l'échelle de temps considérée, les modèles de flux polluants des RUTP peuvent être regroupés en trois principaux types (Mourad, 2005) : i) les modèles de concentration caractéristique de site, ii) les modèles de concentration moyenne ou masse événementielle et iii) les modèles de pollutogramme. L'insuffisance des connaissances physiques des processus d'accumulation et de transfert des polluants, le caractère aléatoire des événements pluvieux, des paramètres climatiques (vent, température, etc.), le coût élevé du nombre de mesures nécessaires, etc., limitent le développement des modèles à l'aide de lois strictement physiques. Par conséquent, les approches sont de types statistiques, empiriques ou conceptuelles (Zoppou, 2001 ; Bertrand-Krajewski, 2007).

Pour tous ces modèles, les formulations mathématiques peuvent être simples (sans description explicite des processus) ou détaillées (avec description explicite des processus). Les modèles qui en résultent comportent tous des paramètres (plus ou moins nombreux) inconnus d'où la nécessité de leur calage (estimation des valeurs de ces paramètres inconnus) et de leur vérification (évaluation de la capacité prédictive) de ces modèles.

Différentes méthodes sont utilisées pour le calage des modèles hydrologiques : la méthode des moindres carrés ordinaires plus adaptée aux modèles de régression linéaire (Driver et Tasker, 1990), l'algorithme de Powell (Zug *et al.* 1999), les algorithmes génétiques (Preis et Ostfeld, 2007 ; Massoudieh *et al.* 2008), les méthodes de Monte Carlo par Chaîne de Markov (Kanso *et al.* 2006 ; Freni *et al.* 2008), etc.

Les méthodes de vérification sont des processus permettant d'évaluer la capacité du modèle à reproduire les observations non utilisées dans l'étape de calage (Hassan, 2003). Ce sont alors des processus basés sur le sous-échantillonnage ou le ré-échantillonnage de l'échantillon d'origine. Le Bootstrap (Efron, 1979 ; Hall, 1988) par exemple constitue une des méthodes de vérification des modèles les plus connues. De nombreux critères numériques sont utilisés pour évaluer les performances des calages et / ou des vérifications (voir par

exemple WMO 1975 ; Kachroo, 1992). La RMSE (*Root Mean Squared Error*) (Efron, 1978) et le coefficient ou critère de Nash-Sutcliffe (*NS*) (Nash et Sutcliffe, 1970 ; Legates et McCabe, 1999) sont notamment deux des critères numériques souvent utilisés en hydrologie. Ces calages et vérifications doivent être effectués de manière objective, c'est-à-dire à partir des observations ou mesurages locaux puisque chaque bassin versant a une dynamique qui lui est propre (occupations des sols, types de réseau, etc.). Cette nécessité de disposer des mesures locales peut constituer un frein à la modélisation des flux polluants, surtout dans un cadre opérationnel, à cause notamment du coût (en temps et en argent) élevé des campagnes de mesure (Gromaire *et al.* 2002 ; Freni *et al.* 2009). Elle est cependant fondamentale pour l'obtention de résultats pertinents. De plus, ces modèles sont très dépendants des données expérimentales (Driver et Tasker, 1990 ; Mourad, 2005 ; Mourad *et al.* 2005).

Un modèle de flux polluants des RUTP est une représentation partielle d'un phénomène. Il convient donc d'estimer son incertitude, c'est-à-dire de déterminer un intervalle de variation des estimations du modèle. Cet intervalle doit inclure avec une certaine probabilité de confiance l'espérance des "valeurs vraies" des observations. Malheureusement, ce calcul n'est que très peu effectué (Gaume *et al.* 1998 ; Willems, 2000 ; Kanso *et al.* 2005 ; Freni *et al.* 2009).

Il existe de nombreuses revues bibliographiques consacrées à la modélisation des flux polluants des RUTP (Overton et Meadows, 1976 ; Beven et Binley, 1992 ; Bertrand-Krajewski *et al.* 1993 ; Zoppou, 1999 et 2001 ; Burton et Pitt, 2001 ; Elliot et Trowsdale, 2007). Chacune de ces synthèses traite un aspect spécifique de la modélisation. Par exemple, celle de Bertrand-Krajewski *et al.* (1993) traite les aspects liés aux processus de production et de transport des sédiments dans les réseaux d'assainissement et celles de Zoppou (1999 et 2001) concerne les différentes méthodes et approches de modélisation.

Une revue bibliographique complète dépasse le cadre de notre étude. Par conséquent, seuls quelques éléments en lien direct avec notre travail de thèse sont présentés dans cette revue bibliographique. Elle comprend cinq paragraphes : i) description des mécanismes de production et de transfert des polluants, ii) différents types de modèles, iii) différentes approches de modélisation et iv) différentes méthodes de calage et vérification. Enfin, un dernier paragraphe est consacré à la conclusion.

#### **14.2 Mécanismes de production et transfert des polluants**

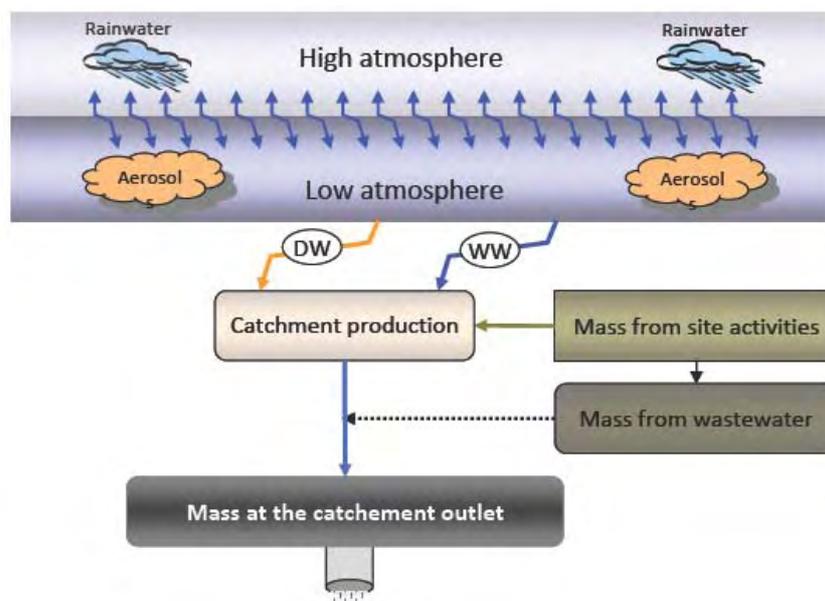
Globalement, les flux polluants observés dans les RUTP à l'exutoire d'un bassin versant dépendent principalement de la masse accumulée en temps sec et du volume total de la pluie (Soonthornnonda *et al.* 2008 ; Freni *et al.* 2009). A cela s'ajoutent la masse et le volume apportés par les eaux usées dans le cas d'un réseau unitaire.

Plusieurs études (Pacyna, 1984 ; D'Almeida *et al.* 1991 ; Ceron *et al.* 2002) ont montré que la masse de polluants accumulée sur la surface du bassin versant provient principalement de deux sources différentes : les retombées atmosphériques sèches et la production du bassin versant à travers l'occupation des sols (activités industrielles, commerces, voiries, travaux domestiques et de génie civil, etc.). D'autre part, les eaux météoriques elles mêmes chargées en polluants (Chocat, 1997), l'entraînement par les gouttes de pluie des particules en suspension dans l'atmosphère et la dissolution des matériaux des infrastructures

urbaines par les eaux météoriques à cause notamment de leur caractère relativement acide constituent aussi d'autres apports de polluants des RUTP (Brinkmann, 1985).

Les retombées atmosphériques sèches sont des agrégats d'aérosols qui se forment dans la basse atmosphère (4000 m d'altitude environ) (Galloway *et al.* 1982). Véhiculant divers polluants dont les polluants prioritaires, elles finissent par se déposer sur les surfaces urbaines sous l'action de la gravité lorsque leurs masses deviennent suffisantes pour résister à l'agitation moléculaire de l'air. Ces retombées atmosphériques sèches sont d'origines locales et exogènes (Lantzy et Mackenzie, 1979 ; Nriagou, 1989 ; Morselli *et al.* 2003). Les gouttes de pluie sont des mélanges de vapeurs d'eau et de particules qui se forment dans la haute atmosphère (10000 m d'altitude) (Golomb *et al.* 1997 ; Galloway *et al.* 1982 ; Flament, 1985). Pour les mêmes raisons que les retombées atmosphériques, elles finissent par atteindre les surfaces urbaines soit sous forme liquide (bruine, pluie, averse) ou solide (neige, grêle, grésil,...) suivants les conditions thermodynamiques de l'atmosphère (Byers, 1965 ; Houghton, 1985 ; Rigby et Toumi, 2008).

La Figure 14-1 constitue un schéma simplifié des processus de production / transfert des polluants des RUTP.



**Figure 14-1.** Schéma conceptuel de la production et des transferts des polluants des RUTP [*Dry Weather ; Wet Weather*]

Au cours des périodes sèches, les retombées atmosphériques sèches et les produits issus de l'activité anthropique (production du bassin versant) s'accumulent sur les surfaces urbaines. Au moins théoriquement et dans des conditions non perturbées, cette masse devrait augmenter avec la durée de temps sec. Mais en réalité, elle est soumise à des pressions climatiques (vents, température, etc.) et anthropiques (nettoyage des voiries et circulation automobile, etc.) qui la modifient quantitativement (disparition au cours du balayage des voiries ou dispersion et remise dans l'atmosphère par les vents par exemple) et qualitativement (transformations physico-chimiques liées aux conditions de température par exemple) de manière plus ou moins forte selon les cas (Cerón *et al.* 2002).

Lors d'un événement pluvieux, les eaux météoriques tombant sur les surfaces urbaines contiennent elles mêmes des polluants. De plus, avec un pH moyen de 4 environ (Tuncel et Ungör, 1995 ; Beysens *et al.* 2007), ces eaux météoriques, en lessivant les infrastructures urbaines, provoquent la dissolution partielle des matériaux qui composent ces infrastructures (toitures métalliques, bétons, peintures, etc.). D'autre part, l'impact des gouttes de pluie sur les surfaces urbaines provoque l'érosion des particules accumulées au cours du temps sec en les rendant facilement transportables.

L'ensemble est ensuite entraîné vers l'exutoire du réseau par le ruissellement sur les surfaces imperméables et l'écoulement dans le réseau. Dans ce dernier, il peut y avoir soit remise en suspension de la totalité ou d'une partie des éventuels dépôts antérieurs, ou sédimentation d'une partie des polluants particulaires contenus dans les eaux de ruissellement selon l'énergie et la vitesse de l'écoulement (Bertrand-Krajewski, 2007). Il peut également se produire des processus de transformations bio-physico-chimiques. Mais ces derniers sont en général considérés comme négligeables à l'échelle du temps de séjour relativement court des eaux pluviales dans les réseaux. Dans le cas d'un réseau unitaire, il s'ajoute une contribution des eaux usées à la charge totale des polluants des rejets urbains de temps de pluie à l'exutoire du réseau (Chocat *et al.* 2007).

### 14.3 Différents types de modèles

Comme indiqué précédemment, les modèles de flux polluants des rejets urbains de temps de pluie sont de trois types différents selon l'échelle de temps considérée : les modèles de concentration caractéristique de site, ii) les modèles de masse ou concentration moyenne événementielle et iii) les modèles de pollutogramme. Ce paragraphe décrit ces trois types de modèles.

#### 14.3.1 Modèles de concentration caractéristique de site (CMS)

A l'échelle du bassin versant, un tel modèle correspond à une concentration moyenne à estimer et à attribuer à un polluant donné pour un site donné quel que soit l'événement pluvieux (Figure 14-2). Cette concentration est ensuite multipliée par les volumes écoulés par temps de pluie pour évaluer la masse du polluant.

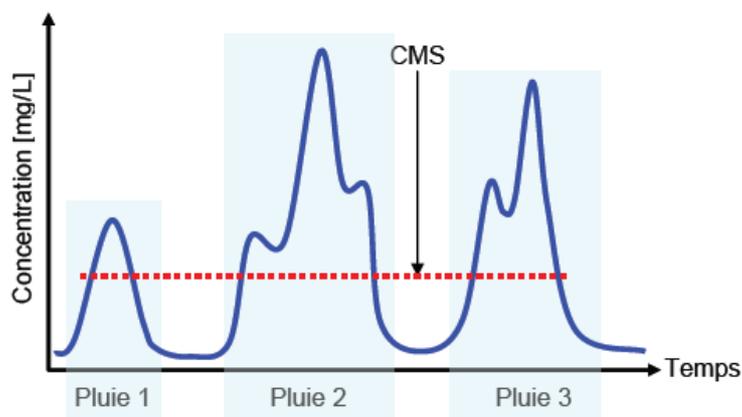


Figure 14-2. Schéma d'un modèle de concentration caractéristique de site (CMS)

L'établissement d'un modèle de concentration caractéristique de site exige peu d'informations. Par exemple, aucune information structurelle du réseau ou relative aux processus n'est nécessaire. De plus, le calcul est assez simple et n'exige aucun logiciel spécifique. Toutefois, l'évaluation de l'incertitude d'une valeur de CMS peut s'avérer plus délicat compte tenu des problèmes de représentativité des observations utilisées dans le calcul. En pratique, deux approches sont utilisées pour estimer la concentration caractéristique de site d'un polluant : i) à partir de la littérature ou des valeurs caractéristiques nationales ou régionales (Schueler, 1987 ; Chiew et McMahon, 1999) et ii) à partir de campagnes de mesure locales (Rossi, 1998 ; Ackerman et Schiff, 2003 ; Mourad 2005 ; Chua *et al.* 2009).

Dans le premier cas, la difficulté réside dans le choix des valeurs à considérer. En effet, les valeurs données dans la littérature varient en général très fortement pour un même polluant d'une étude à l'autre, d'un événement pluvieux à l'autre et d'un bassin versant à l'autre. Un mauvais choix peut donc entraîner des biais importants dans l'estimation d'une masse annuelle par exemple. Dans le second cas, l'estimation d'une concentration caractéristique de site nécessite d'effectuer un certain nombre de mesures expérimentales. Il s'agit de collecter des échantillons moyens événementiels dans lesquels sont analysées les concentrations moyennes des polluants étudiés. Ensuite, la concentration caractéristique de site est obtenue en calculant simplement la moyenne des concentrations moyennes mesurées. Il s'agit le plus souvent d'une simple moyenne arithmétique (14-1).

$$CMS = \frac{\sum_{i=1}^n EMC_i}{n} \quad (14-1)$$

avec  $CMS$  la concentration caractéristique de site,  $EMC_i$  la concentration moyenne événementielle observée de l'événement  $i$  et  $n$  le nombre d'événements mesurés.

L'incertitude  $\sigma_{CMS}$  sur la moyenne arithmétique peut être calculée par (14-2). Toutefois, le calcul de l'incertitude par (14-2) n'est valable que si la variance réelle des CME est connue : cas d'une population. Ce qui rarement le cas notamment en hydrologie urbaine (Helsel et Hirsch, 2002). Ainsi, en pratique, le calcul est très souvent effectué par (14-3) qui tient compte du fait que la variance réelle des CME est inconnue et théoriquement toujours un peu plus élevée que la variance de l'échantillon, d'où  $(n - 1)$  dans (14-3).

$$\sigma_{CMS} = \frac{\sigma_{EMC}}{\sqrt{n}} \quad (14-2)$$

$$\sigma_{CMS} = \frac{\sigma_{EMC}}{\sqrt{n-1}} \quad (14-3)$$

avec  $\sigma_{EMC}$  l'écart type des concentrations moyennes événementielles.

Un intervalle de variation avec un niveau de confiance  $(1-\alpha)$  souhaité des valeurs de la concentration caractéristique de site peut également être établi en utilisant soit (14-4) (cas d'une population) ou (14-5) (cas d'un échantillon).

$$CMS - t_{\frac{\alpha}{2}} \times \frac{\sigma_{EMC}}{\sqrt{n}} < CMS < CMS + t_{\frac{\alpha}{2}} \times \frac{\sigma_{EMC}}{\sqrt{n}} \quad (14-4)$$

$$CMS - t_{\frac{\alpha}{2}} \times \frac{\sigma_{EMC}}{\sqrt{n-1}} < CMS < CMS + t_{\frac{\alpha}{2}} \times \frac{\sigma_{EMC}}{\sqrt{n-1}} \quad (14-5)$$

avec  $t_{\alpha/2}$  le coefficient de Student.

Une moyenne arithmétique est très sensible aux valeurs extrêmes, surtout pour un échantillon de petite taille. Une alternative pourrait consister à considérer plutôt la moyenne tronquée, moins sensible aux données extrêmes, à la place de la moyenne arithmétique. Pour rappel, une moyenne tronquée est calculée comme une moyenne arithmétique après avoir ôté les observations extrêmes de l'échantillon. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que les concentrations moyennes événementielles d'un polluant suivent généralement une distribution log-normale (US EPA, 1983 ; Mourad 2005). Après avoir confirmé cette tendance, la moyenne d'une distribution log-normale  $CMS_L$  (14-6) doit être préférée à la moyenne arithmétique. L'incertitude type et l'intervalle de confiance de  $CMS_L$  peuvent être calculés respectivement par (14-7) et (14-8).

$$CMS_L = \exp\left(\mu_{EMC} + \frac{\sigma_{EMC}^2}{2}\right) \quad (14-6)$$

$$\sigma_{CMS_L} = \left(\exp\left(\mu_{EMC} + \frac{\sigma_{EMC}^2}{2}\right)\right) \sqrt{\exp(\sigma_{EMC}^2) - 1} \quad (14-7)$$

$$\frac{CMS_L}{\exp\left(t_{\frac{\alpha}{2}} \times \frac{\sigma_{EMC}}{\sqrt{n}}\right)} < CMS_L < CMS_L \left(\exp\left(t_{\frac{\alpha}{2}} \times \frac{\sigma_{EMC}}{\sqrt{n}}\right)\right) \quad (14-8)$$

avec  $\sigma_{EMC}$  et  $\mu_{EMC}$  respectivement l'écart type et la moyenne des concentrations moyennes après transformation logarithmique.

D'autres alternatives à la moyenne arithmétique peuvent être la moyenne pondérée (dont les poids sont les volumes événementiels)  $CMS_p$  (14-9) ou la moyenne géométrique  $CMS_G$  (14-10) (Nimmo et Fones, 1996).

$$CMS_p = \frac{\sum_{i=1}^n (EMC_i \times V_i)}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (14-9)$$

$$CMS_G = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n EMC_i} \quad (14-10)$$

avec  $V_i$  le volume de l'événement  $i$ .

Le choix de l'une de ces moyennes par rapport à l'autre doit être effectué de manière objective, en tenant compte des conditions et objectifs de l'étude. Les modèles de concentrations ou masses caractéristique de site sont utilisés en générale pour l'autosurveillance (Piriou *et al.* 2000), l'évaluation des masses annuelles et l'évaluation des risques sur le milieu naturel (Schiff, 1996).

#### 14.3.2 Modèles de concentrations moyennes ou masses événementielles

La Figure 14-3 montre un schéma d'un modèle de concentration moyenne ou masse événementielle. Il s'agit d'une concentration attribuée à un polluant pour un site et un événement donné. D'échelle événementielle, le développement de ces modèles nécessite des informations à la fois sur les caractéristiques du bassin versant (surface totale, coefficient d'imperméabilisation, type de réseau, etc.) et sur les événements pluvieux (durée de temps sec, intensité moyenne ou maximale, hauteur totale précipitée, etc.) contrairement aux modèles de concentration caractéristique de site. De plus, leur calcul peut exiger des logiciels spécifiques. Stochastiques ou empiriques, ces modèles peuvent être soit simples ou détaillés avec des niveaux de complexité différents.

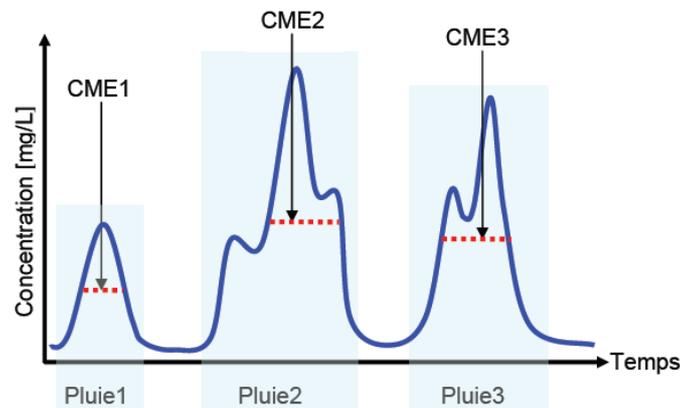


Figure 14-3. Schéma d'un modèle de concentration moyenne événementielle (CME)

Les modèles détaillés concernent pour la plupart des modèles de masses événementielles (Freni *et al.* 2009 ; Sheng *et al.* 2008 ; Lindblom *et al.* 2007). En revanche, la plupart des modèles simples sont des modèles de concentrations moyennes événementielles (May et Sivakumar, 2009 ; Stow *et al.* 2006 ; Driver et Tasker, 1990). En général, il semble en général plus facile d'obtenir un modèle performant pour les masses événementielles que pour les concentrations moyennes événementielles. Cela s'explique par le fait que la masse, produit de la concentration et du volume écoulé, est fortement liée au volume écoulé qui ne constitue qu'une des variables explicatives de la concentration.

Les modèles de régression multiple sont utilisés dans la plupart des cas pour les concentrations moyennes événementielle (Driver et Tasker, 1990 ; Mourad, 2005) et les modèles conceptuels pour les masses événementielles (Sartor *et al.* 1974 ; Soonthornnonda et Christensen, 2008).

Les modèles de concentration moyenne ou masse événementielle sont utilisés pour comprendre et prédire, en fonction des caractéristiques des événements pluvieux et des

bassins versants, la variabilité des flux polluants événementiels. Leur utilisation opérationnelle est cependant assez peu répandue notamment à cause de leur relative complexité et des difficultés d'usage des rares logiciels qui les proposent (Gromaire *et al.* 2002).

#### 14.3.3 Modèle de pollutogrammes

La Figure 14-4 montre un schéma d'un modèle de pollutogramme. D'échelle de temps plus fine que les deux précédents modèles, un pollutogramme montre l'évolution temporelle des flux polluants des RUTP au cours d'un événement pluvieux (Chocat, 1997). Il est exprimé soit en débit massique ou en concentration.

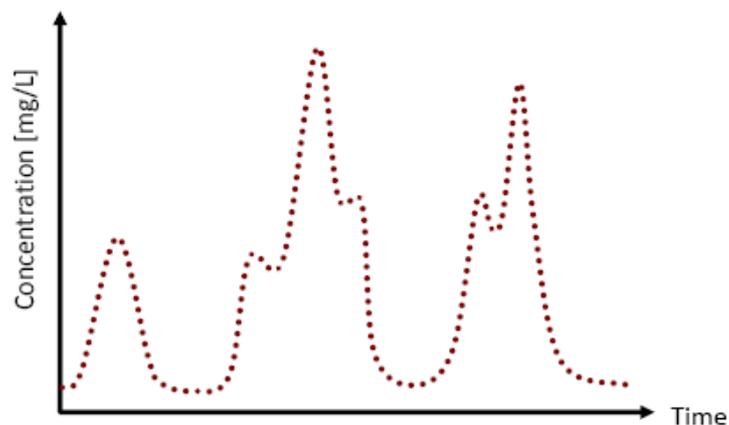


Figure 14-4. Schéma simplifié d'un pollutogramme

Les pollutogrammes constituent les modèles de flux polluants les plus complexes et leur établissement nécessite plus d'informations que les deux précédents modèles. Ces informations concernent à la fois la structure du réseau, celle du bassin versant et aussi les caractéristiques des événements pluvieux (Bertrand-Krajewski, 2007). Ils comprennent en général un module hydraulique (variation de débit) et des modules de production / transfert des polluants. Le coût et la difficulté liés à la mesure de ces informations limitent le développement et l'utilisation de ces types de modèles dans un cadre opérationnel (Gromaire *et al.* 2002). Ce sont pour la plupart des modèles conceptuels détaillés, c'est-à-dire avec des formulations théoriques explicites des principaux processus mis en jeu.

Zug *et al.* (1999) ont proposé une version modifiée du modèle conceptuel de transfert des polluants disponible dans SWMM (*Storm Water Management Model*) (Rossman, 2009) pour l'intégrer dans HORUS dans le but d'estimer des pollutogrammes. L'étude a conclu que cette version modifiée du modèle de SWMM permettait de reproduire de manière satisfaisante uniquement les pics de concentration et les concentrations en début et fin d'écoulement.

Egodawatta *et al.* (2007) ont utilisé les pollutogrammes pour comprendre comment la masse de polluants accumulée sur une surface urbaine au cours du temps sec est transférée par le ruissellement. Leur conclusion est que seule une fraction de cette masse accumulée est transportée par le ruissellement.

Plusieurs autres auteurs ont utilisé les pollutogrammes pour comprendre d'autres aspects des processus de production / transfert des polluants : par exemple Freni *et al.* (2009) et Kanso *et al.* (2006) pour les aspects liés calage et à l'évaluation d'incertitude des modèles ainsi que Chu *et al.* (2008) pour l'aspect opérationnel.

#### 14.4 Approches de modélisation

Comme indiqué précédemment, il existe deux principales approches de modélisation des flux polluants des RUTP : i) l'approche simple ou globale dans laquelle le modèle ne comporte en général qu'une seule équation sans formulation explicite des processus de production / transfert des polluants et ii) l'approche détaillée dans laquelle les modèles sont formulés à l'aide de plusieurs équations correspondant explicitement aux principaux processus de production / transfert (accumulation en temps sec, apport atmosphérique, érosion et entraînement par ruissellement, etc.). Ce paragraphe décrit ces deux approches.

##### 14.4.1 Approche simple ou globale

Il s'agit en général de modèles statistiques (régression multiple) ou empiriques. Trois raisons principales limitent le développement des modèles à base strictement physiques : i) le caractère aléatoire des événements pluvieux, ii) la méconnaissance et le caractère indéterministe de certains processus et iii) l'absence ou la difficulté d'estimer l'amplitude de variation de certaines variables d'état (masse produite par l'activité du bassin versant, masse apportée par les eaux météoriques, etc.). En effet, plusieurs facteurs (météorologiques, climatiques et anthropiques) peuvent influencer la masse événementielle d'un polluant. Par exemple, la circulation automobile, une des sources de polluants, notamment les HAP, est connue uniquement au moyen d'informations statistiques (Thomson *et al.* 1997 ; Tuccillo, 2006 ; Lau *et al.* 2009). Or cette mesure de tendance peut avoir une incertitude assez élevée et par conséquent introduire un biais dans l'estimation de la masse.

L'approche de modélisation par régression multiple concerne à ce jour l'essentiel des modèles simples de masses et concentrations moyennes événementielles. Les premiers travaux de modélisation des flux polluants des RUTP à l'aide des modèles de régression multiple datent de la fin des années 1970 (Marsalek, 1974 ; Jewell et Adrian, 1981 ; Ellis *et al.* 1986 ; Drivers et Tasker, 1988 et 1990). Dans l'étude de Drivers et Tasker (1990), il s'agissait des modèles de régression de type puissance (log-linéaire) dont la forme générale est donnée par (14-11). Les volumes écoulés et 11 polluants dont DCO, MES, Cu et Pb et 99 bassins versants des Etats-Unis, données NURP *Nationwide Urban Runoff Program* (US EPA, 1993), ont été concernés par cette étude de Drivers et Tasker (1990).

$$\hat{Y} = b_0 \prod_{i=1}^n X_i^{b_i} \quad (14-11)$$

avec  $Y$  la variable à modéliser ou prédicteur (masse ou concentration moyenne événementielle d'un polluant),  $b_0$  et  $b_i$  les paramètres du modèle,  $X_i$  les variables explicative ou prédicteur  $i$  et  $n$  le nombre de variables explicatives.

Les modèles de régression sont construits à partir d'observations locales (sauf si il y a de bonnes raisons d'utiliser des observations exogènes). Ces observations incluent à la fois le prédicteur (masse ou concentration moyenne événementielle) et un ensemble de

prédicteurs (durée de temps sec antérieur, intensité de la pluie et hauteur totale précipitée par exemple) supposées *a priori* explicatives des observations du prédicteur. Avec cet ensemble de prédicteurs, le choix final pour le modèle est effectué soit sur la base des connaissances du modélisateur, soit par essai erreur ou au moyen des critères numériques (coefficient de corrélation ou analyse de variance, etc.).

D'autres méthodes de sélection de prédicteurs, connues sous le nom de *stepwise*, sont basées sur l'utilisation des algorithmes automatiques d'aide à la sélection (Marsalek, 1974 ; Ellis *et al.* 1986 ; Driver et Tasker, 1990). Le principe consiste à introduire ou supprimer dans la régression, l'une après l'autre, des prédicteurs candidats sur la base d'un ou de plusieurs critères statistiques (coefficient de détermination  $R^2$ , statistiques  $t$  et  $F$ , etc.). Cependant, l'utilisation de ces méthodes automatiques suscite de nombreuses critiques dont l'interdépendance des choix des prédicteurs par exemple (Tomassone *et al.* 1992 et 1993 ; Confais et Le Guen, 2006). En effet, l'introduction et / ou la suppression d'un prédicteur candidat dépend des prédicteurs auparavant inclus dans la régression. Ce sont donc des techniques à utiliser uniquement dans le cas de grands nombres de prédicteurs candidats et à l'absence d'argument objectif pour faire un choix rationnel (Tomassone *et al.* 1992). Ils doivent être considérés avant tout comme des outils permettant de faire un apprentissage des données. Le choix des prédicteurs une fois établi, les paramètres inconnus du modèle de régression multiple doivent être estimés par une des nombreuses méthodes disponibles : moindres carrés robustes (*IRLS*), algorithme de Levenberg-Marquardt (*ALM*), algorithmes génétiques, etc.

Dans Driver et Tasker (1990), les modèles de régression ont été utilisés pour prédire les flux de 11 polluants dont DCO, MES, Cu et Pb. Les prédicteurs mesurés comptaient 13 variables hydrologiques (hauteur totale précipité, intensité moyenne, etc.), une variable liée aux conditions de temps sec précédant la pluie (durée de temps sec) et quelques variables caractéristiques des bassins versants (occupation des sols, surface imperméable, etc.). Le choix des prédicteurs du modèle pour un polluant et un bassin versant donnés a été effectué par la méthode de Stepwise développée par Draper et Smith (1981 et 1998). Les modèles obtenus de type (14-12) ont été linéarisés par transformation à l'aide du logarithme décimal par (14-13).

$$\hat{Y} = \beta_0 \prod_{i=1}^n X_i^{\beta_i} \times BCF \quad (14-12)$$

$$\log_{10}(\hat{Y}) = \log_{10}(\beta_0) + \sum_{i=1}^n (\beta_i \log_{10}(X_i)) + \log_{10}(BCF) \quad (14-13)$$

avec  $\beta_0$  et  $\beta_i$  les coefficients de régression et  $BCF$  le facteur correcteur de biais.

Les paramètres ont ensuite été estimés par la méthode des moindres carrés ordinaires (*Ordinary Least Squares OLS*). Cette transformation introduirait un biais dans les estimations du modèle d'où le facteur correcteur de biais  $BCF$  calculé par la méthode non paramétrique de Duan (1983). Une des conclusions de l'étude de Driver et Tasker (1990) était que les erreurs standards des estimations variaient entre 57 et 265 % et les erreurs moyennes entre 56 et 334 %. Ce qui signifie une très forte variabilité et sensibilité de ces modèles aux données expérimentales (résultat largement confirmé depuis par d'autres études).

Trois modèles de régression (14-14), (14-15) et (14-16) ont été étudiés dans Mourad (2005) pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles des MES, DCO et demande biologique en oxygène (DBO) des RUTP de 13 bassins versants (France). Ces modèles ont été sélectionnés à partir de la littérature. L'objectif principal de l'étude était l'évaluation de la sensibilité des modèles aux données expérimentales en considérant différents scénarios. Après calage par *OLS*, l'étude a démontré que ces modèles sont fortement sensibles aux données expérimentales utilisées dans leur calage. Elle a conclu qu'il faut disposer d'au moins une vingtaine d'observations pour espérer obtenir un calage relativement stable. Toutefois, une partie des variances souvent très élevées (plus de 100 %) des estimations de (14-14) et (14-15) peut s'expliquer probablement par la très forte corrélation entre la hauteur précipitée  $TP$  et le volume écoulé  $V_e$ . En effet, une des nombreuses conditions à l'utilisation de la méthode des moindres carrés ordinaires est la présence de corrélation forte entre prédicteurs dont la conséquence est une augmentation de la variance des estimations.

$$CME = K ADWP^a I_{\max 5}^b V_e^{c-1} \quad (14-14)$$

$$CME = K TP^a RD^b V_e^{-1} \quad (14-15)$$

$$CME = K ADWP^a TP^b I_{\max 5}^c \quad (14-16)$$

avec  $CME$  la concentration moyenne événementielle (mg/L),  $ADWP$  la durée de temps sec (jour),  $I_{\max 5}$  l'intensité maximale sur 5 minutes (mm/h),  $V_e$  le volume écoulé ( $m^3$ ),  $RD$  la durée de la pluie (heure),  $TP$  la hauteur totale précipitée (mm),  $K$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$  les paramètres du modèle.

Kim et *al.* (2004) ont également utilisé les modèles de régression pour estimer les concentrations moyennes événementielles de la fraction minérale des particules de plus 0.5 cm des RUTP de six communes du sud de la Californie (USA). L'étude a montré pour les échantillons analysés que cette fraction représente 10 % de la masse totale de ces particules. Le modèle de régression utilisé est donné par (14-17). Selon ces auteurs, ce modèle expliquerait 40 à 80 % de la variabilité totale des concentrations événementielles des fractions minérales des particules de plus 0.5 cm de diamètre.

$$CME_{litter} = k ADWP^a TP^b \quad (14-17)$$

avec  $CME_{litter}$  la concentration moyenne événementielle de la fraction minérale des MES (g/L),  $k$ ,  $a$  et  $b$  coefficients de régression,  $ADWP$  la durée de temps sec antérieure (jours) et  $TP$  la hauteur précipitée (cm).

#### 14.4.2 Approche détaillée

Les modèles détaillés des RUTP sont généralement constitués de plusieurs modules. Chaque module correspond à un sous modèle décrivant explicitement un des principaux processus de production ou de transfert. Deux modules sont particulièrement utilisés dans ces modèles : un module de production correspondant à l'accumulation des polluants sur les surfaces urbaines au cours du temps sec précédant un événement pluvieux et un module de transfert permettant l'estimation de la fraction de la masse accumulée transportée par le ruissellement. Certaines rares études intègrent en plus d'autres modules spécifiques à d'autres processus mis en jeu : par exemple les processus de dépôt et mise en suspension

des sédiments dans le réseau (Mourad, 2005) et l'apport des eaux météoriques (Ellis, 1986 ; Göttle, 1978).

Chen et Adams (2006) ont utilisé le module (14-18) pour simuler la masse des polluants accumulée sur les surfaces urbaines au cours du temps sec précédant les événements pluvieux.

$$\frac{dM}{dADWP} = b_0 - b_1 M \quad (14-18)$$

avec  $M$  la masse de polluant par unité de surface ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ),  $b_0$  la constante d'accumulation ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ),  $b_1$  la constante de dispersion ( $\text{h}^{-1}$ ) et  $ADWP$  la durée de temps sec (h).

Neuf polluants dont MES, DCO, Cu, Zn et Fe étaient concernés par cette étude. Il s'agit d'un module d'accumulation exponentielle asymptotique (14-18) dont l'intégrale analytique est donnée par (14-19).

$$M = M_m (1 - \exp(-b_1 t)) + M_0 \exp(-b_1 t) \quad (14-19)$$

avec  $M_m$  ( $b_0/b_1$ ) la constante maximale d'accumulation ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ) et  $M_0$  la masse résiduelle par unité de surface ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ).

Selon ces auteurs, la constante d'accumulation  $C_a$  serait très élevée dans la période qui suit immédiatement un événement pluvieux et elle diminuerait en devenant quasi-constante avec le temps. Autrement dit, plus la durée de temps sec est longue, plus  $C_a$  diminue pour devenir constante. Par ailleurs, ils expliquent que cette diminution serait liée d'une part à l'action des vents et de la circulation automobile et à des phénomènes provoquant une dispersion des particules accumulées, et d'autre part à des phénomènes biochimiques affectant certains polluants. Ce modèle d'accumulation intègre également l'hypothèse de la masse résiduelle  $M_0$  selon laquelle un événement pluvieux ne transporte qu'une partie de la masse de polluants disponible et non la totalité. Par conséquent, il reste toujours une masse résiduelle en fin d'événement. La même hypothèse est admise plusieurs autres auteurs (Charbeneau et Barret, 1998 ; Deletic *et al.* 1997 ; Bertrand-Krajewski *et al.* 1993 et Alley, 1981 par exemple). Une des variantes connue de cette formulation de l'accumulation consiste à négliger le second membre de (14-19) (c'est-à-dire prendre  $M_0 = 0$ ) sous l'hypothèse que le ruissellement pourrait transporter la totalité de la masse disponible. D'autres modèles d'accumulation, beaucoup moins utilisés, consistent à formuler l'accumulation par des lois linéaires (Huber et Dickinson, 1988), puissance (Egodawatta *et al.* 2009), etc.

Le module (14-20) a été utilisé par Freni *et al.* (2009) pour simuler le transfert de masse événementielle  $M_e$  (kg) des MES des RUTP du bassin versant de Fossolo (Bologne, Italie).

$$M_e = M_a \left(1 - e^{-(C I \Delta dr)}\right) \quad (14-20)$$

avec  $\Delta dr$  le pas de discrétisation de la durée du ruissellement.

Avec 40.71 ha de surface totale dont 30.45 ha imperméabilisés, ce bassin est équipé d'un réseau unitaire et se situe dans une zone résidentielle. Ce module de transfert suppose que la masse événementielle des MES peut être décrite par une loi exponentielle dépendant de  $M_a$  (kg) la masse maximale transportable, d'un coefficient d'arrachement des particules  $C$  (mm/h), de l'intensité de la pluie  $I$  (mm/h) et de la durée  $dr$  (h) du ruissellement.  $M_a$  dans ce module de transfert est calculée par (14-21), donc un module d'accumulation linéaire comme indiqué précédemment.

$$M_a = Cc A_0 A_i ADWP + M_0 \quad (14-21)$$

avec  $Cc$  (kg/ha/jour) le coefficient d'accumulation,  $A_0$  (ha) la surface totale du bassin versant,  $A_i$  (ha) la surface imperméable,  $ADWP$  (jours) la durée du temps sec et  $M_0$  (kg) la masse résiduelle.

Qu'il soit simple ou détaillé, statistique, empirique ou conceptuel, un modèle de flux polluant des RUTP comporte toujours des paramètres inconnus, plus ou moins nombreux. Par conséquent, il doit être calé et vérifié à partir des mesures expérimentales. Après l'évaluation des performances du calage et de la vérification, les incertitudes sur les estimations du modèle de flux polluants doivent être évaluées afin de définir son domaine d'application. Les méthodes de calage, de vérification et d'évaluation d'incertitudes utilisées dans notre étude sont décrites dans le chapitre suivant.

#### 14.5 Conclusion de la revue bibliographique

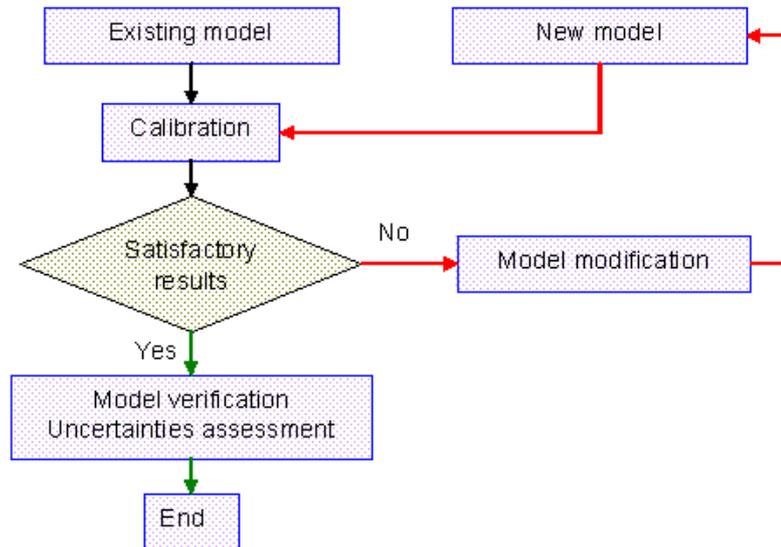
Les premières études de modélisation des flux polluants des rejets urbains de temps de pluie ont plus d'une trentaine d'année. Trois principaux types de modèles peuvent être distingués selon l'échelle de temps considérée. De la plus longue à la plus courte échelle, il s'agit respectivement des modèles de concentration caractéristique de site, de concentrations moyennes événementielles et des pollutogrammes.

A défaut de pouvoir les formuler de manière purement physique, en raison notamment du caractère aléatoire des événements pluvieux et du caractère indéterministe de certains processus, ces modèles sont principalement des modèles statistiques, empiriques ou conceptuels, avec des niveaux de complexité plus ou moins élevés. Par conséquent, ils possèdent tous plusieurs paramètres inconnus à estimer (calage) par des méthodes plus ou moins complexes suivant la formulation du modèle. Si la performance du calage est jugée satisfaisante, celle de la vérification doit être évaluée avant toute utilisation du modèle à des fins prédictives. Cette évaluation de performance est effectuée au moyen de critères numériques formels plus ou moins nombreux. Enfin, le domaine d'application de ces modèles doit être clairement défini et l'incertitude des estimations doit être évaluée par des méthodes adéquates.

## 15 METHODES

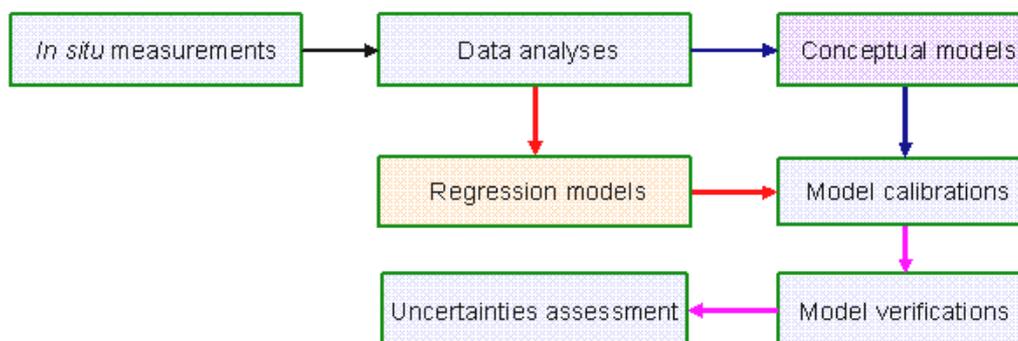
### 15.1 Introduction

La Figure 15-1 schématise la démarche générale adoptée dans cette étude pour la modélisation des flux polluants des RUTP.



**Figure 15-1.** Schéma de la démarche générale adoptée pour la modélisation des flux polluants

Elle consiste tout d'abord à répertorier pour un polluant donné les modèles antérieurs (étude bibliographique) susceptibles d'apporter des éléments utiles. Par exemple, un modèle initialement développé pour les MES sera testé à la fois pour les MES et tout autre polluant lié aux MES, c'est-à-dire les polluants majoritairement particulaires. De nouvelles formulations mathématiques (voir Figure 15-2 pour la description de la procédure appliquée) incluant les modifications (re-formulations) des modèles antérieurs sont testées. Un modèle est validé dans l'étape de calage si et seulement si la performance du calage évaluée au moyen des critères adéquats est jugée satisfaisante. Tout modèle ayant franchi l'étape de calage passe par l'étape de vérification consistant à évaluer sa capacité à prédire les observations n'ayant pas servi dans l'étape du calage. Cette évaluation est effectuée à l'aide d'une méthode prédéfinie : une méthode de validation croisée par exemple. La démarche se termine par une étape d'évaluation de l'incertitude des estimations du modèle.



**Figure 15-2.** Procédure de développement de nouveaux modèles.

Ce chapitre présente les différentes méthodes et techniques utilisées dans cette étude pour la modélisation des flux polluants (MES, DCO et polluants prioritaires) des RUTP. Cinq paragraphes sont développés : i) formulation mathématique des modèles, ii) méthodes de calage, iii) méthodes de vérification, iv) critères d'évaluation de la performance et v) évaluation d'incertitudes.

## 15.2 Formulation mathématique des modèles

La notion de modèle est diversement comprise selon la discipline scientifique et l'objectif considérés (Chocat, 1997 ; Nouvel, 2000 ; Zoppou, 2001 ; Bertrand-Krajewski, 2007). Dans cette étude, un modèle est considéré comme une équation ou un système d'équations permettant de généraliser les observations d'une ou de plusieurs variable(s) d'intérêt. Il s'agit donc d'une formulation mathématique supposée reproduire de manière approchée le comportement d'un phénomène afin de comprendre, de prédire et/ou d'agir. Le phénomène ici concerné est la production et le transfert des polluants des RUTP des bassins versants d'Ecully (réseau unitaire) et de Chassieu (réseau séparatif pluvial) situés dans l'agglomération lyonnaise (France). Les étudiés incluent les modèles de régression, les modèles empiriques et conceptuels.

Simple dans sa forme, la construction d'un modèle de régression multiple consiste tout d'abord à définir le prédicteur : variable dépendante ou à modéliser. Ensuite, la forme du modèle (linéaire, polynomiale, etc.) et ses variables explicatives (prédicteurs ou variables indépendantes) doivent être identifiées. A partir des données expérimentales, deux méthodes permettent de définir la forme du modèle et d'identifier le sous ensemble de ses prédicteurs : les méthodes graphiques et les méthodes numériques.

Les méthodes graphiques consistent à représenter sur des repères, en général en 2D, le prédicteur en ordonnée et les prédicteurs candidats en abscisse. Un prédicteur est retenu lorsqu'une tendance (linéaire ou pas) est observée entre ses valeurs et celles du prédicteur.

Les méthodes numériques sont toutes des méthodes de recherche de corrélation entre le prédicteur et les prédicteurs candidats. Il s'agit le plus souvent des corrélations linéaires. Ces méthodes peuvent être automatiques ou manuelles. Les premières, connues sous le nom de *stepwise* (Draper et Smith, 1998 par exemple pour une description détaillée), sont essentiellement basées sur des tests statistiques (test de Fisher et/ou de Student). En général efficaces, elles présentent cependant l'inconvénient de ne pas toujours garantir l'hypothèse d'indépendance entre les prédicteurs sélectionnés pour le même modèle (Tomassone *et al.* 1992 et 1993 ; Confais et Le Guen, 2006). En effet, la procédure de sélection d'un à un nouveau prédicteur utilisée dans ces méthodes dépend fortement des prédicteurs sélectionnés auparavant. Ce non respect d'indépendance entre prédicteurs a pour conséquence une augmentation de la variance des estimations du modèle. En effet, lorsque deux prédicteurs sont corrélés, toute variation même faible de l'un conduit nécessairement à une variation de l'autre. Ce qui entraîne des variations des valeurs des paramètres ou coefficients de régression et par conséquent des estimations du modèle. En conclusion, ces techniques automatiques, les plus utilisées notamment du fait de leur disponibilité dans la plupart des logiciels de calculs statistiques, doivent être utilisées avec beaucoup de précaution. Elles constituent cependant la meilleure démarche lorsque l'on n'a aucun *a priori* sur la forme du modèle et sur ses prédicteurs. Les techniques manuelles, moins utilisées, peuvent quant à elles produire des résultats assez satisfaisants suivant le

niveau de connaissance du modélisateur sur le phénomène étudié (Tomassone *et al.* 1992). Toutefois, leur mise en oeuvre est assez fastidieuse car non automatisable.

Les formulations empiriques ou conceptuelles, en général plus complexes que les régressions, nécessitent une connaissance minimum du phénomène étudié. Elles consistent à définir tout d'abord la variable à modéliser. Ensuite une description physique, plus ou moins simplifiée, sensée approcher la réalité du phénomène étudié, est effectuée. Cette description est ensuite traduite sous forme d'une équation simple ou d'un système d'équations mettant en jeu un certain nombre de variables et de paramètres. Que ce soit la formulation conceptuelle ou empirique, les paramètres des modèles obtenus peuvent être estimés soit expérimentalement (mesure) ou numériquement (optimisation). D'autre part, comme dans le cas des modèles de régression, la capacité prédictive de ces modèles empiriques et conceptuels doit également être évaluée.

Quelle que soit la démarche de formulation et le type de modèle, les modèles de flux polluants des rejets urbains de temps de pluie comportent tous des nombreux paramètres inconnus. Ces derniers doivent donc être estimés (calage) à partir des données expérimentales, de préférence locales, par des techniques et méthodes adéquates. La performance de cet ajustement doit être évaluée à l'aide de critères formels de satisfaction préalablement définis.

### 15.3 Méthodes de calage

Le calage d'un modèle consiste à estimer les valeurs de ses paramètres inconnus. Il existe plusieurs méthodes de calage des modèles. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : les méthodes manuelles et les méthodes automatiques ou numériques.

Les méthodes manuelles, comme leur nom l'indique, consistent à attribuer manuellement des valeurs aux paramètres du modèle sur la base de l'expertise du modélisateur. Cela est répété jusqu'à l'obtention d'un ajustement jugé satisfaisant d'où l'appellation essais-erreurs souvent employée. Ce sont des méthodes très fastidieuses qui aboutissent rarement à une convergence globale des estimations des paramètres, surtout lorsque le nombre de paramètres est élevé. De plus les résultats obtenus sont toujours subjectifs.

Les méthodes automatiques sont basées sur l'utilisation d'algorithmes numériques permettant d'obtenir automatiquement les valeurs des paramètres du modèle. Le principe consiste à rechercher un jeu optimal de paramètres à partir d'un jeu initial jugé proche du jeu optimal. Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de calage automatique : les algorithmes génétiques (Holland, 1975 ; Goldberg, 1989 ; Davis, 1991 ; Cooper *et al.* 1997 ; Chen et Chang, 1998 ; Rauch et Harremoës, 1999 ; Preis et Ostfeld, 2008), les moindres carrés ordinaires et robustes (Holland et Welsch, 1977 ; Huber, 1981 ; Street *et al.* 1988 ; DuMouchel et O'Brien, 1989), les méthodes dites à région de confiance (Levenberg, 1944 ; Marquardt, 1963 ; More, 1977 ; Coleman et Li, 1996), etc. Le choix d'un algorithme et par conséquent son efficacité, dépend tout d'abord de la formulation mathématique du modèle (linéaire ou pas). En effet, l'utilisation de tout algorithme de calage automatique est soumise à des hypothèses et conditions, plus ou moins nombreuses, à satisfaire afin d'obtenir de résultats satisfaisants. Par exemple, la méthode des moindres carrés ordinaires spécifique aux modèles linéaires ou linéarisables ne sera d'aucune efficacité lorsqu'elle est appliquée à un modèle non linéaire (Granato, 2006).

Les modèles développés dans cette étude incluent à la fois des formes linéaires (certains modèles de régression) et non linéaires (modèles empiriques et conceptuels). Par conséquent, différentes méthodes de calage automatiques, décrites ci-dessous, sont utilisées selon les cas.

### 15.3.1 Moindres carrés ordinaires

La méthode des moindres carrés, (*Ordinary Least Squares OLS*), est une des plus célèbres méthodes utilisées dans l'estimation des paramètres des modèles de régression linéaire. Par définition, un modèle de régression est dit linéaire lorsque les relations entre le prédicteur  $Y$  et les prédicteurs  $X_i$  sont linéaires comme dans (15-1).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n (\beta_i X_i) + \varepsilon \quad (15-1)$$

avec  $Y$  le prédicteur,  $X$  la matrice des prédicteurs,  $\beta_0$  et  $\beta_i$  les coefficients de régression,  $n$  le nombre total de prédicteurs et  $\varepsilon$  le résidu.

Il convient de rappeler les hypothèses sous-jacentes à cette méthode. Ces nombreuses hypothèses sont assez difficiles à satisfaire toutes et en pratique on fait de sorte à ne pas trop s'en éloigner (Chatterjee et Hadi, 1986 ; Tomassone *et al.* 1993). Elles concernent à la fois les résidus  $\varepsilon$  et les prédicteurs  $X_i$  du modèle. Les résidus doivent être des variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées (i.i.d), de distribution normale centrée (moyenne ou une espérance nulle) et de variance  $S^2$   $\varepsilon \sim N(0, S^2)$ . Ils ne doivent être corrélés ni avec le prédicteur, ni avec l'un des prédicteurs, ni entre eux. Les prédicteurs doivent être parfaitement déterminés, c'est-à-dire que leurs valeurs doivent être mesurées ou mesurables sans erreur ou avec une incertitude négligeable par rapport à l'incertitude sur le prédicteur. Aucun prédicteur du modèle ne doit être corrélé avec un autre. Il est important de souligner que la validité des résultats dépend directement de ces hypothèses. Par exemple, l'utilisation de prédicteurs corrélés dans un modèle a pour effet d'augmenter la variance des estimations. Il est donc primordial, avant même le choix d'un modèle, de réfléchir à chacune de ces hypothèses et d'utiliser, après calage du modèle, des méthodes adéquates de vérification.

A partir de (15-1), la méthode des moindres carrés ordinaires consiste à trouver les estimateurs  $b_0$  et  $b_i$  de  $\beta_0$  et des  $\beta_i$  qui minimisent la somme des carrés des écarts  $D$  (15-2) entre les observations  $Y$  et les estimations  $\hat{Y}$  (15-3). Minimiser  $D$  revient tout d'abord à trouver l'expression mathématique de ses dérivées partielles par rapport à chacun des paramètres et les poser égales à zéro (15-4). On obtient donc pour  $b_0$  (15-5) et (15-6) pour les  $b_i$  ( $i > 0$ ). Enfin, la résolution du système permet d'obtenir les valeurs numériques des  $(n + 1)$  paramètres  $b_i$ .

$$D = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = 0 \quad (15-2)$$

$$\hat{Y} = b_0 + \sum_{i=1}^n (b_i X_i) \pm \varepsilon \quad (15-3)$$

$$\frac{\partial D}{\partial b_i} = 0, \forall i = 0 : p \quad (15-4)$$

$$\frac{\partial D}{\partial b_0} = -2 \sum_i^N (Y_i - \hat{Y}_i) \quad (15-5)$$

$$\frac{\partial D}{\partial b_{i>0}} = -2 \sum_i^N X_i (Y_i - \hat{Y}_i) \quad (15-6)$$

avec  $N$  le nombre d'observations.

La plupart des modèles de flux polluants des RUTP de type régression multiple est de la forme (15-7) (Driver et Tasker, 1990 ; Mourad, 2005). On remarque que la forme de ces modèles n'est pas linéaire car la relation entre  $Y$  et les  $X_i$  est de type produit de puissances. Ils peuvent tout de même être calés par *OLS* moyennant une transformation linéaire (linéarisation). Une technique simple consiste par exemple à effectuer une transformation logarithmique (logarithme népérien ou décimal) du modèle. Par exemple, le logarithme décimal a été utilisé dans Driver et Tasker, (1988 et 1990). Les équations (15-8) et (15-9) montrent les différentes étapes d'une transformation linéaire logarithmique de (15-7).

$$Y = b_0 \prod_{i=1}^n X_i^{b_i} + \varepsilon \quad (15-7)$$

$$\log(Y) = \log\left(b_0 \prod_{i=1}^n X_i^{b_i} + \varepsilon\right) \quad (15-8)$$

$$\log(Y) = \log(b_0) + \sum_i^n (b_i \log(X_i)) + \log(\varepsilon) \quad (15-9)$$

En posant :

$$\begin{cases} b'_0 = \log(b_0) \\ Y' = \log(Y) \\ X'_i = \log(X_i) \\ \delta = \log(\varepsilon) \end{cases}$$

on obtient (15-10), modèle linéaire sur lequel *OLS* est directement applicable. Cependant, il est important de noter que  $b_0$  doit être recalculé soit par (15-11) (cas d'une transformation à base du logarithme népérien) soit par (15-12) (cas d'une transformation à base du logarithme décimal).

$$Y' = b'_0 + \sum_{i=1}^n (b_i X'_i) + \delta \quad (15-10)$$

$$b_0 = e^{b'_0} \quad (15-11)$$

$$b_0 = 10^{b'_0} \quad (15-12)$$

D'autres types de modèles non linéaires peuvent également être linéarisés pour une utilisation adéquate de *OLS*. Le Tableau 15-1 donne quelques modèles et leurs méthodes de linéarisation correspondantes.

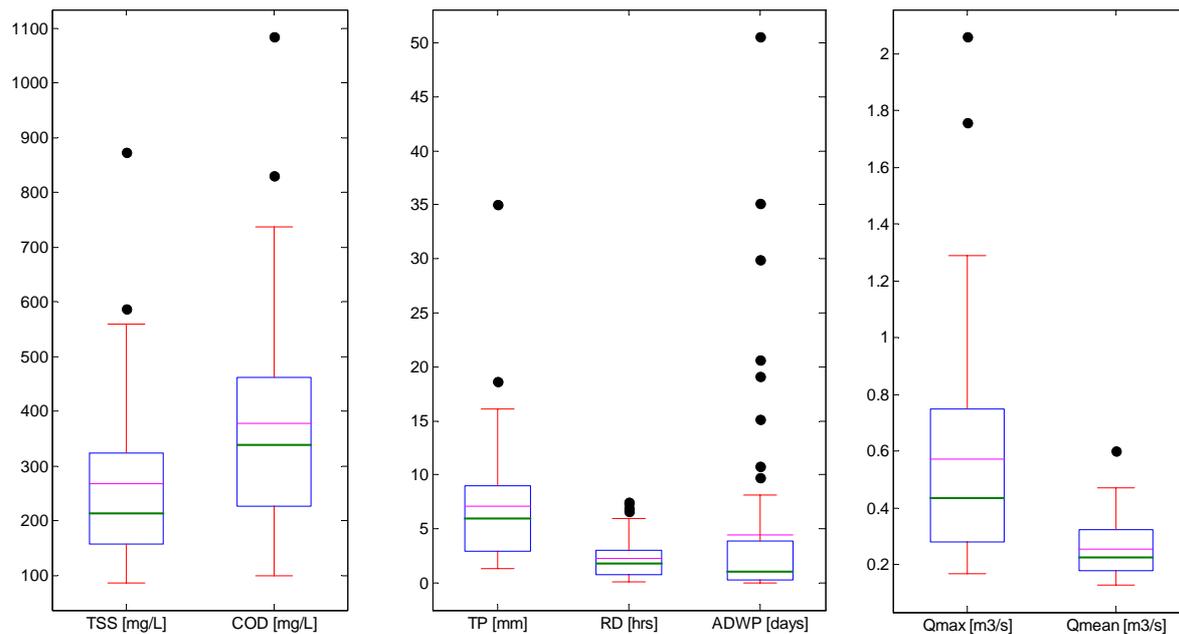
**Tableau 15-1.** Quelques exemples de transformations linéaires possibles des modèles de régression de formes non linéaires [(\*) signifie que l'étude est effectuée dans le domaine de l'hydrologie]

Fonction	Expression	Transformation	Forme linéaire	Exemples
Exponentielle	$y = ae^{bx}$	$y' = \ln(y)$	$y' = \ln(a) + bx$	Detle et Neugebauer, 1997
Puissance	$y = ax^b$	$y' = \ln(y) \quad x' = \ln(x)$	$y' = \ln(a) + bx'$	May et Sivakumar, 2009 (*)
Inverse	$y = a + \frac{b}{x}$	$x' = \frac{1}{x}$	$y = a + bx'$	Tong et Li, 1996
Logistique	$y = \frac{1}{1 + e^{-(ax+b)}}$	$y' = \ln\left(\frac{y}{(1-y)}\right)$	$y' = ax + b$	Blackwell <i>et al.</i> 2008 (*)
Proportion	$y(\%)$	$y' = \arcsin(y)$	$y' = ax + b$	Bender et Grouven, 1998

Le théorème de Gauss-Newton qualifie la méthode *OLS* de BLUE (*Best Linear Unbiased Estimate*). Ceci est vrai si et seulement si toutes les hypothèses sous-jacentes à son application sont satisfaites (Granato, 2006). Par exemple, cette méthode donne un même poids à toutes les observations. Par conséquent, elle est très sensible aux observations atypiques (*outliers*) (Chatterjee et Hadi, 1986).

Helsel et Hirsch (2002) définissent un outlier comme une observation de faible fréquence dont la valeur est considérablement basse ou élevée par rapport aux autres observations du même échantillon. Son effet est une déviation de la courbe d'ajustement au détriment des observations ordinaires car ils contribuent davantage à la somme des carrés des écarts. Cet effet est d'autant plus fort que le caractère atypique de l'observation est marqué.

Les données hydrologiques, de distributions souvent non normales et contenant très fréquemment des outliers, ne sont donc pas appropriées à une utilisation rigoureuse de *OLS* (Hirsch *et al.* 1982; Koch et Smillie, 1986; Hirsch *et al.* 1991; Helsel et Hirsch, 2002). A titre d'exemple, la Figure 15-3 montre la dispersion de quelques variables quantitatives et qualitatives généralement utilisées dans les modèles de régression des flux polluants des RUTP. L'échantillon concerné contient 64 événements mesurés sur le bassin versant Le Marais (Paris, France). Il apparaît que les échantillons de chacune des variables concernées contiennent des outliers (cercles noirs sur les graphiques).



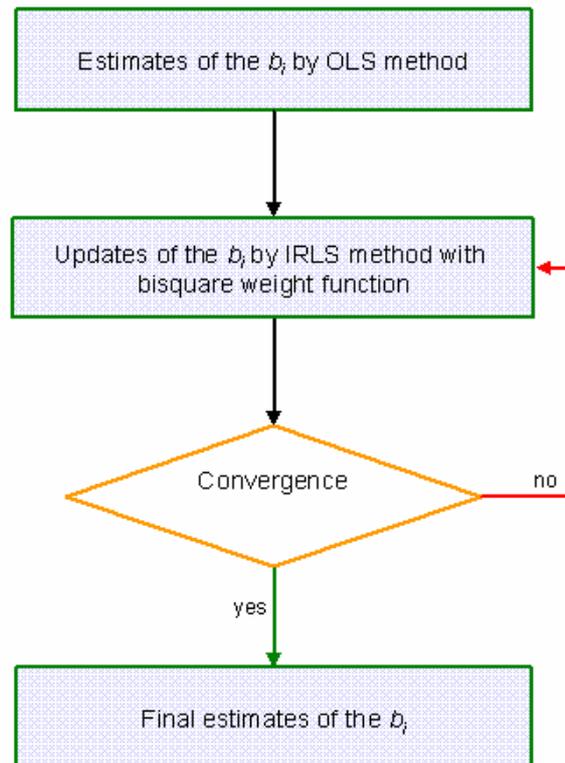
**Figure 15-3.** Distribution de quelques variables quantitatives et qualitatives (64 mesures) des RUTP du bassin versant Le Marais, Paris - France [TSS matières en suspension, COD demande chimique en oxygène,  $TP$  hauteur précipitée,  $RD$  durée de la pluie,  $ADWP$  durée de temps sec ainsi que  $Q_{\max}$  et  $Q_{\text{mean}}$  les débits respectivement maximale et minimale]. (Source des données : Chebbo et Gromaire, 2004)

### 15.3.2 Moindres carrés robustes

Lorsque les données utilisées contiennent des outliers, l'estimation des paramètres des modèles de régression linéaire par la méthode des moindres carrés ordinaires n'est plus appropriée. Dans ce cas, des méthodes dites de moindres carrés robustes, moins influencées par les outliers, doivent être privilégiées afin d'éviter des estimations trop biaisées. Il existe plusieurs méthodes de moindres carrés robustes mais toutes sont basées principalement sur le principe de pondération des observations. La différence majeure entre ces différentes méthodes robustes se situe au niveau de la méthode de calcul ou d'estimation des poids à assigner aux observations.

La méthode des moindres carrés robustes utilisée dans cette étude est une technique itérative de calage des modèles, en anglais *Iteratively Re-weighted Least Squares (IRLS)* (Holland et Welsch, 1977 ; Huber, 1981 ; Street *et al.* 1988 ; DuMouchel et O'Brien, 1989). Le principe de cette méthode est donné Figure 15-4. Le poids assigné aux observations est une fonction qui dépend des résidus des estimations du prédicteur par rapport à la droite de régression.

Après estimation du jeu initial des paramètres  $b_i$  par *OLS*, la méthode *IRLS* consiste à ré-estimer à nouveau les paramètres du modèle en donnant un poids à chaque observation. Ce poids est attribué de sorte que l'influence des outliers soit minimale (15-13). La fonction de pondération utilisée est la fonction bicarrée (*bisquare*) de Tukey (15-14). Le processus itératif s'arrête lorsque la convergence est atteinte, c'est-à-dire quand les valeurs des poids des observations n'évoluent plus ou quasiment plus.



**Figure 15-4.** Schéma de la méthode itérative des moindres carrés pondérés [Ordinary Least Square].

$$D = \sum_{i=1}^N W_i \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^N W_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = 0 \quad (15-13)$$

$$W_i = (\text{abs}(\eta_i) < 1) \times (1 - \eta_i^2)^2 \quad (15-14)$$

$$\eta_i = \frac{\varepsilon_i}{\sigma \times C \times \sqrt{1-h}} \quad (15-15)$$

$$\sigma = \frac{MAD}{0.6745} \quad (15-16)$$

$$h = \text{diag}(X(X'X)^{-1}X') \quad (15-17)$$

avec  $D$  la somme des carrés des écarts ( $\varepsilon$ ) de l'itération précédente,  $W$  la fonction de pondération bicarrée donnée par (15-14),  $Y$  les observations du prédicteur,  $\hat{Y}$  ses valeurs estimées par le modèle,  $\eta$  (15-15) le paramètre dont dépend  $W$ ,  $C$  une constante qui détermine l'amplitude du poids des observations (plus sa valeur est grande, plus le poids des outliers est faible et inversement),  $\sigma$  (15-16) une estimation robuste de l'erreur standard des résidus,  $h$  (15-17) la fonction d'influence (*leverage*) de chaque observation sur la droite de régression,  $MAD$  la médiane des écarts absolus des résidus par rapport à leur médiane, la constante 0.6745 permet de satisfaire l'estimation non biaisée sous l'hypothèse de normalité des résidus et  $X$  la matrice des prédicteurs.

### 15.3.3 Algorithme de Levenberg-Marquardt

Certains modèles de flux polluants des RUTP développés dans cette étude sont de forme non linéaire. Dans ce cas, si aucune technique de transformation (Tableau 15-1) ne permet de les linéariser, l'utilisation des méthodes de calage par moindres carrés ordinaires ou robustes n'est plus appropriée. Il faut alors faire appel à des techniques d'optimisation spécifiques aux modèles non linéaires.

L'algorithme de Levenberg-Marquardt (ALM) (Levenberg, 1944 ; Marquardt, 1963 ; More, 1977) est la méthode utilisée dans cette étude pour le calage de tels modèles non linéaires. C'est une des méthodes d'optimisation numérique des modèles non linéaires les plus utilisées à cause notamment de sa robustesse. Il s'agit d'un cas particulier des méthodes numériques d'optimisation dite à région de confiance (*Trust Region-Method*) (Coleman et Li, 1996).

Avant de décrire en détail l'algorithme de Levenberg-Marquardt, rappelons d'abord l'idée générale des méthodes à région de confiance dont il est un cas particulier. L'optimisation par région de confiance d'un modèle complexe non linéaire  $f(x_k)$  consiste à l'approcher par une fonction plus simple  $m_k$  dans une région  $R_k$  de confiance :

$$R_k = \{x_k + p; \|p\| \leq \Delta\}$$

pour un pas d'optimisation  $\Delta$  fixé. Cette région de confiance doit être suffisamment petite pour que :

$$m(x_k + p) \cong f(x_k + p).$$

Ainsi, (15-18) est résolue au lieu de (15-19). Si la différence entre  $f(x_{k+1})$  et  $m_k(x_{k+1})$  est trop grande, la valeur de  $\Delta$  sera diminuée et (15-18) sera résolue de nouveau. L'avantage de ces algorithmes est que toutes les directions sont prises en compte par opposition par exemple à la méthode de la *descente du gradient* aussi connue sous le nom de *méthode de la plus grande pente*. Par contre  $x_k$  doit être sélectionné de sorte que  $m_k$  approche réellement  $f$  sur une région de confiance.

$$m(x_{k+1}) = \min_{\|p\| \leq \Delta} m_k(x_k + p) \quad (15-18)$$

$$f(x_{k+1}) = \min_{\|p\| \leq \Delta} f(x_k + p) \quad (15-19)$$

L'algorithme de Levenberg-Marquardt est particulièrement utilisé dans les problèmes de minimisation des fonctions possédant un ensemble de paramètres  $p$ . Cette particularité vient du fait qu'il combine les avantages de l'algorithme de Gauss-Newton et de la méthode de descente du gradient. Supposons un modèle non linéaire  $f$  dépendant d'un ensemble de variables  $X$  et d'un vecteur de paramètres  $p$ . Le but est de rechercher la valeur des paramètres  $p$  tels que (15-20) soit minimale.

$$fob(p) = \sum_{i=1}^N (Y_i - f_i(X|p))^2 = 0 \quad (15-20)$$

avec  $fob$  la fonction objectif (somme des carrés des écarts) et  $N$  le nombre d'observations.

La Figure 15-5 montre les principales étapes de l'algorithme ALM. C'est un processus itératif permettant d'obtenir le vecteur  $p$  final à partir d'un vecteur initial  $p^0$  supposé proche de  $p$ . De convergence globale, il garantit en général au moins l'obtention d'un minimum local même en demeurant assez loin de  $p$  final, c'est-à-dire classiquement  $p^0 = [1, 1, \dots, 1]$ . A chaque itération,  $p$  est remplacé par  $p = p + \varphi$  où  $\varphi$  est calculée en résolvant (15-21).

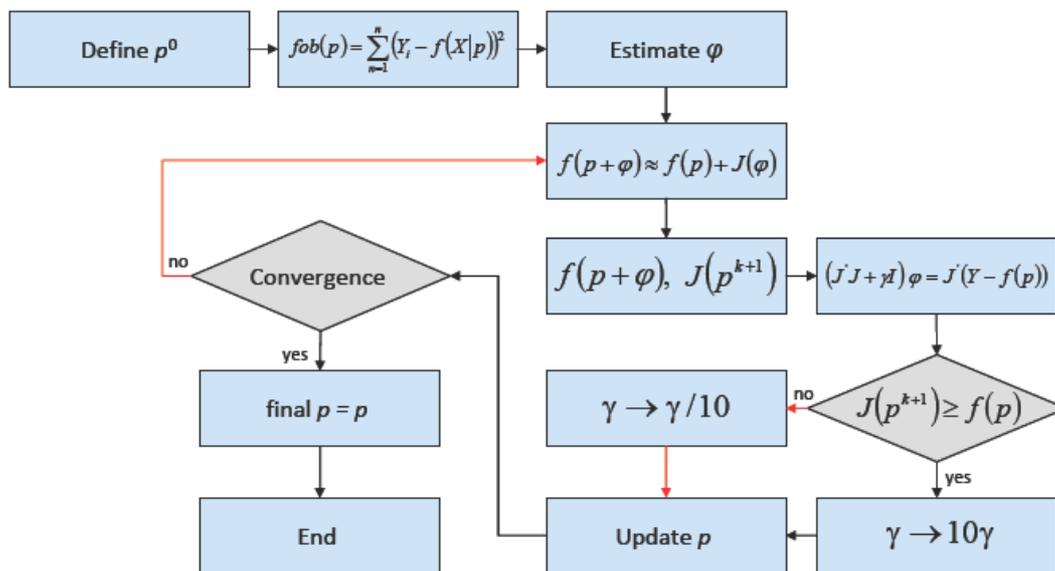


Figure 15-5. Principales étapes de l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

$$f(p + \varphi) \approx f(p) + J\varphi \quad (15-21)$$

avec  $J$  le jacobien de  $f$  en  $\phi$ , c'est-à-dire le déterminant de la matrice jacobienne qui correspond à la matrice des dérivées premières du modèle par rapport à ses paramètres.

Si (15-20) est satisfaite ( $\nabla \varphi = 0$ ), alors la dérivée des membres de droite de (15-21) s'annule et (15-22) est obtenue simplement par inversion de  $(J^T J)$  donnant  $\phi$ .

$$(J^T J)\varphi = J^T(Y - f(p)) \quad (15-22)$$

Il apparaît que la résolution de (15-22) peut être approchée par l'algorithme de Gauss-Newton très efficace à condition que  $(J^T J)$  ne soit pas singulière (non inversible). Ce qui peut causer l'inexistence de solution. La force de l'algorithme de Levenberg-Marquardt est d'approcher (15-22) par (15-23) en l'amortissant un peu.

$$(J'J + \gamma I)\varphi = J'(Y - f(p)) \quad (15-23)$$

avec  $\gamma$  le facteur d'amortissement et  $I$  la matrice identité (matrice carrée avec des 1 sur la diagonale et des 0 partout ailleurs).

$\gamma$  est calculé à chaque itération et si la diminution de (15-20) est rapide, l'utilisation d'une valeur plus faible de  $\gamma$  permet de rapprocher ALM de celui de Gauss-Newton ( $\gamma = 0$ ). Dans le cas contraire, l'augmentation de  $\gamma$  le rapproche de la méthode de descente de gradient ( $\gamma = \infty$ ). A partir d'une valeur initiale  $\gamma = \gamma_0$  choisie selon l'échelle du problème, si  $J(p^{k+1}) < J(p)$ , alors  $\gamma = \gamma/10$  sinon  $\gamma = 10\gamma$ . Chaque itération est suivie d'un test de convergence (obtention de minimum local) ou de dépassement du nombre maximum d'itérations fixé par l'utilisateur. L'occurrence de l'une ou l'autre de ces conditions termine le processus itératif. En pratique, il est conseillé de choisir le critère d'arrêt sur la fonction généralement plus efficace que le critère d'arrêt sur le nombre d'itérations. Par exemple, si les valeurs de la variable à modéliser sont assez élevées et que pour l'optimisation  $p^0$  a été choisi comme  $p^0 = [1, 1 \dots 1]$ , le processus s'arrêtera probablement avant l'obtention d'une convergence dans le cas d'un critère d'arrêt sur le nombre d'itération, surtout lorsque les valeurs des variables explicatives sont faibles.

#### 15.4 Méthodes de vérification des modèles

Après calage, tout modèle doit être vérifié avant son utilisation à des fins prédictives. Ce chapitre décrit les différentes méthodes de vérification utilisées dans cette étude.

Le terme de vérification des modèles hydrologiques et hydrauliques a plusieurs sens selon les contextes et les auteurs (Konokow, 1978 ; Anderson et Woessner, 1992 ; De Marsily *et al.* 1992 ; Clemens, 2001). Après une revue bibliographique sur ce terme, Hassan (2003) conclut que la vérification doit être vue comme un processus et non un résultat fini. Dans cette étude, elle est effectivement considérée comme un processus d'évaluation de la performance prédictive des modèles calés, destiné à vérifier s'ils sont capables de prédire de manière assez satisfaisante les observations non utilisées dans l'étape de calage..

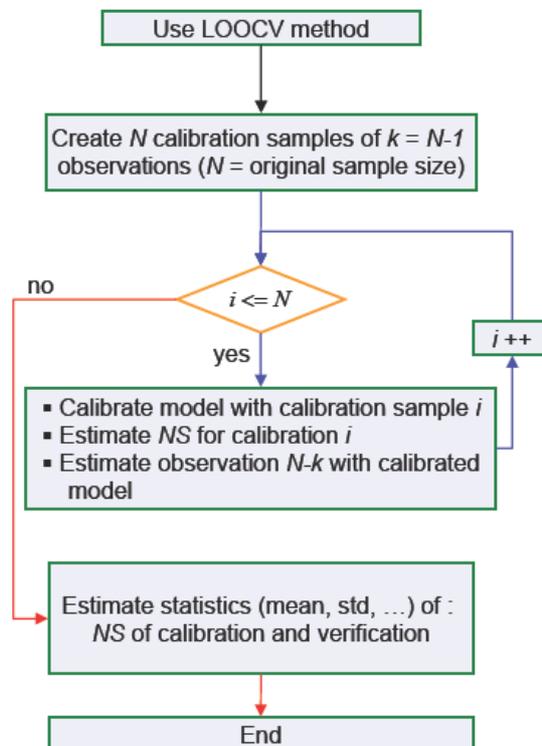
Il existe plusieurs méthodes de vérification des modèles. Elles peuvent être regroupées en deux catégories : les méthodes externes et les méthodes internes.

Les méthodes de vérification externe sont ainsi appelées car elles consistent à évaluer la capacité prédictive d'un modèle à partir des sous échantillons non utilisés dans le processus de calage. L'ensemble des données expérimentales  $E$  est divisé en deux sous échantillons de tailles non nécessairement identiques. Le premier  $C$  est utilisé pour le calage et le second  $V$  ( $V = E - C$ ) pour la vérification. En pratique, la taille de  $C$  est souvent supérieure à celle de  $V$  car la taille de  $E$  est assez petite et le nombre de paramètres élevé. En effet, le calage d'un modèle comportant plusieurs paramètres avec un sous-échantillon de petite taille peut produire une fausse impression de fausse bon calage à cause du faible degré de liberté du modèle (taille de  $C$  moins le nombre de paramètres inconnus  $u$ ). Par exemple le calage d'un modèle ayant 4 paramètres avec 5 observations (même avec un algorithme moins performant) fait passer la courbe d'ajustement par quasiment toutes les observations d'où

l'impression d'un bon calage. Ces méthodes de vérification externe sont donc plus adaptées aux échantillons de grande taille.

Contrairement aux méthodes de vérification externe, les méthodes de vérification interne sont basées sur des techniques de ré-échantillonnage des observations. Il est important de noter que les échantillons artificiels créés dans le cadre d'une validation interne ne sont pas totalement indépendants, ce qui constitue une différence majeure avec les méthodes de vérification externe. En effet, une même observation peut être présente dans différents échantillons artificiels. Ce sont donc des techniques de ré-échantillonnage avec remise. Le principe consiste à caler le modèle avec  $n_1$  échantillons artificiels et le vérifier avec  $n_2$  échantillons artificiels. Enfin, la performance globale du modèle en calage ou en vérification est déterminée à partir de la moyenne des  $n_2$  vérifications. Les techniques de Bootstrap (Efron, 1979 ; Hall, 1988) et de Jackknife (Caceci, 1989) constituent deux des variantes des méthodes de vérification interne les plus connues. La différence entre ces deux méthodes est que le nombre d'échantillons artificiels possibles est illimité (fixé par l'utilisation) dans le cas du Bootstrap tandis qu'il est limité dans le cas du Jackknife. En effet, dans le cas du Jackknife, chaque nouvel échantillon artificiel est créé en retirant une observation de l'échantillon d'origine. Le nombre total possible d'échantillons artificiels est donc égal à la taille de l'échantillon d'origine. Les méthodes de vérification interne sont plutôt conseillées pour des échantillons de petite taille.

La procédure de validation croisée, LOOCV (*Leave-One-Out Cross Validation*) (Rudemo, 1982), est utilisée dans cette étude pour la vérification des modèles. Son arbre programmatique est montré par la Figure 15-6.



**Figure 15-6.** Procédure d'évaluation de la performance par la méthode LOOCV.  
[LOOCV *Leave-One-Out Cross Validation*]

Il s'agit d'une méthode de réplification qui consiste au tirage de  $k$  ( $k = N$  avec  $N$  le nombre total d'observations) différents sous-échantillons de calage, comprenant chacun l'ensemble des observations moins une observation différente à chaque tirage. Cette dernière est utilisée pour la vérification du modèle, la performance de calage du modèle étant évaluée sur la base de la moyenne des performances des  $k$  différents calages.

### 15.5 Critères d'évaluation de la performance en calage et vérification

Avant toute utilisation d'un modèle à des fins scientifiques ou opérationnelles, la performance du calage et de la vérification doit être préalablement évaluée. Cette évaluation est effectuée à partir de critères numériques formellement définis. Il existe dans la littérature plusieurs critères d'évaluation de la performance des modèles (WMO 1975, Kachroo, 1992). D'après une étude US EPA (2002), le choix d'un critère par rapport à un autre doit précéder la procédure d'évaluation de performance *stricto sensu*. En d'autres termes, la précision souhaitée du modèle en calage et vérification doit être préalablement définie. Ce chapitre décrit les deux critères utilisés dans cette étude : la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne, communément appelée RMSE (en anglais *Root Mean Squared Error*) (Efron, 1978), et le coefficient ou critère de Nash-Sutcliffe (NS) (Nash et Sutcliffe, 1970 ; Legates et McCabe, 1999). Il s'agit de deux des critères numériques les plus recommandés (Donigian *et al.* 1983 ; Motovilov *et al.* 1999 ; Saleh *et al.* 2000 ; Santhi *et al.* 2001 ; Bracmort *et al.* 2006 ; Moriasi *et al.* 2007 ; Van Liew *et al.* 2007).

#### 15.5.1 Racine carrée de l'erreur quadratique moyen (RMSE)

RMSE (15-24) est considérée comme une estimation de l'écart type des résidus des estimations de la variable à modéliser.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (S_k - O_k)^2} \quad (15-24)$$

avec  $O_k$  et  $S_k$  respectivement l'observation  $k$  et sa simulation par le modèle et  $N$  le nombre total d'observations.

Il correspond à la racine carrée de la variance des résidus. Cela est vrai sous l'hypothèse que la formulation mathématique du modèle est exacte. En effet, les résidus d'un modèle sont composés de deux grandeurs : une grandeur aléatoire qui tient compte du fait que les réponses sont des variables aléatoires et un terme traduisant le fait que le modèle n'est peut-être pas le bon. Ce dernier terme appelé *lack of fit* n'est pas aléatoire. Par conséquent, il ne sera pas possible de considérer en toute rigueur RMSE comme une estimation de la variance qui exige que la variable en question soit strictement aléatoire. En général, on admet toujours *a priori* que le modèle est correct et dans ce cas, RMSE peut être considérée comme un estimateur sans biais de l'écart type des estimations du modèle.

RMSE peut prendre toute valeur comprise entre 0 (performance parfaite du calage ou de la vérification) et l'infini (mauvaise performance). De même unité que la variable à modéliser, l'interprétation d'une valeur isolée de RMSE s'avère assez difficile. Dans la pratique courante, elle est comparée à l'écart type des observations (Chu et Shirmohammadi, 2004 ; Vasquez-Amabile et Engel, 2005 ; Moriasi *et al.* 2007). Dans ce cas, la performance du calage ou de la vérification est considérée satisfaisante si la valeur de RMSE est inférieure ou égale

à cet écart type. Une autre façon d'utiliser RMSE consiste à la normaliser par rapport à une référence (Soler *et al.* 2007 ; Xiang-Wei *et al.* 2010). Cette référence peut être par exemple la moyenne, l'écart type ou le rang (différence entre la valeur minimale et maximale) des observations de la variable à modéliser. Dans le cas d'une moyenne, RMSE normalisée (NRMSE) varie entre 0 et l'infini. D'après Jamieson *et al.* (1991), la performance d'un calage ou d'une vérification peut être considéré comme excellente pour  $NRMSE < 0.1$ , bonne pour  $0.1 < NRMSE < 0.2$ , moyenne pour  $0.2 < NRMSE < 0.3$  et mauvaise pour  $NRMSE > 0.3$ . Moriasi *et al.* (2007) considèrent qu'une valeur de NRMSE (normalisée par rapport à l'écart type des observations)  $\geq 0.5$  traduit une très bonne performance du calage ou de la vérification. Toutefois, une valeur de RMSE doit toujours être considérée avec beaucoup de prudence. En effet l'importance des fortes valeurs de résidus (outliers) est majorée par le calcul du carré des résidus. Une mauvaise valeur de RMSE n'implique donc pas forcément une mauvaise performance même si l'inverse n'est pas vrai.

Dans notre étude, nous avons principalement utilisé la RMSE pour évaluer la valeur moyenne des écarts relatifs entre les observations et les estimations du modèle.

#### 15.5.2 Coefficient ou critère de Nash-Sutcliffe (NS)

Le coefficient de Nash-Sutcliffe (NS) (15-25) est un critère d'évaluation de la performance du calage et de la vérification de modèles particulièrement utilisé en hydrologie (e.g. Sauquet et Leblois, 2001 ; Lexuan *et al.* 2006 ; Gopakumar *et al.* 2007 ; McIntyre et Al-Qurashi, 2009).

$$NS = 1 - \frac{\sum_{k=1}^N (S_k - O_k)^2}{\sum_{k=1}^N (O_k - \bar{O})^2} \quad (15-25)$$

avec  $O_k$  et  $S_k$  respectivement l'observation  $k$  et sa simulation par le modèle et  $\bar{O}$  la moyenne des  $N$  observations.

Il correspond au rapport relatif de la variance résiduelle du modèle sur la variance des observations. Sans unité, son interprétation est plus simple que celle de RMSE. Il peut prendre des valeurs comprises entre moins l'infini (mauvaise performance) et 1 (performance parfaite). Plus l'écart entre les estimations et les observations est faible, plus la valeur de NS est proche de 1 et inversement. Par exemple, NS de l'ordre de 0.9 signifie que les estimations du modèle en calage ou en vérification sont en moyenne précises à 90 %. En pratique, une valeur du coefficient de Nash-Sutcliffe  $> 0.0$  suffit à considérer la performance du calage ou de la vérification comme acceptable. En revanche, une valeur négative traduit une performance inacceptable. D'autre part, une valeur de NS de 0.0 signifie que les estimations du modèle ne sont guère meilleures que la moyenne des observations prise comme modèle de prédiction (modèle de concentration caractéristique de site par exemple). Par ailleurs, pour les mêmes raisons que RMSE, le coefficient de Nash-Sutcliffe est lui aussi sensible aux fortes valeurs des résidus.

Notre objectif étant de rechercher des modèles dont les prédictions sont au moins meilleures que celles qu'on obtiendrait avec un modèle de concentration caractéristique de site, nous avons considéré que la performance d'un modèle est globalement satisfaisante si

et seulement si les valeurs du coefficient de Nash-Sutcliffe de calage et de vérification valent respectivement au moins 0.50 et au moins 0.30, soit en première approximation, des modèles respectivement 50 % et 30 % plus performants qu'un modèle caractéristique de site.

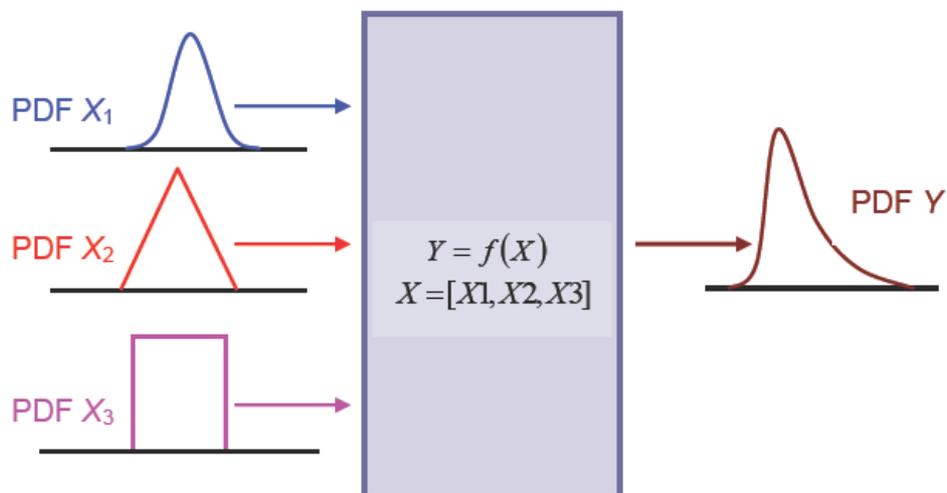
### 15.6 Calcul d'incertitudes par la méthode de Monte Carlo

Un modèle de flux polluants des rejets urbains de temps de pluie est une représentation partielle d'un phénomène. Il convient donc d'estimer son incertitude, c'est-à-dire de déterminer un intervalle de variation des estimations du modèle. Cet intervalle doit inclure avec une certaine probabilité de confiance l'espérance des "valeurs vraies" des observations. Malheureusement, ce calcul n'est que très peu effectué dans la littérature (Gaume *et al.* 1998 ; Willems, 2000 ; Kanso *et al.* 2005 ; Freni *et al.* 2009).

Il existe plusieurs méthodes d'évaluation de l'incertitude des estimations des modèles. La méthode de la loi de propagation des incertitudes (NF ENV 13005, 1999) et les méthodes de Monte Carlo (MMC) (Kuczera et Parent, 1998 ; Bertrand-Krajewski, 2000 ; Kanso *et al.* 2006) sont parmi les plus utilisées.

Compte tenu des limites et contraintes de la loi de propagation des incertitudes (dérivabilité et linéarité des modèles par exemple), la méthode de Monte Carlo se révèle comme étant l'approche alternative pour l'estimation des incertitudes des modèles, surtout depuis l'augmentation de la puissance des ordinateurs qui pouvait être un facteur limitant. C'est cette méthode MMC, inspirée du supplément I du GUM (guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) (JCGM 200, 2008), qui est utilisée dans cette étude.

La Figure 15-7 montre un schéma du principe de MMC dont les principales étapes de MMC peuvent être résumées Figure 15-8.



**Figure 15-7.** Illustration de la méthode de propagation des distributions pour  $N = 3$  variables indépendantes [ $X_1, X_2, X_3$  sont les variables d'entrée du modèles et  $Y$  la mesurande ou variable à modéliser]

Le principe consiste à propager les incertitudes via la fonction de densité de probabilité PDF (*Probability Density Function*) des variables d'entrée du modèle. On obtient ainsi la PDF associée à la variable à modéliser.

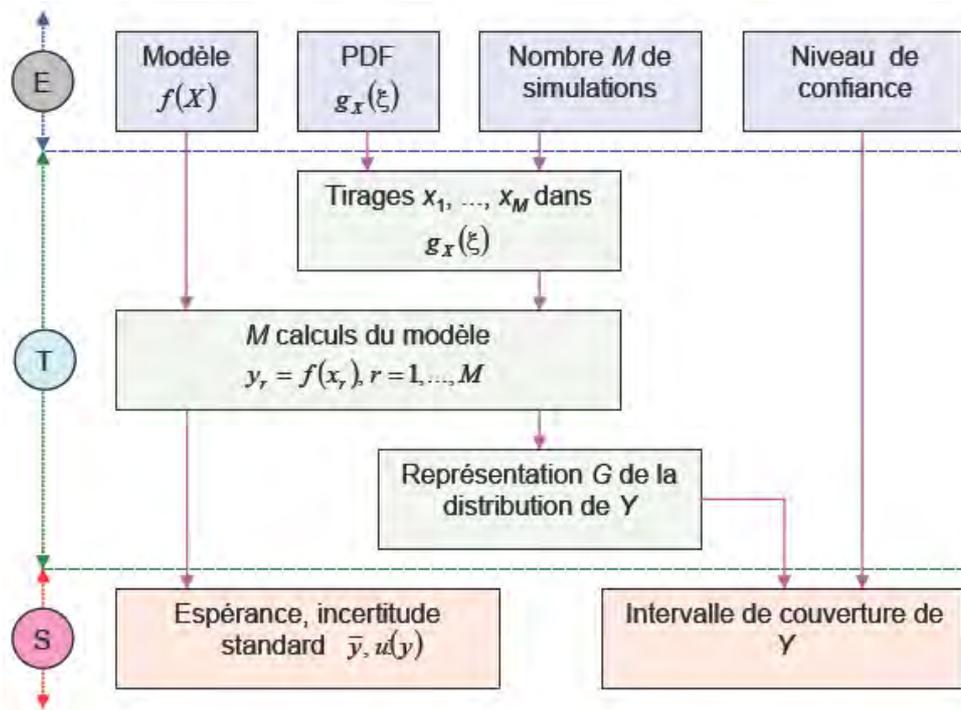


Figure 15-8. Résumé des principales étapes du calcul d'incertitudes par Monte Carlo [Entrées, Traitements et Sorties].

La méthode débute classiquement par la définition du mesurande (variable à modéliser dans notre cas), des processus de mesure, des facteurs d'influence et l'explicitation du modèle mathématique. Ensuite une distribution de probabilité est attribuée à chacune des variables d'entrée. Ce choix est effectué en tenant compte de toutes les informations disponibles sur ces variables (méthodes d'échantillonnage, de mesure, d'analyse, etc.).

La distribution attribuée à une variable d'entrée peut être théorique (normale, rectangulaire, triangulaire, etc.) ou empirique selon les cas. Par exemple, la fonction de densité de probabilité d'une variable  $X$  distribuée suivant une loi normale sera donnée par (15-26). Dans le cas des variables corrélées, les distributions doivent être conjointes.

$$g_x(\xi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\xi - \mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (15-26)$$

avec  $g_x(\xi)$  la distribution de l'élément  $\xi$ ,  $\mu$  l'espérance (la moyenne)  $\sigma$  l'écart type de  $X$ .

À partir des PDF associées aux variables d'entrée du modèle,  $M$  réalisations de chacune de ces variables par tirage aléatoire dans leurs échantillons respectifs sont effectuées. Ces tirages sont réalisés à l'aide d'un générateur de nombres pseudo aléatoires. Il en existe plusieurs mais tous ne sont pas assez performants (JCGM 200, 2008). Il convient donc de

s'assurer que le générateur de nombres pseudo aléatoires utilisé satisfait les tests de performances nécessaires. Le calcul du modèle mathématique avec les  $M$  réalisations des variables permet ensuite de construire la distribution empirique de la variable à modéliser  $Y$ .

La dernière étape de la méthode consiste en la synthèse des résultats des  $M$  calculs du mesurande. En général, l'espérance mathématique (moyenne), l'écart type et l'intervalle de couverture le plus court au niveau d'un niveau de confiance souhaité (souvent 95 %) constituent les éléments de cette synthèse. Dans le cas où la PDF empirique du mesurande est symétrique et que le niveau de confiance souhaité est de 95 %, les quantiles 2.5 et 97.5 constituent respectivement les bornes inférieure et supérieure de l'intervalle de couverture.

La qualité des résultats dépend principalement du nombre de réalisations  $M$  si on considère que la formalisation du modèle est correcte et que les PDF associées aux variables d'entrée sont appropriées. Ce nombre  $M$  doit être suffisamment grand pour couvrir l'essentiel des réalisations possibles des variables d'entrée du modèle. Des indications sur le choix de  $M$ , pour les mesures, sont données dans le supplément I du GUM (JCGM 200, 2008) :  $10^6$  pour des modèles nécessitant un court temps de calcul et entre 50 et 100 pour les modèles dont le temps de calcul est relativement long.

La méthode d'évaluation des incertitudes par propagation des distributions ci-dessus décrite présente plusieurs avantages par rapport à l'approche basée sur la loi de propagation des incertitudes. Elle ne nécessite aucun calcul de dérivée partielle et son champ de validation n'est pas limité par la non linéarité des modèles ou par la présence d'incertitudes élevées sur les grandeurs d'entrée.

Dans notre étude, nous avons principalement utilisé la méthode de Monte Carlo pour étudier les paramètres des modèles testés.

### **15.7 Conclusion sur les méthodes**

Les modèles de flux polluants événementiels étudiés dans cette thèse incluent les modèles de régression et les modèles empiriques et conceptuels. Les formulations mathématiques nouvelles et celles issues de la revue bibliographique sont évaluées. Le calage des modèles est effectué par trois algorithmes différents : les moindres carrés ordinaires (*OLS*) plus adaptés aux modèles de régression linéaires ou linéarisables sans outliers dans les observations de la variable à modéliser, les moindres carrés robustes (*IRLS*) qui minimisent l'effet des outliers et l'algorithme de Levenberg-Marquardt (*ALM*) spécifique aux modèles non linéaires. La procédure de validation croisée, *Leave-One-Out Cross Validation (LOOCV)*, est utilisée pour la vérification des modèles. Les performances des calages et des vérifications des modèles sont évaluées au moyen du coefficient de Nash-Sutcliffe (*NS*). L'incertitude sur les paramètres des modèles est estimée par la méthode de Monte Carlo.

## **Partie IV. Modélisation des flux polluants – résultats et discussion**

Cette partie décrit les résultats de modélisation des polluants transportés par les RUTP de Chassieu (réseau séparatif pluvial) et d'Écully (réseau unitaire). Les modèles concernés incluent à la fois les modèles de régression, les modèles empiriques et les modèles conceptuels.

Après un premier chapitre consacré à la description d'un outil d'évaluation et de sélection automatique des modèles de régression, deux chapitres sont ensuite développés :

- l'un est consacré aux modèles de concentrations moyennes événementielles (CME) et
- l'autre aux modèles de masses et flux spécifiques événementiels.

Enfin, un dernier chapitre est consacré à la synthèse des résultats obtenus.



## 16 OUTILS D'ÉVALUATION ET DE SÉLECTION AUTOMATIQUE DE MODÈLES DE RÉGRESSION

Au delà des écarts mathématiques évoqués au paragraphe 15.2 (page 123), la méthode classique *stepwise* de sélection automatique des prédicteurs des modèles de régression présente deux inconvénients majeurs pour notre étude :

- i) la structure des modèles évalués est linéaire ce qui diminue son intérêt dans le cas des modèles de flux polluants des RUTP dont on sait souvent non linéaires et
- ii) l'étape de vérification, fondamentale avant toute utilisation opérationnelle d'un modèle, n'est pas effectuée.

Comme alternative, un programme sous code Matlab™ a été développé pour l'évaluation et la sélection automatique des modèles de régression à partir des données expérimentales. La Figure 16-1 en montre l'arbre programmatique.

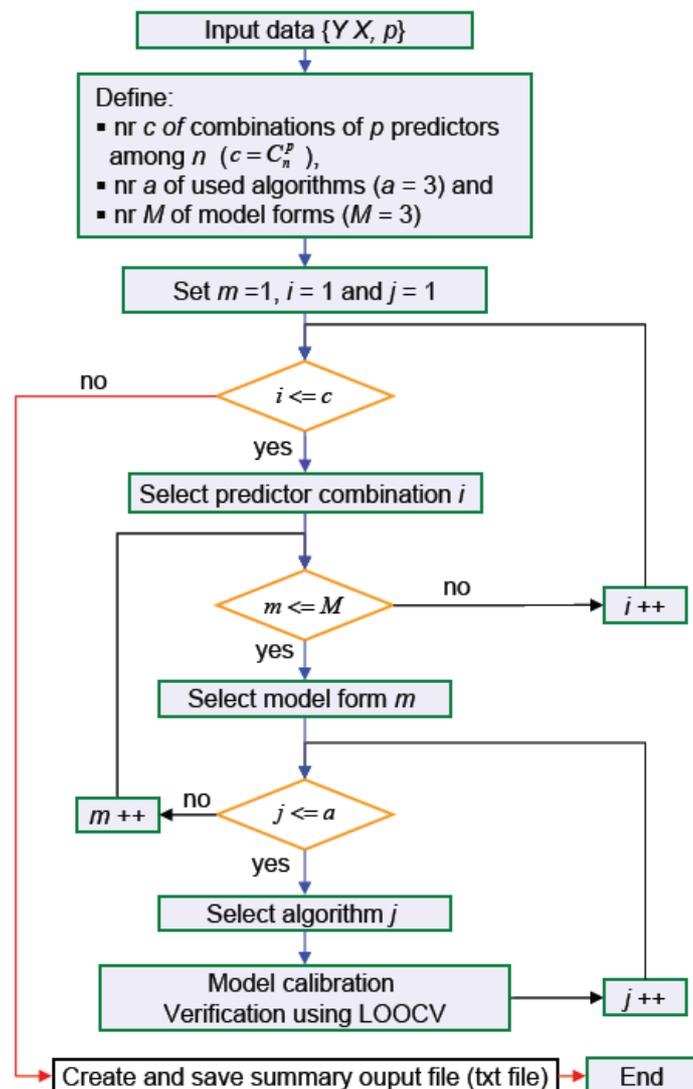


Figure 16-1. Arbre programmatique de l'outil d'évaluation et de sélection automatique des modèles de régression.

Pour un prédicteur  $Y$  donné (concentration, masse ou flux spécifique, etc.),  $N_m = M \times c$  différents modèles de régression sont évalués, avec  $M = 3$  le nombre de formes de modèles de régression évalués : linéaire (16-1), puissance (16-2) et inverse (16-3),  $c = C_n^p = n! / p!(n-p)!$  le nombre de sous-ensembles possibles et différents de  $p = 2, 3$  ou  $4$  prédicteurs pris dans l'ensemble  $X$  qui en contient  $n$ .

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^p (b_i X_i) \quad (16-1)$$

$$Y = b_0 \prod_{i=1}^p X_i^{b_i} \quad (16-2)$$

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^p \left( \frac{b_i}{X_i} \right) \quad (16-3)$$

avec  $Y$  la variable à modéliser,  $b_0$  et  $b_i$  ( $i = 1:p$ ) les paramètres du modèle,  $X_i$  les prédicteurs du modèle et  $p$  le nombre de ces prédicteurs.

Les  $n$  prédicteurs qui composent  $X$  sont des variables mesurées (durées des événements, hauteurs totales précipitées, intensités moyennes et maximales, etc.), supposées explicatives des variables à modéliser (concentrations moyennes ou masses événementielles, flux spécifiques, etc.).

Pour chaque modèle de régression, les paramètres sont estimés à la fois par  $\alpha = 3$  différents algorithmes de calage, chacun ayant une spécificité intéressante : les moindres carrés ordinaires (*OLS*) plus adaptés aux modèles de régression linéaire sans outliers dans les observations de la variable à modéliser  $Y$ , les moindres carrés robustes (*IRLS*) qui limitent l'effet des outliers dans les observations de  $Y$  et enfin l'algorithme de Levenberg-Marquardt (*ALM*) plus adapté aux modèles non linéaires.

Les capacités prédictives (vérification) des modèles sont évaluées par la procédure de validation croisée, appelée *Leave-One-Out Cross Validation* (LOOCV) (Rudemo, 1982), décrite précédemment (paragraphe 15.4). Les performances des calages et des vérifications des modèles sont évaluées au moyen du coefficient de Nash-Sutcliffe (*NS*). Un modèle est considéré comme ayant une performance satisfaisante si et seulement si les valeurs du coefficient de Nash-Sutcliffe de calage et de vérification valent respectivement au moins 0.50 et 0.30.

Enfin, le programme renvoie en sortie un fichier récapitulatif des meilleurs modèles obtenus suivant le type (linéaire, puissance et inverse), les sous-ensembles de prédicteurs et l'algorithme de calage (*IRLS*, *OLS* et *ALM*) utilisé.

## 17 CONCENTRATIONS MOYENNES EVENEMENTIELLES

### 17.1 Introduction

Ce chapitre décrit les résultats de modélisation des concentrations moyennes événementielles (CME) des polluants des RUTP de Chassieu et d'Ecully. Il comprend 3 paragraphes :

- le premier est consacré aux matières en suspension (MES) et à la demande chimique en oxygène (DCO),
- le deuxième aux métaux prioritaires et
- le troisième aux polluants prioritaires organiques.

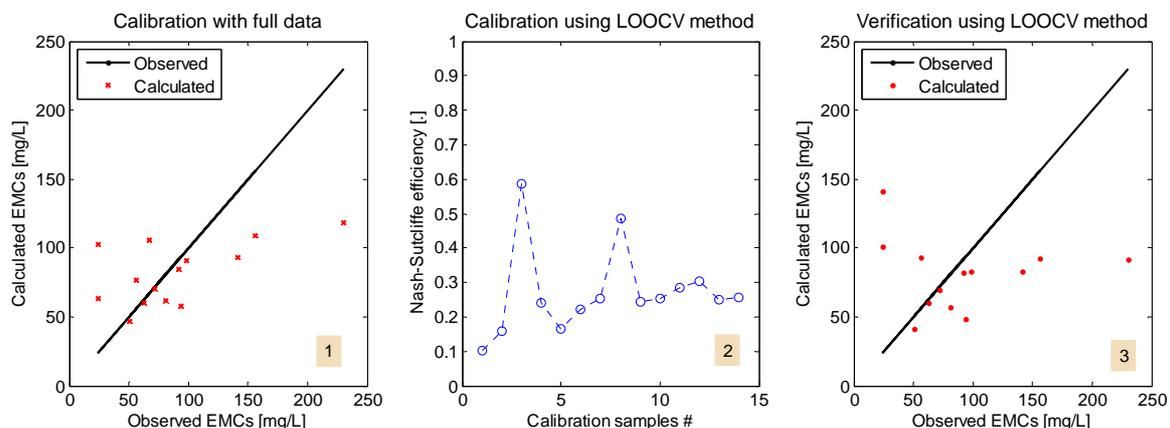
Les modèles évalués incluent à la fois les modèles de régression et un nouveau modèle empirique. Seuls les polluants dont le nombre de mesures disponibles est supérieur ou égal au nombre de paramètres + 2 du modèle correspondant sont concernés, c'est à dire  $p + 3$ .

### 17.2 MES et DCO

#### 17.2.1 Modèles de régression

Le programme d'évaluation et de sélection automatique des modèles de régression, décrit au chapitre 16, est utilisé.

Pour les concentrations moyennes événementielles en MES à Chassieu, aucun des modèles de régression évalués ne peut être considéré performant. La Figure 17-1 montre les résultats d'évaluation du modèle (17-1) qui a par ailleurs été utilisé par Mourad (2005) pour la prédiction des concentrations en MES, DCO et DBO.



**Figure 17-1.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-1) pour les concentrations moyennes événementielles en MES à Chassieu. [Calage effectué par IRLS].

$$CME = b_0 \times ADWP^{b_1} \times TP^{b_2} \times I_{max}^{b_3} \quad (17-1)$$

avec  $b_i$  les paramètres des modèles,  $ADWP$  la durée de temps sec (jour),  $TP$  la hauteur totale événementielle (mm) et  $I_{max}$  l'intensité maximale de la pluie (mm/h).

Le graphique 1 montre le résultat du calage avec l'ensemble des observations. L'axe des ordonnées correspond aux concentrations calculées par le modèle et l'axe des abscisses aux concentrations observées. Si le modèle était parfait, les concentrations calculées (représentées par des astérisques) seraient alignées sur la droite en trait plein correspondant aux concentrations observées. Le graphique 2 montre les valeurs de *NS* des différents calages en fonction des différents sous-échantillons utilisés pour chaque calage par LOOCV. Le graphique 3, pour la vérification du modèle par LOOCV, se lit de la même façon que le graphique 1 : à la différence de ce dernier, chaque concentration calculée est obtenue avec le modèle calé avec toutes les autres valeurs des concentrations observées.

La valeur de *NS* de calage avec l'ensemble des observations est de 0.28. Les valeurs de *NS* des calages par LOOCV varient entre 0.1 et 0.6 et la valeur de *NS* de vérification est inférieure à 0. Ces résultats montrent clairement que ce modèle de régression n'est pas adapté aux concentrations en MES à Chassieu. Pourtant, la performance obtenue par Mourad (2005), pour les MES du bassin versant Le Mairais (Paris), est un peu meilleure que celle observée ici pour Chassieu. Cela confirme ce qui est déjà bien connu, c'est-à-dire qu'un modèle de régression ne constitue qu'une description statistique des données et non pas une description physique de la dynamique des phénomènes qui sont à l'origine de ces concentrations. Les résultats obtenus dépendent fortement des observations expérimentales.

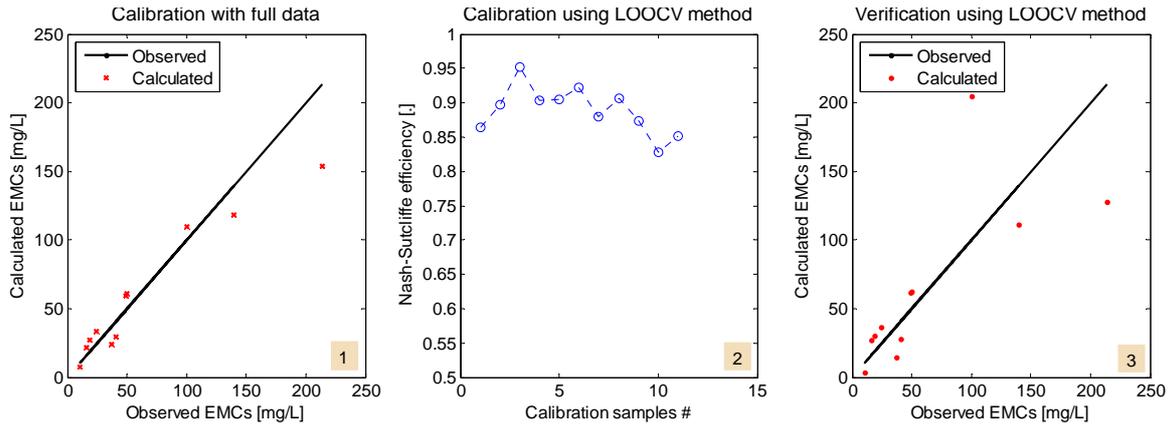
L'obtention d'un calage assez moyen (graphique 1) et une vérification à performance quasi-nulle (graphique 3) peuvent s'expliquer par un simple hasard du jeu de données. Notons que le bassin versant Le Marais est équipé d'un réseau unitaire contrairement à Chassieu équipé d'un réseau séparatif. Par conséquent, il est attendu que la dynamique à l'origine des concentrations en MES des RUTP de ces deux bassins ne soit pas la même.

En ce qui concerne les concentrations moyennes événementielles en DCO à Chassieu, un certain nombre de modèles de régression dont les performances globales peuvent être considérées comme satisfaisantes, ont été obtenus pour les fractions particulaire et totale (dissous + particulaire). Le modèle (17-2) est un de ces modèles de régression dont les résultats sont montrés Figure 17-2 (pour la DCO particulaire) et Figure 17-3 (pour la DCO totale).

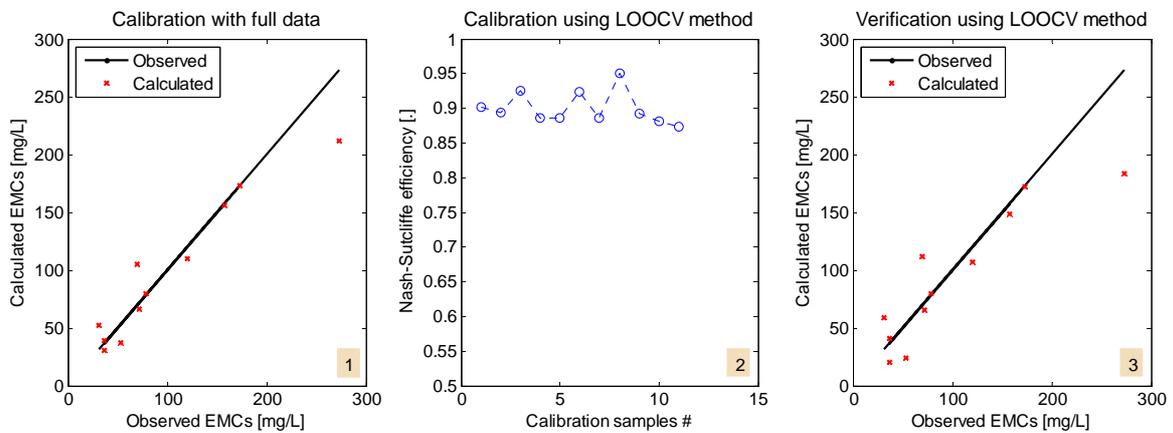
$$CME = b_0 \times I_{mean}^{b_1} \times TP^{b_2} \times RD^{b_3} \quad (17-2)$$

avec  $I_{mean}$  l'intensité moyenne de la pluie (mm/h) et  $RD$  la durée de la pluie (h).

Les calages ont été effectués par la méthode des moindres carrés robustes *IRLS* dont la performance obtenue est un peu meilleure que celle obtenue par *OLS*, surtout en vérification. Par exemple, pour la DCO totale (Figure 17-3), avec la méthode *IRLS* : la valeur de *NS* vaut 0.90 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.90 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.80 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre mais utilisant la méthode *OLS*, ces valeurs valent respectivement 0.89, 0.88 et 0.77. Cette faible différence s'explique par le fait que la méthode *IRLS* minimise l'influence des observations atypiques (outliers) à la différence de la méthode *OLS*. D'autre part, la performance obtenue avec le calage du modèle par *ALM* est légèrement meilleure mais pratiquement identique à celle obtenue par *IRLS*.



**Figure 17-2.** Résultats d’évaluation du modèle de régression (17-2) pour les concentrations moyennes événementielles en DCO particulaire à Chassieu. [Calage effectué par IRLS].

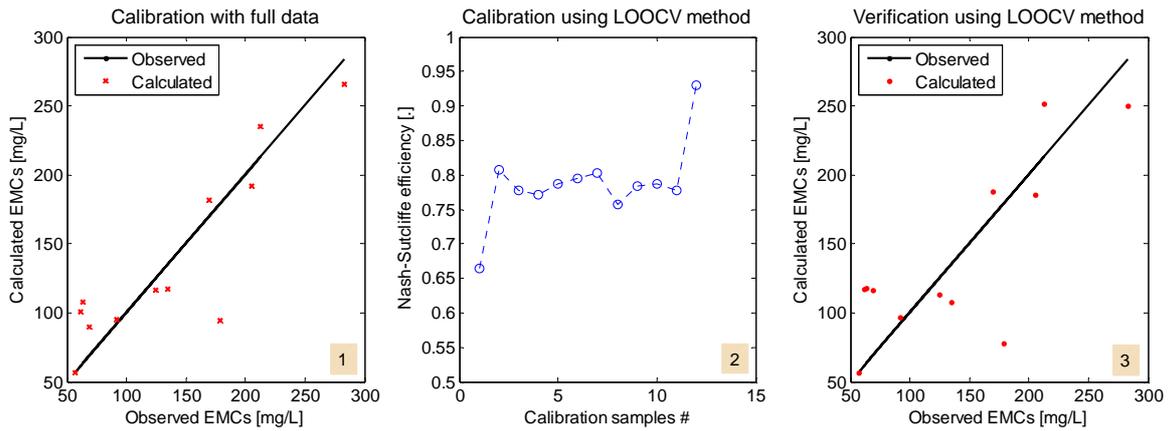


**Figure 17-3.** Résultats d’évaluation du modèle de régression (17-2) pour les concentrations moyennes événementielles en DCO totale à Chassieu. [Calage effectué par IRLS].

Ce modèle performant pour DCO particulaire et totale mais pas pour la DCO dissoute peut s’expliquer par le fait que la DCO particulaire représente la fraction majoritaire de la DCO totale (parfois près de 90 %) à Chassieu (voir paragraphe 12.2.2). Par conséquent, un modèle performant pour DCO particulaire devrait l’être aussi pour la DCO totale et inversement.

Contrairement à Chassieu, des performances globales satisfaisantes sont obtenues pour certains modèles de régression évalués pour les concentrations moyennes événementielles en MES à Ecully. L’équation (17-3) dont les résultats sont présentés sur la Figure 17-4 constitue un de ces modèles. Par exemple, le coefficient de Nash-Sutcliffe de vérification de ce modèle est de 0.62 et donc supérieur à la valeur seuil de 0.3 fixée comme critère de satisfaction pour la vérification.

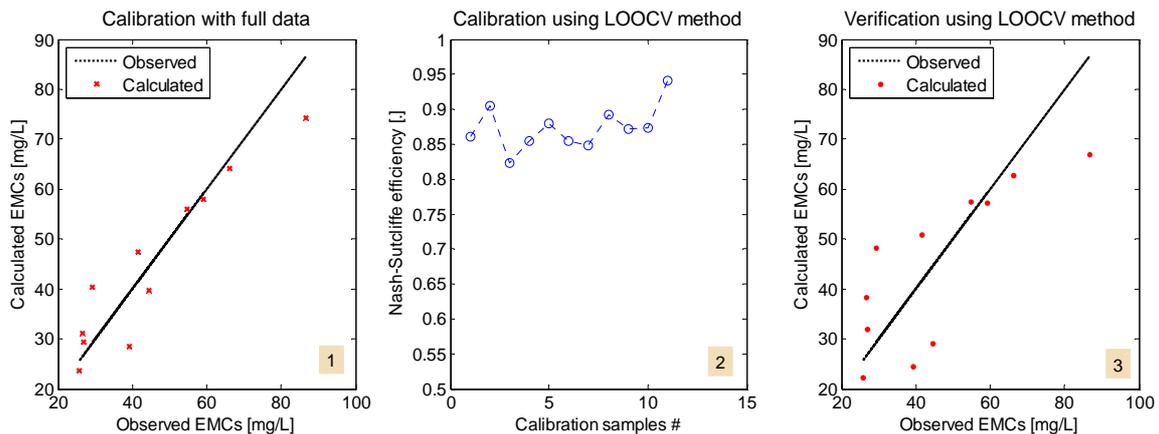
$$CME = b_0 + \left( \frac{b_1}{I_{mean}} \right) + \left( \frac{b_2}{I_{max}} \right) + \left( \frac{b_3}{RD} \right) \tag{17-3}$$



**Figure 17-4.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-3) pour les concentrations moyennes événementielles en MES à Ecully. [Calage effectué par ALM].

Concernant les concentrations moyennes événementielles en DCO à Ecully, des modèles de régression à performance globale satisfaisante ont été obtenus mais seulement pour la fraction dissoute. Le modèle (17-4), dont les résultats sont présentés par la Figure 17-5, est un des deux modèles de régression satisfaisants. Il s'agit d'un modèle à 4 prédicteurs et 5 paramètres de calage.

$$CME = b_0 + \left( \frac{b_1}{I_{\max}} \right) + \left( \frac{b_2}{TP} \right) + \left( \frac{b_3}{RD} \right) + \left( \frac{b_4}{ADWP} \right) \quad (17-4)$$



**Figure 17-5.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-4) pour les concentrations moyennes événementielles en DCO dissoute à Ecully. [Calage effectué par ALM].

La DCO dissoute à Ecully représente la fraction minoritaire de la DCO totale (voir paragraphe 12.2.2) et cela expliquerait pourquoi cette dernière n'a pu être modélisée avec le même niveau de performance que la DCO dissoute.

En conclusion, plusieurs modèles de régression de types linéaires, puissances et inverses ont été évalués pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles en MES et DCO à Chassieu et Ecully. Tous les sous-ensembles possibles et différents de  $p$  prédicteurs (2, 3 et 4) parmi  $n$  disponibles ont été évalués. Chaque modèle a été calé à la fois par 3 algorithmes différents : les moindres carrés robustes (*IRLS*), les moindres carrés ordinaires (*OLS*) et l’algorithme de Levenberg-Marquardt (*ALM*). Les performances des calages et de vérifications des modèles ont été évaluées par le coefficient de Nash-Sutcliffe (*NS*). Celles obtenues pour *ALM* et *IRLS* sont assez comparables et supérieures à celles pour *OLS*.

Pour Chassieu, des modèles de régression performants ont été obtenus pour les concentrations moyennes événementielles en DCO particulaire et totale mais pas pour les MES. Pour Ecully, des modèles satisfaisants ont été obtenus pour les MES et seulement pour la DCO dissoute. Cette différence entre les deux sites pourrait s’expliquer par des différences de la dynamique de production et de transfert des MES et de la DCO d’un site à l’autre. En effet, les RUTP à Ecully, équipé d’un réseau unitaire, sont constituées d’un mélange d’eaux usées et d’eaux de ruissellement pluviales. Par contre, ceux à Chassieu équipé d’un réseau séparatif, sont composés essentiellement d’eaux de ruissellement pluviales.

Globalement, nous pouvons conclure que, à partir des données disponibles, les modèles de régression apparaissent comme moyennement satisfaisants dans l’ensemble pour la prédiction des CME en MES et DCO.

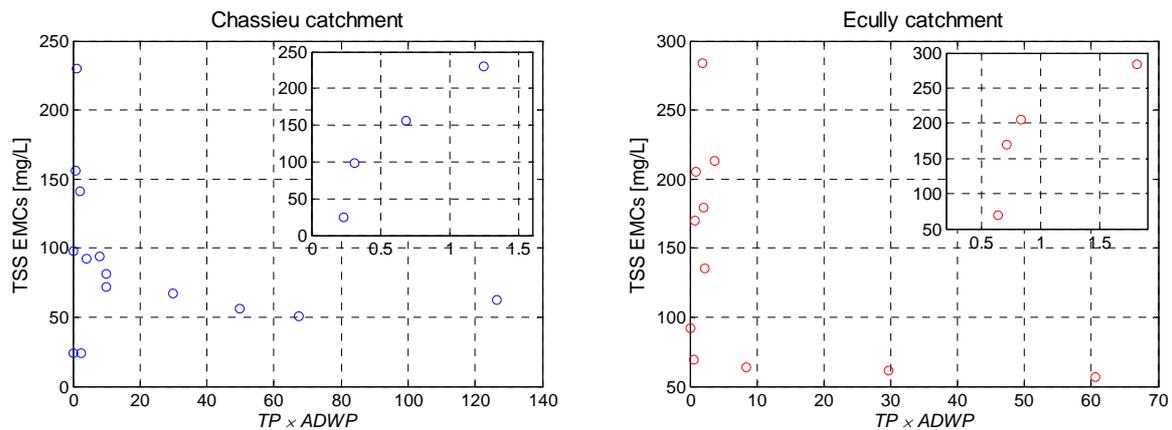
### 17.2.2 *Modèle empirique*

Du fait des performances relativement faibles des modèles de régression et de leur variabilité formelle importante, une approche différente a été appliquée pour essayer d’obtenir un modèle empirique simple de concentrations moyennes événementielles. Elle consiste à effectuer l’analyse des mesures expérimentales, analyse à partir de laquelle des hypothèses explicatives de la dynamique engendrant les CME des polluants des RUTP sont émises.

Ces hypothèses sont ensuite traduites en une équation simple mettant en relation la variable à modéliser avec un certain nombre de variables explicatives et de paramètres de calage. Enfin, la performance globale du modèle (calage et vérification) est évaluée à l’aide de la procédure LOOCV définie préalablement. Comme pour les modèles de régression, ce modèle empirique est considéré comme performant pour les CME d’un polluant lorsque les valeurs de *NS* en calage et en vérification valent au moins 0.50 et 0.30 respectivement.

L’hypothèse simple émise dans cette approche est la suivante : les processus d’accumulation et de transfert des polluants, supposés explicatifs de leurs CME, dépendraient de la durée de temps sec *ADWP* et de la hauteur totale précipitée *TP*. Comme dans beaucoup d’autres études (Soonthornnonda *et al.* 2008 ; Freni *et al.* 2009 par exemple), cette hypothèse suppose que pour un événement donné, la masse de polluants disponible à la surface d’un bassin versant est liée à *ADWP* et qu’elle augmenterait avec cette durée. De même, il est admis qu’à l’échelle événementielle, le transfert des polluants dépend principalement de la hauteur précipitée : la masse transférée vers le réseau augmenterait proportionnellement avec la hauteur totale précipitée jusqu’à la limite de la masse disponible. A partir de ces hypothèses, la relation entre la CME et une variable explicative  $X = TP \times ADWP$  a été explorée.

La Figure 17-6 montre l'évolution des concentrations moyennes événementielles en MES en fonction de  $X$ . Il apparaît clairement que la tendance obtenue n'est pas monotone. Pour les deux sites, les CME en matières en suspension augmentent jusqu'à une valeur seuil de  $X$ , appelée dans la suite  $\lambda$ , à partir de laquelle elles diminuent lorsque  $X$  augmente. Il y aurait donc deux comportements différents. Dans la phase croissante, la hauteur totale événementielle serait le facteur limitant. Dans la phase décroissante au contraire, la masse disponible sur le bassin versant est le facteur limitant : lorsqu'il pleut au delà d'une hauteur pouvant entraîner la masse transportable, l'excédent de volume précipité provoque un effet de dilution qui se traduit par une baisse des concentrations moyennes événementielles. Des tendances similaires ont été observées par d'autres auteurs dont Sheng *et al.* (2008) par exemple.



**Figure 17-6.** Variation des CME en MES en fonction de  $TP \times ADWP$  avec un zoom sur les parties à faibles valeurs de  $TP \times ADWP$  [graphique à gauche pour Chassieu et à droite pour Ecully].

La Figure 17-6 montre que la partie croissante des courbes (zoom dans les deux graphiques) peut être modélisée à l'aide d'une fonction croissante (logarithme, puissance, etc.) et la partie descendante par une fonction décroissante (inverse, exponentielle, ...). Après avoir testé un certain nombre de possibilités, les fonctions logarithme et inverse ont été retenues, respectivement pour les parties croissante et décroissante. Cela peut s'écrire mathématiquement par (17-5) et par (17-6) après intégration.

$$\frac{dEMC}{dX} = \frac{b_1}{X} (X \leq \lambda) + \frac{-b_2}{X^2} (X > \lambda) \quad (17-5)$$

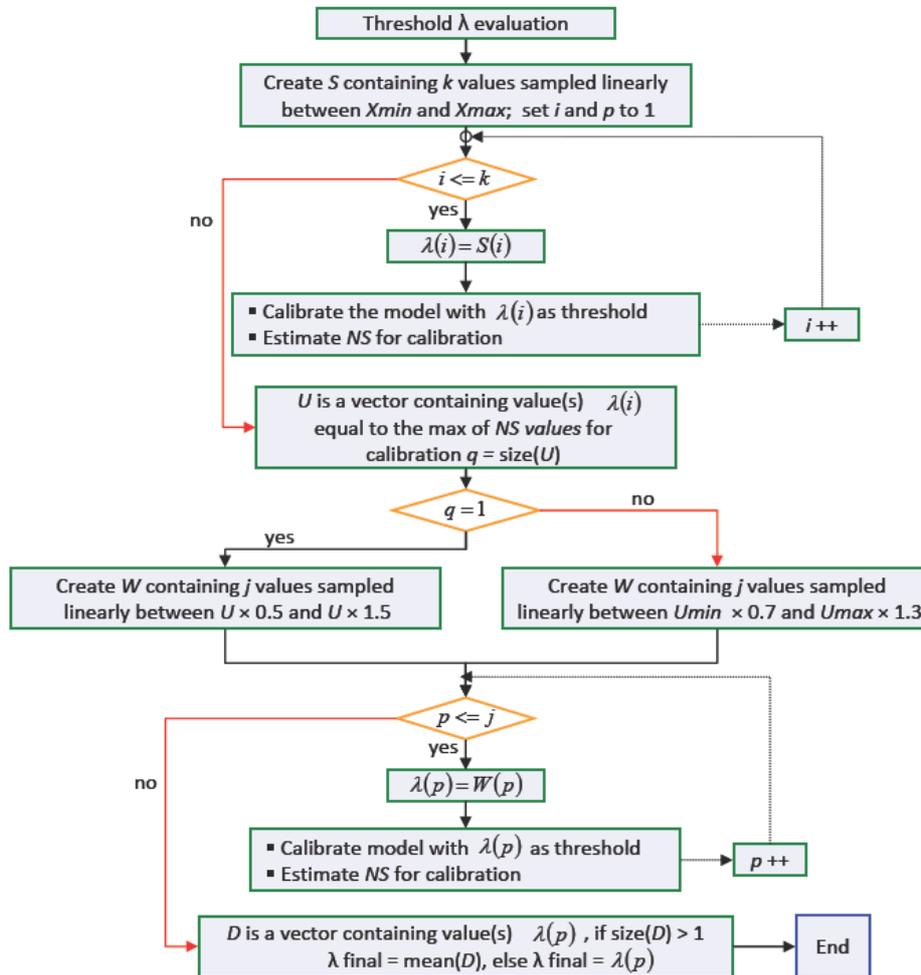
$$EMC = \left[ (b_1 \ln(X) + C_1) (X \leq \lambda) \right] + \left[ \left( \frac{b_2}{X} + C_2 \right) (X > \lambda) \right] \quad (17-6)$$

avec  $EMC$  la concentration moyenne événementielle (mg/L),  $X = TP \times ADWP$  avec  $TP$  en mm et  $ADWP$  en jours,  $\lambda$  la valeur seuil de  $X$  séparant les deux comportements,  $b_1$  et  $b_2$  les paramètres de calage du modèle ainsi que  $C_1$  et  $C_2$  les constantes d'intégration du modèle.

Deux étapes ont été nécessaires au calage du modèle empirique du fait de la nature de ces paramètres. Les paramètres  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $C_1$  et  $C_2$  ont été estimés à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. En revanche, un algorithme spécifique a été développé pour

l'estimation du paramètre  $\lambda$ . En effet, l'application de ce dernier à  $X$  à travers des opérateurs logiques ( $\leq$  et  $>$ ) produit des vecteurs de constantes dont les dérivées premières sont nulles.

La Figure 17-7 montre l'arbre programmatique de l'algorithme d'estimation du paramètre  $\lambda$ .

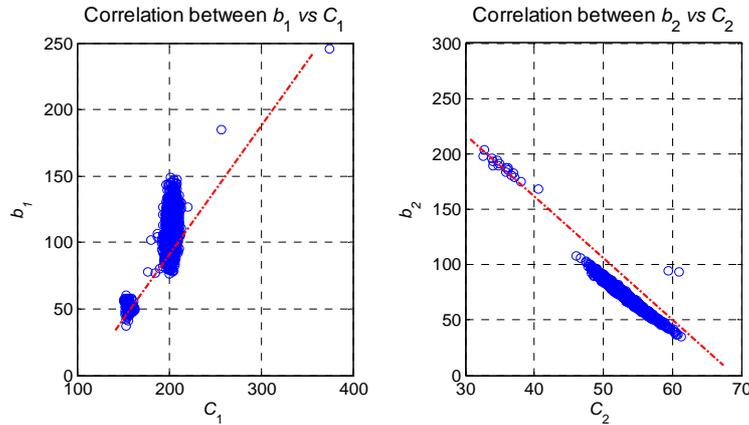


**Figure 17-7.** Arbre programmatique de l'algorithme d'estimation du paramètre  $\lambda$  [ $NS = Nash-Sutcliffe\ criterion$ ].

Cette estimation précède celle des paramètres  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $C_1$  et  $C_2$ . Le principe consiste à créer un vecteur  $S$  composé de  $k$  valeurs tirées aléatoirement entre les valeurs minimale et maximale de la variable  $X$  ( $Xmin$  et  $Xmax$ ). Le modèle est calé itérativement en prenant à chaque itération une valeur  $S_i$  ( $\forall i=1:k$ ) considérée alors comme valeur possible de  $\lambda$ . La performance de chaque calage est évaluée par la valeur du coefficient de Nash-Sutcliffe  $NS$  correspondant. A la fin de ce premier cycle itératif, une variable  $U$  reçoit la ou les valeurs  $S_i$  correspondant au meilleur calage du modèle ( $NS$  maximale). Deux cas sont ensuite possibles :  $U$  est soit unique, soit un vecteur. Dans les deux cas, un deuxième cycle itératif est effectué en remplaçant  $k$  par  $j$  ( $k > j$ ) et  $S$  par  $W$ . La différence entre les deux cas est que pour  $U$  unique, les  $j$  valeurs de  $W$  sont tirées aléatoirement entre  $U \times 0.5$  et  $U \times 1.5$ , alors qu'elles le sont entre  $Umin \times 0.7$  et  $Umax \times 1.3$  si  $U$  est un vecteur. A la fin de ce deuxième cycle itératif,  $D$  reçoit la ou les valeurs de  $\lambda(p)$  correspondant au meilleur calage du modèle. Si  $D$  est unique, alors la valeur finale de  $\lambda$  est égale à  $D$ , si elle sera la moyenne des éléments

de  $D$ . Le fait d'effectuer un deuxième cycle itératif permet d'obtenir une valeur finale optimale de  $\lambda$  car les distances entre deux tirages successifs  $y$  sont plus courtes.

Le modèle (17-6) a été calé et les premiers résultats ont montré des performances assez satisfaisantes, notamment pour les matières en suspension. Toutefois, il semble exister des corrélations relativement importantes entre  $b_1$  et  $C_1$  d'une part et  $b_2$  et  $C_2$  d'autre part comme le montre la Figure 17-8.



**Figure 17-8.** Exemple de corrélations entre  $b_1$  et  $C_1$  et entre  $b_2$  et  $C_2$  obtenu pour les MES à Chassieu

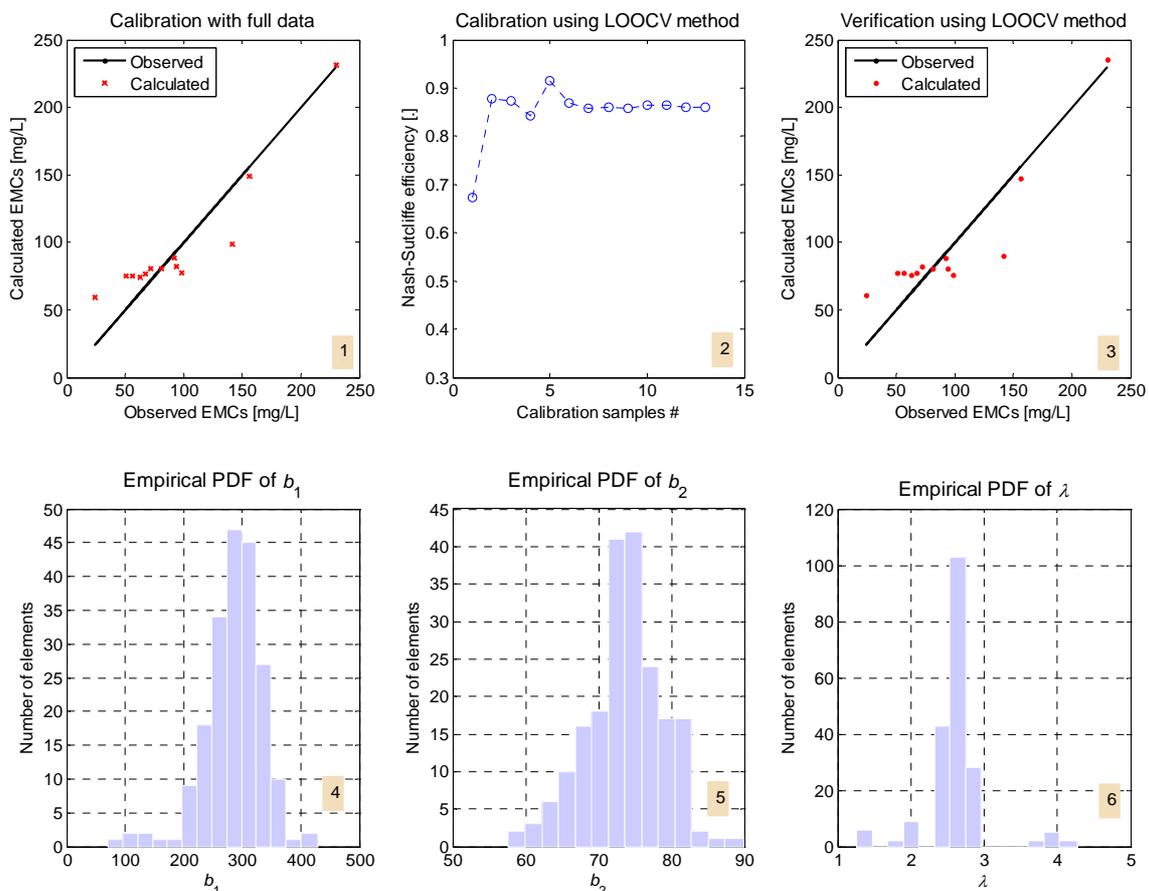
Par conséquent, l'expression (17-7), sans les paramètres  $C_1$  et  $C_2$ , a été proposée à la place de (17-6) comme l'expression finale du nouveau modèle empirique des concentrations moyennes événementielles.

$$EMC = [b_1 \ln(X)(X \leq \lambda)] + \left[ b_2 \times \left( \frac{1}{X} + 1 \right) (X > \lambda) \right] \quad (17-7)$$

La Figure 17-9 montre les résultats du modèle empirique (17-7) pour les concentrations moyennes événementielles en MES à Chassieu. La valeur de  $NS$  vaut 0.86 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.85 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.82 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Par conséquent, le modèle (17-7) peut être considéré comme ayant une bonne performance globale. Cette performance est de même niveau que celle obtenue par l'expression (17-6) du modèle avec les paramètres  $C_1$  et  $C_2$  en plus. D'autre part, l'écart type des estimations du modèle, évalué par la valeur de RMSE, vaut en moyenne 14.46 mg/L pour le calage et 21.92 mg/L pour la vérification. D'après le critère de Jamieson (1991), portant sur la valeur normalisée de RMSE par la moyenne des observations des concentrations mesurées, l'erreur sur les estimations vaut en moyenne 20 % en calage et 23 % en vérification. Ce qui peut être considéré comme assez satisfaisant compte tenu de l'incertitudes sur les mesures de CME des polluants :  $\pm 30$  % (Bertrand-Krajewski *et al.* 2003 ; Rossi, 2010).

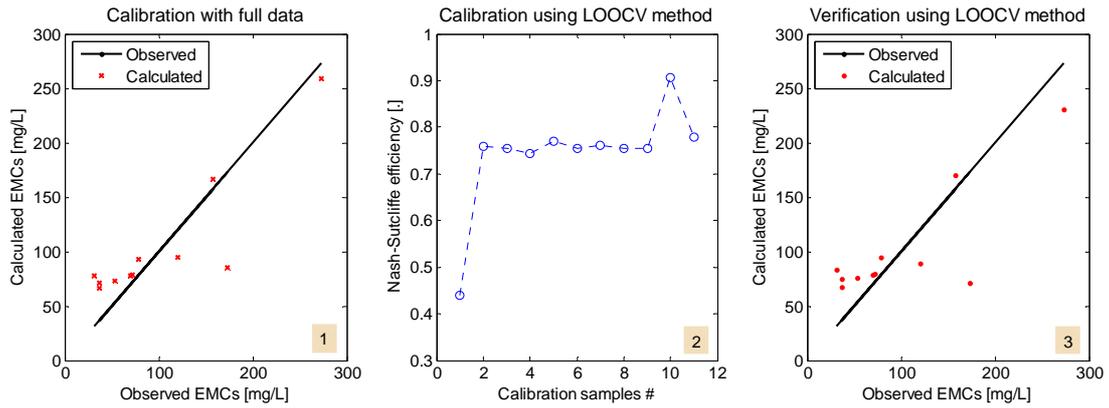
Les graphiques 4, 5 et 6 montrent respectivement les distributions empiriques des paramètres  $b_1$ ,  $b_2$  et  $\lambda$  obtenues par simulation de Monte Carlo (200 simulations). Pour la

génération des échantillons artificiels nécessaires à cette simulation, l'incertitude sur les valeurs des concentrations moyennes événementielles a été prise égale à 20 % et celle sur les mesures des hauteurs précipitées à 15 %. Il s'agit de valeurs d'incertitudes communément admises (Rossi, 2010 ; Sevruk Chvila, 2005 ; Bertrand-Krajewski *et al.* 2000 et 2003 ; Grecu et Krajewski, 2000). Les PDF des concentrations et des hauteurs ont été considérées comme normales et uniformes respectivement. Les coefficients de variation (CV) calculés pour les paramètres  $b_1$  (graphique 4),  $b_2$  (graphique 5) et  $\lambda$  (graphique 6) valent respectivement 17, 7 et 15 %. Ce qui peut être considéré comme assez satisfaisant vu la complexité des processus en jeu. En conclusion, l'expression (17-7) du modèle empirique, avec seulement deux paramètres de calage, permet une prédiction satisfaisante des concentrations moyennes événementielles en MES des RUTP à Chassieu. Pour la suite, le modèle (17-7) est utilisé dans l'évaluation des autres polluants.



**Figure 17-9.** Résultats d'évaluation du modèle empirique (17-7) pour les CME en MES à Chassieu.

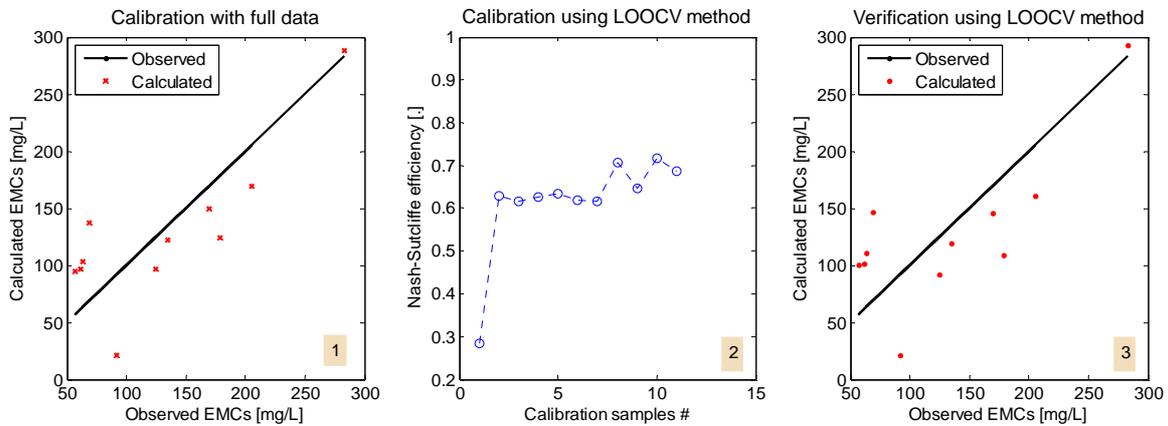
La Figure 17-10 montre les CME en DCO totale (dissoute + particulaire) à Chassieu, avec l'expression (17-7) du modèle empirique. La performance globale obtenue est satisfaisante mais légèrement inférieure à celle obtenue pour les MES. La valeur de  $NS$  de calage avec l'ensemble des observations est de 0.76 (graphique 1), celle de  $NS$  moyen des calage par LOOCV (graphique 2) est de 0.75 et celle de  $NS$  de vérification par LOOCV vaut 0.65 (graphique 3). Le fait que la performance du modèle soit légèrement meilleure pour les MES que pour la DCO totale pourrait s'expliquer par le fait qu'une fraction de cette dernière, minoritaire souvent, est observée en phase dissoute.



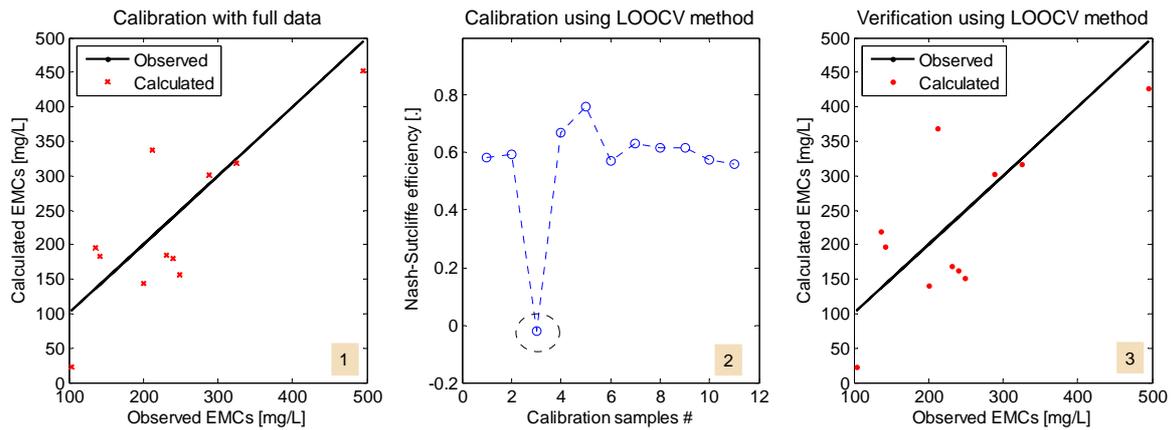
**Figure 17-10.** Résultats d’évaluation du modèle empirique (17-7) les CME en DCO totale (dissoute + particulaire) à Chassieu.

En conclusion, les résultats ci-dessus montrent que le modèle empirique (17-7) est suffisamment performant pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles en MES et DCO totale à Chassieu.

Les conclusions sont similaires pour Ecully. Les résultats obtenues avec l’expression (17-7) sont montrés par les Figure 17-11 (pour les MES) et Figure 17-12 (pour la DCO totale).



**Figure 17-11.** Résultats d’évaluation du modèle empirique (17-7) pour les CME en MES à Ecully.



**Figure 17-12.** Résultats d'évaluation du modèle empirique (17-7) pour les CME en DCO totale (dissoute + particulaire) à Ecully.

Pour les MES (Figure 17-11), la valeur de *NS* vaut 0.63 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.62 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.51 pour la vérification du modèle par LOOCV (graphique 3). Elles valent dans ce même ordre 0.59, 0.56 et 0.40 pour la DCO (Figure 17-12). Toutefois, on observe que les performances obtenues à Ecully, pour les MES et la DCO totale, sont sensiblement inférieures à celles observées pour ces mêmes polluants à Chassieu. Cela était assez attendu. En effet, les hypothèses sous-jacentes au développement de ce modèle empirique n'incluent pas explicitement la contribution des eaux usées qui est souvent importante et surtout assez variable pour Ecully (réseau unitaire). Suivant les périodes dans la journée (matin, midi ou soir) et les hauteurs précipitées, cette contribution des eaux usées aux concentrations des polluants des RUTP d'un réseau unitaire peut être parfois très importante. Pour la même raison qu'à Chassieu, le modèle semble légèrement plus performant pour les MES que pour la DCO totale. D'autre part, l'évolution des valeurs de *NS* des calages par LOOCV pour la DCO (graphique 2, Figure 17-12) montre que l'observation n 3 (cercle) ayant la plus forte valeur de concentration semble avoir un poids très important dans la qualité du calage. Il s'agit de l'observation qui a la valeur de  $X = TP \times ADWP$  quasiment égale à la valeur du paramètre seuil  $\lambda$ . Cela signifie que le modèle est globalement assez sensible à la valeur maximale des CME mesurées.

En conclusion, le modèle empirique (17-7) peut être considéré comme ayant une performance satisfaisante pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles en MES et DCO totale, à la fois pour Chassieu et pour Ecully. Cette performance est légèrement plus élevée pour Chassieu que pour Ecully du fait de l'apport variable des eaux usées dans le réseau unitaire d'Ecully par temps de pluie. Pour les deux sites aussi, la performance du modèle est plus élevée pour les MES que pour la DCO totale du fait qu'une fraction de la DCO totale est observée en phase dissoute. Une perspective intéressante pourrait consister à l'introduction dans le modèle des variables explicatives de la contribution des eaux usées de manière à obtenir les mêmes niveaux de performance pour les deux sites. Une tentative, à partir des valeurs moyennes des concentrations en temps sec, a donné des résultats à peine meilleurs : environ 2 % de mieux. En revanche, seulement

trois mesures de temps sec disponibles ont été utilisées. Des mesures supplémentaires augmenteraient plus peut-être la performance du modèle pour Ecully.

Toutefois, le modèle empirique, avec moins de paramètres, est plus performant que les modèles de régression. Aussi, la variabilité de ces paramètres, traduisant la variabilité de ces prédictions, a été évaluée par simulation de Monte Carlo à 15 % au maximum. Cela peut être considérée comme assez satisfaisante compte tenu de la variabilité des CME mesurées. D'autre part, l'erreur sur les estimations du modèle, évaluée au moyen de la valeur de RMSE normalisée par la valeur des observations des concentrations moyennes événementielles en MES, n'est que 20 % et 23 % respectivement pour le calage et la vérification.

### 17.3 Métaux prioritaires

Ce paragraphe décrit les résultats de la modélisation des concentrations moyennes événementielles en trois métaux prioritaires des RUTP à Chassieu et Ecully. Les métaux prioritaires concernés sont Cd, Ni et Pb. En effet, le nombre de mesures disponibles pour Hg, seulement 3 pour Chassieu et 2 pour Ecully, n'est pas suffisant pour une évaluation objective des modèles de prédiction. Deux types de modèles ont été évalués : les modèles de régression (linéaires, puissances et inverses) et le modèle empirique décrits respectivement au chapitre 16 et au paragraphes 17.2.2.

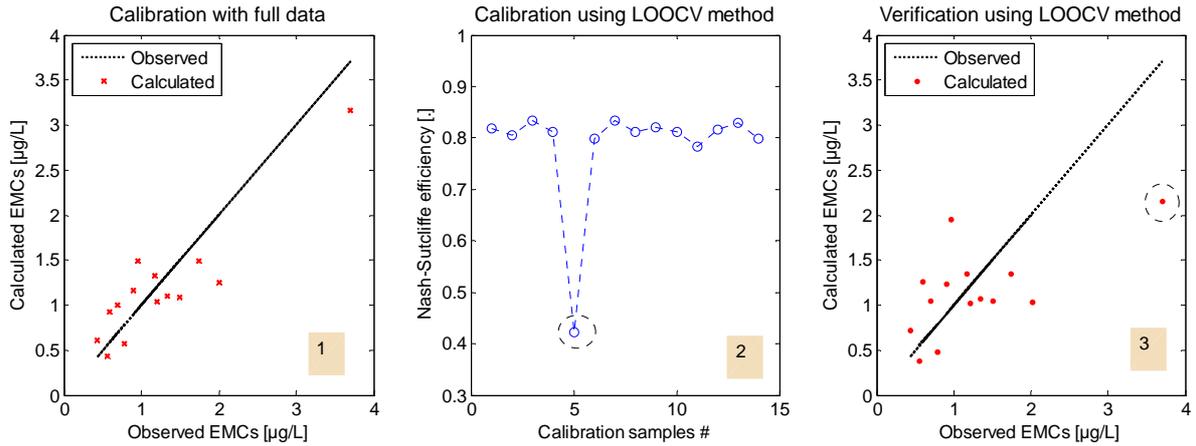
#### 17.3.1 Modèles de régression

Pour Chassieu, des modèles de régression performants (valeurs de  $NS$  de calage et de vérification d'au moins 0.50 et 0.30 respectivement) ont été obtenus seulement pour Pb. Il s'agit par exemple des modèles de régression (17-8) (pour Pb dissous) et (17-9) (pour Pb particulaire et total).

$$EMC = b_0 \times I_{mean}^{b_1} \times TP^{b_2} \times RD^{b_3} \quad (17-8)$$

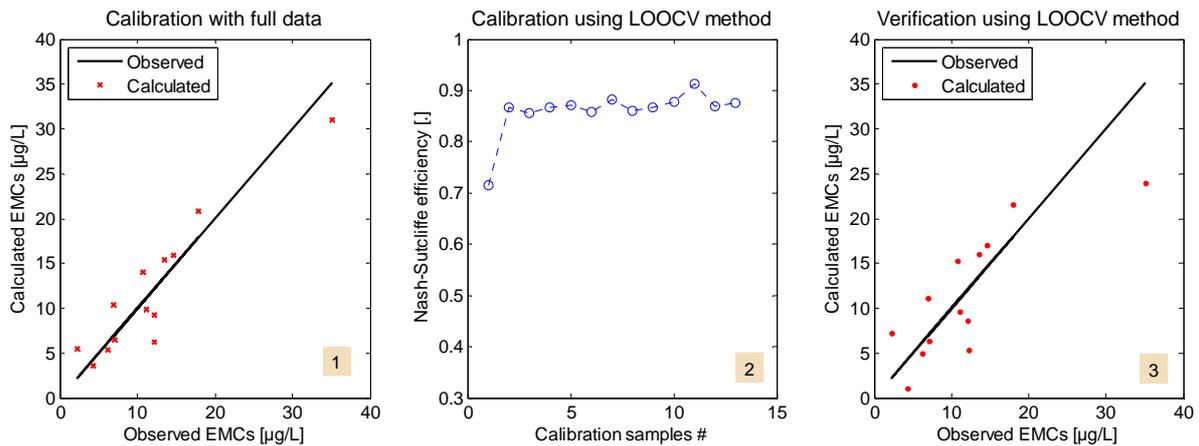
$$EMC = b_0 + \left( \frac{b_1}{I_{mean}} \right) + \left( \frac{b_2}{TP} \right) + \left( \frac{b_3}{ADWP} \right) \quad (17-9)$$

La Figure 17-13 montre les résultats obtenus pour Pb dissous. La valeur de  $NS$  vaut 0.80 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.78 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.39 pour la vérification (graphique 3). Il apparaît que le calage du modèle avec le sous-échantillon n° 5 (cercle, graphique 2), sans l'observation n° 5 qui a par ailleurs la plus forte valeur de concentration, a une performance très inférieure ( $NS = 0.43$ ) à celles des autres calages par LOOCV ( $0.78 \leq NS \leq 0.83$ ). D'autre part, l'observation n° 5 est la moins bien prédite par LOOCV (cercle, graphique 3). Pourtant, aucune anomalie spécifique n'a été observée pendant la mesure de cette valeur. Il s'agirait alors simplement d'une observation atypique (*outlier*) (Hirsch *et al.* 1982). Par ailleurs, l'évaluation du modèle en excluant l'observation atypique a donné une performance inférieure à celle obtenue avec l'observation atypique. Par conséquent, nous l'avons gardé dans la série.

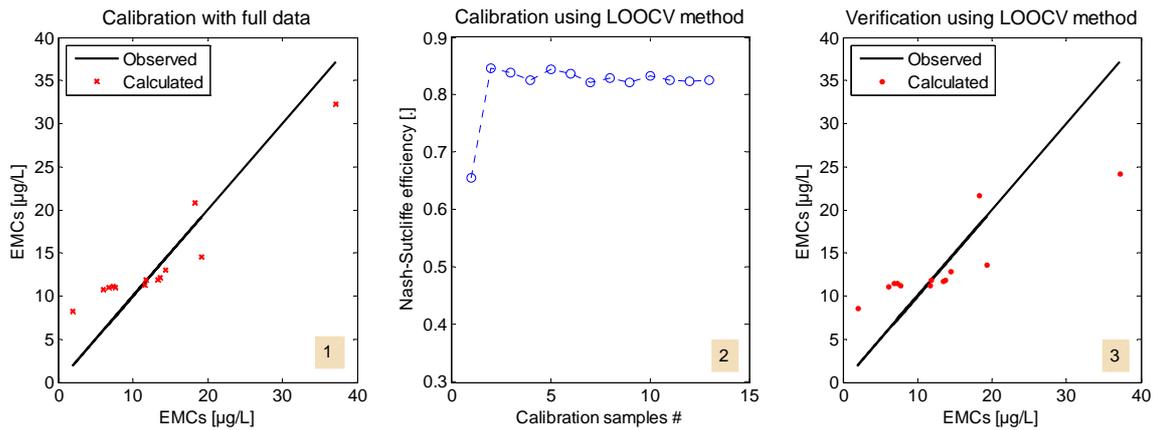


**Figure 17-13.** Résultats d’évaluation du modèle de régression (17-8) pour les CME en Pb dissous à Chassieu [calage par OLS].

Les Figure 17-14 et Figure 17-15 montrent respectivement pour Pb particulaire et Pb total les résultats du modèle de régression (17-9). Pour Pb particulaire, la valeur de *NS* vaut 0.86 pour le calage avec l’ensemble des observations (graphique 1), 0.85 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.65 pour la valeur vérification par LOOCV (graphique 3). Pour Pb total, ces valeurs valent, dans le même ordre, 0.86, 0.86 et 0.67 (graphiques 1, 2 et 3, Figure 17-15). Le fait que ce même modèle (17-9) soit performant à la fois pour Pb particulaire et total s’explique par le fait que Pb particulaire représente la fraction majoritaire de Pb total des RUTP à Chassieu (voir paragraphe 12.2.3).



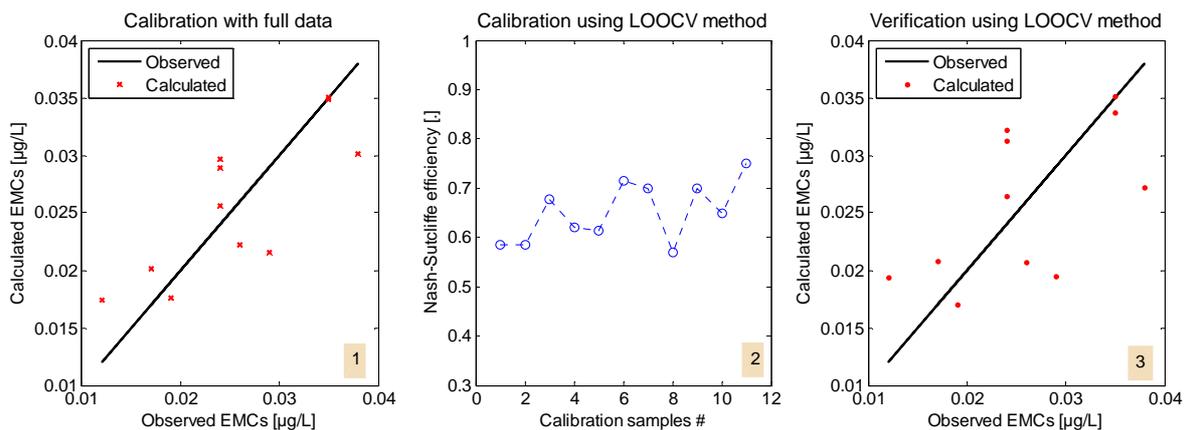
**Figure 17-14.** Résultats d’évaluation du modèle de régression (17-9) pour les CME en Pb particulaire à Chassieu [calage par ALM].



**Figure 17-15.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-9) pour les CME en Pb total à Chassieu [calage par ALM].

Pour Ecully (réseau unitaire), seul un modèle de régression à performance globale satisfaisante a été obtenu pour les CME en Cd dissous uniquement. Il s'agit du modèle (17-10) dont les résultats sont montrés sur la Figure 17-16. La valeur de *NS* de calage avec l'ensemble des observations (graphique 1) et la valeur moyenne de *NS* des calages par LOOCV (graphique 2) valent respectivement 0.64 et 0.65. La valeur de *NS* de vérification par LOOCV est de 0.34, soit presque deux fois moins que celles des calages. Ces résultats assez médiocres pour Ecully, comparés à ceux de Chassieu, traduisent la grande variabilité des modèles de régression et leur dépendance aux observations des polluants pour un site expérimental donné.

$$EMC = b_0 \times I_{mean}^{b_1} \times TP^{b_2} \times RD^{b_3} \quad (17-10)$$



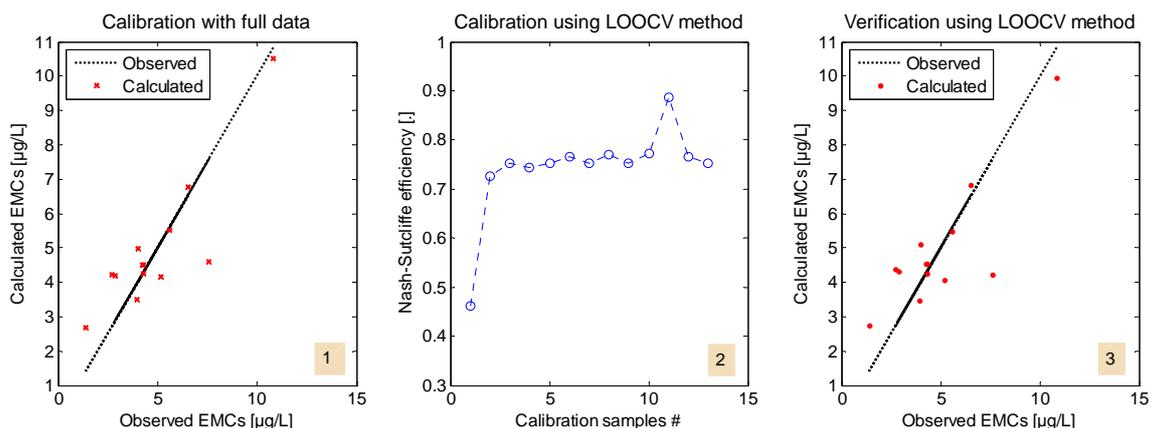
**Figure 17-16.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-10) pour les CME en Cd dissous à Ecully [calage par ALM].

En conclusion, des modèles de régression performants ont été obtenus seulement pour les concentrations moyennes événementielles en Pb (dissous, particulaire et total) pour Chassieu et en Cd dissous pour Ecully. Comme pour les MES et la DCO, les modèles obtenus pour les deux sites sont différents du fait d'une dynamique différente de production et de transfert des polluants entre les deux sites. Les modèles de régression à nombre de prédicteurs élevé ne sont pas systématiquement plus performants que ceux à nombre de prédicteurs inférieur. D'autre part, les modèles de régression performants sont principalement de types puissances et inverses comme indiqué dans Jewell et Adrian, 1981. Les méthodes de calage *ALM* et *IRLS* semblent globalement plus performantes que *OLS*.

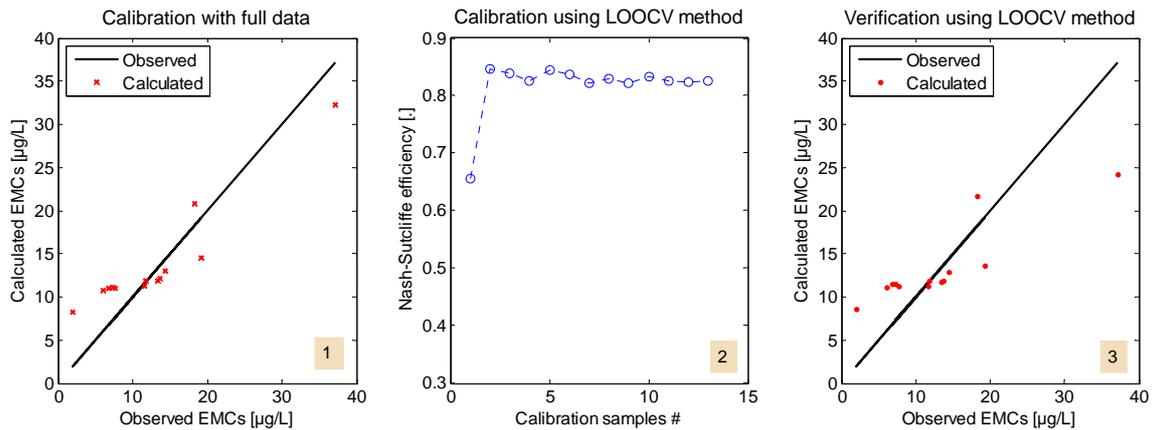
### 17.3.2 Modèle empirique

Seules les fractions particulaires et totales sont modélisées puisque le modèle empirique a été développé initialement pour les matières en suspension.

Pour Chassieu, la performance globale du modèle peut être considérée comme satisfaisante pour Ni particulaire ainsi que pour Pb particulaire et total. Par exemple, les Figure 17-17 et Figure 17-18 montrent respectivement les résultats pour Ni particulaire et Pb total. Pour Ni particulaire, la valeur de *NS* vaut 0.75 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.74 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.69 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre, elles valent 0.82, 0.82 et 0.63 pour Pb total. Concernant Cd (résultats non présentés), les valeurs de *NS* des calages pour les fractions particulaire et totale sont supérieures à 0.5 et peuvent donc être considérées comme satisfaisantes. En revanche, les performances de prédiction sont à peine meilleures que la moyenne des observations prise comme modèle de prédiction (*NS* de 0.06 et 0.18 respectivement pour Cd particulaire et total). Ainsi, le modèle empirique (17-7) n'a pas été validé pour les concentrations moyennes événementielles en Cd à Chassieu. Cela peut s'expliquer par la forte variabilité de la fraction particulaire de Cd. Cette dernière est tantôt majoritaire ou minoritaire suivant les événements pluvieux (voir paragraphe 12.2.3).

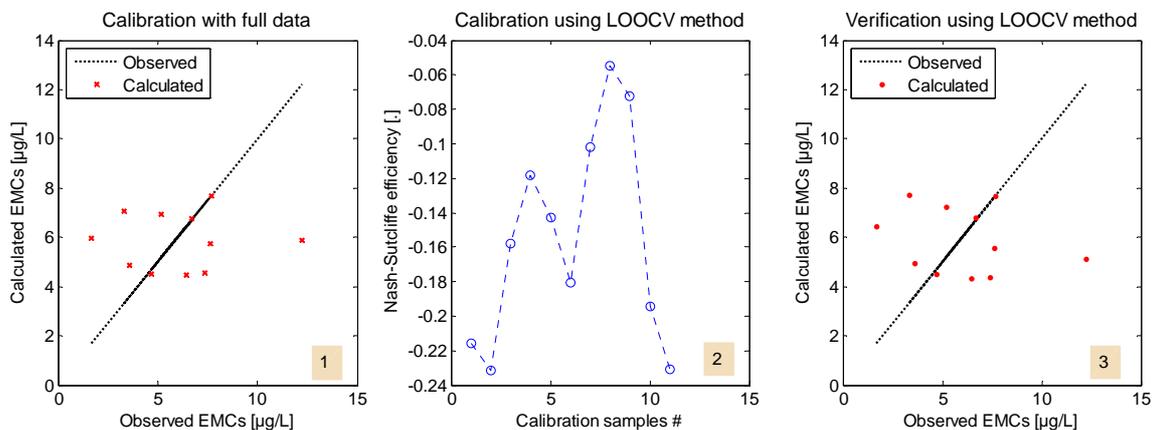


**Figure 17-17.** Résultats d'évaluation du modèle empirique (17-7) pour les CME en Ni particulaire à Chassieu.



**Figure 17-18.** Résultats d'évaluation du modèle empirique (17-7) pour les CME en Pb total (dissous + particulaire) à Chassieu.

A Ecully, la performance globale du modèle empirique (17-7) ne peut être considérée comme satisfaisante pour les concentrations moyennes événementielles des fractions particulaires et totales d'aucun des trois métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb). Cela signifie que les hypothèses sous-jacentes au développement de ce modèle ne sont pas valides pour ces métaux à Ecully. En effet, ces hypothèses n'incluent pas explicitement l'apport des eaux usées qui est probablement très important pour ces 3 métaux prioritaires à Ecully. A titre d'illustration, la Figure 17-19 montre les résultats pour Pb total. La valeur de *NS* vaut  $-0.15$  pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1),  $-0.14$  pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et  $-0.40$  pour la vérification par LOOCV (graphique 3).



**Figure 17-19.** Résultats d'évaluation du modèle empirique (17-7) pour les CME en Pb total (dissous + particulaire) à Ecully.

En conclusion, le modèle empirique de concentrations moyennes événementielles semble assez performant pour Ni particulaire ainsi que Pb particulaire et total pour Chassieu (réseau séparatif) mais pour aucun des trois métaux prioritaires à Ecully (réseau unitaire). Cela s'explique probablement par la non prise en compte dans le modèle de la contribution des

eaux usées. D'autre part, l'évaluation du modèle pour d'autres métaux non prioritaires dans les RUTP à Chassieu (résultats non montrés ici, voir annexe C), Fe et Rb par exemple, montre des performances assez satisfaisantes.

Comme indiqué précédemment, une perspective intéressante sera d'introduire dans le modèle des variables spécifiques eaux usées. Comme pour les MES et la DCO, une tentative basée sur l'exploitation des données de CME en temps sec a permis d'obtenir des améliorations à plus ou moins 2 %. Seulement trois mesures de temps sec disponibles ont été utilisées. Des mesures supplémentaires augmenteraient peut-être le taux d'amélioration de la performance du modèle pour Ecully. Toutefois, le modèle empirique, avec moins de paramètres, est plus performant que les modèles de régression.

## 17.4 Polluants organiques prioritaires

Ce paragraphe décrit les résultats de modélisations des CME des polluants organiques prioritaires. Les modèles étudiés sont les modèles de régression (linéaires, puissances et inverses) et le modèle empirique. Comme pour les métaux prioritaires, seuls les polluants prioritaires organiques dont le nombre de mesures est au minimum égal à 5 sont concernés.

### 17.4.1 Modèles de régression

Le Tableau 17-1 donne la liste des polluants organiques prioritaires modélisés par régression. Certains polluants prioritaires organiques comme l'atrazine (Atr) et le diuron (Diu) ont été observés exclusivement en phase dissoute. Réciproquement, d'autres, dont les HAP, ont été observés uniquement en phase particulaire. Pour l'un ou l'autre de ces groupes de polluants, les résultats présentés concernent uniquement les fractions dissoutes pour les uns et les fractions particulaires pour les autres.

**Tableau 17-1.** Liste des polluants organiques prioritaires modélisés par régression dans cette étude [√ signifie que le polluant est modélisé pour le site correspondant, \* que seuls les modèles de régression à deux prédicteurs ont été évalués et *nc*, que le polluant n'a pas été concerné : nombre de mesures insuffisant]

Polluants	Chassieu	Ecully
Dissolved organic pollutants		
Atrazine	√	√
Diuron	√	√
Isoproturon	√	<i>nc</i>
Simazine	√	√
Fluoranthene	√	√
Nonylphenol	√	√
Para-tert-octylphenol	√	√ (*)
Particulate organic pollutants		
Anthracene	√ (*)	<i>nc</i>
Fluoranthene	√ (*)	√
Benzo(b)fluoranthene	√ (*)	√ (*)
Benzo(k)fluoranthene	√ (*)	√ (*)
Benzo(g,h,i)perylene	√ (*)	√
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	√ (*)	<i>nc</i>

A Chassieu, au moins un modèle de régression à performance globale satisfaisante selon nos critères a été obtenu pour chacun des polluants prioritaires organiques dissous listés dans le Tableau 17-1. Les coefficients de Nash-Sutcliffe des calages et vérifications de ces modèles varient respectivement entre 0.56 et 0.98 et entre 0.30 et 0.80. D'autre part, il apparaît que les modèles de régression ayant les plus grands nombres de prédicteurs (4) n'ont pas

systématiquement les meilleures performances contrairement à ce qui pouvait être attendu. Les équations (17-11) (pour l'atrazine dissous) et (17-12) (pour le para-ter-octylphénol dissous) sont deux exemples de modèles de régression performants dont les résultats sont présentés respectivement Figure 17-20 et Figure 17-21.

Le modèle pour l'atrazine dissous comporte trois prédicteurs et celui pour le para-ter-octylphénol dissous quatre. Pour l'atrazine dissoute (Figure 17-20), la valeur de  $NS$  vaut 0.78 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.76 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.67 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre pour le para-ter-octylphénol, elles valent respectivement 0.98, 0.97 et 0.80 (graphique 1, 2 et 3, Figure 17-21).

$$EMC = b_0 + (b_1 \times I_{max}) + (b_2 \times TP) + (b_3 \times ADWP) \quad (17-11)$$

$$EMC = b_0 + \left(\frac{b_1}{I_{mean}}\right) + \left(\frac{b_2}{I_{max}}\right) + \left(\frac{b_3}{TP}\right) + \left(\frac{b_4}{RD}\right) \quad (17-12)$$

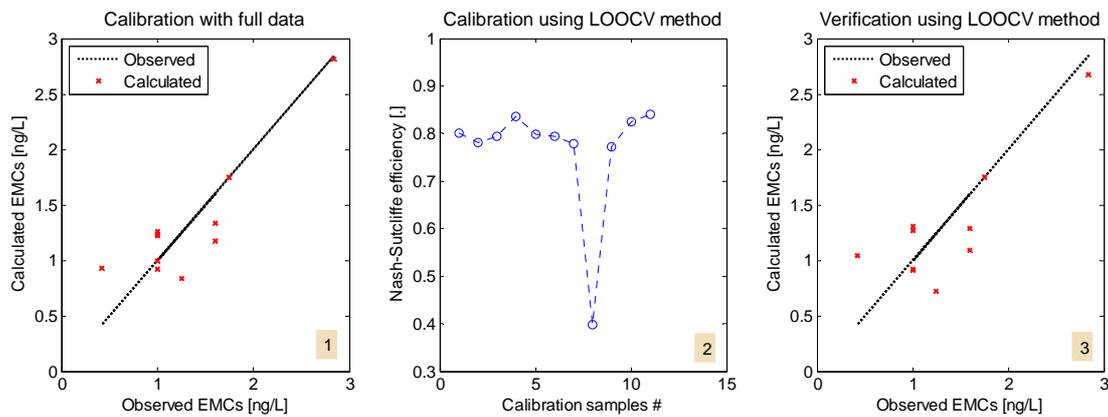


Figure 17-20. Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-11) pour les CME en atrazine dissoute à Chassieu [calage par IRLS].

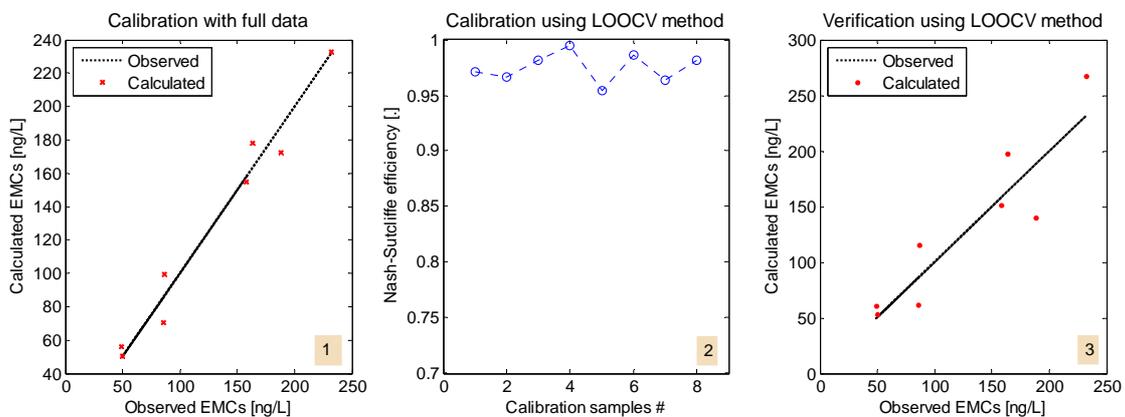


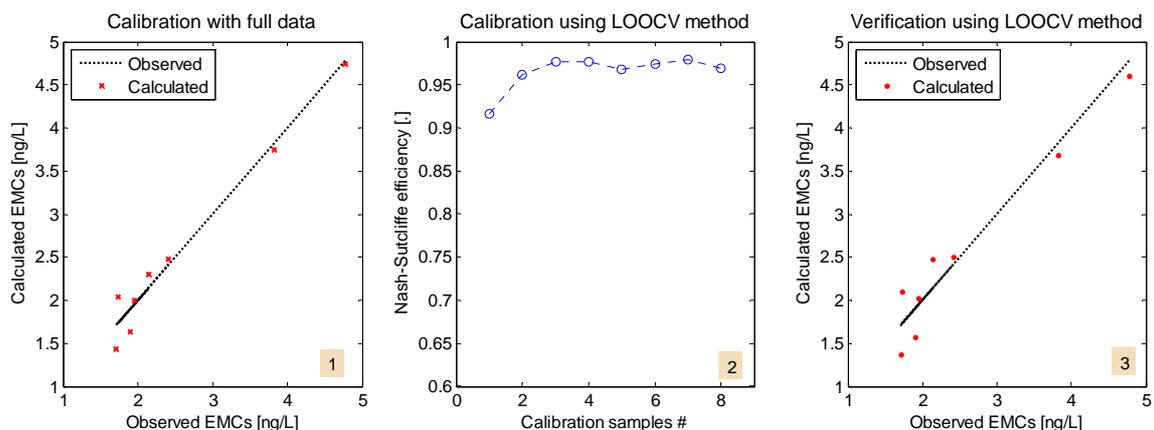
Figure 17-21. Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-12) pour le CME en para-ter-octylphénol dissous à Chassieu [calage par ALM].

A Ecully, des modèles de régression performants n'ont pas été obtenus pour seulement l'atrazine et le diuron parmi les polluants prioritaires organiques observées exclusivement en phase dissoute (Tableau 17-1). L'isoproturon n'a pas été étudié à cause du nombre faible de mesures disponibles (seulement 2). Pour la même raison, les modèles de régression à trois et quatre prédicteurs n'ont pas été évalués pour le para-ter-octylphénol. Pour tous les autres polluants organiques dissous, les valeurs de  $NS$  des calages varient entre 0.6 et 0.95 et celles de  $NS$  des vérifications entre 0.40 et 0.90.

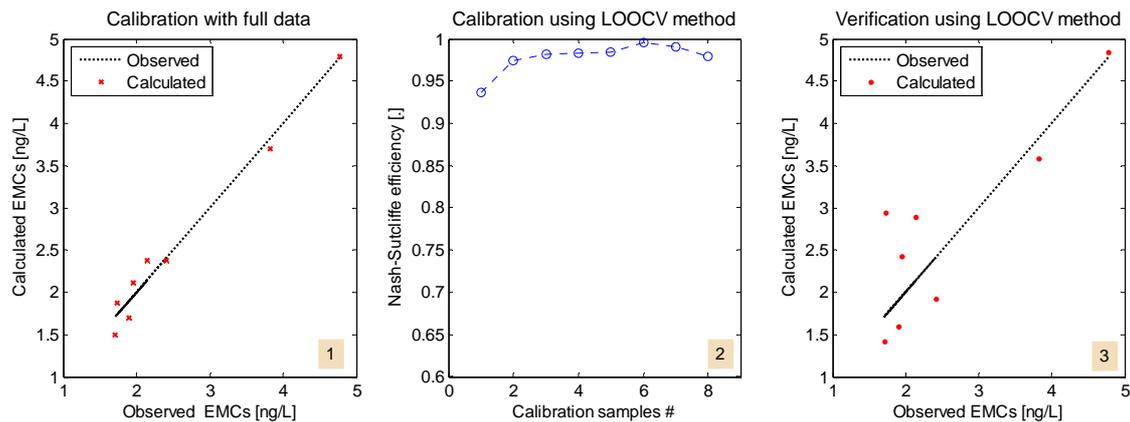
Comme à Chassieu, il apparaît que les modèles de régression ayant trois ou quatre prédicteurs, contrairement à ce qui peut être attendu, ne sont pas systématiquement plus performants que ceux à seulement deux prédicteurs. C'est le cas par exemple des modèles (17-13) (2 prédicteurs) et (17-14) (4 prédicteurs) pour la simazine dissoute. Pour le modèle à deux prédicteurs (Figure 17-22), la valeur de  $NS$  de calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), la valeur moyenne de  $NS$  des calages par LOOCV (graphique 2) et la valeur de  $NS$  de vérification (graphique 3) valent respectivement 0.97, 0.96 et 0.94. Dans le même ordre pour le modèle à 4 prédicteurs (17-14), elles valent respectivement 0.98, 0.98 et 0.70 (respectivement graphiques 1, 2 et 3, Figure 17-23).

$$EMC = b_0 \times I_{\max}^{b_1} \times TP^{b_2} \quad (17-13)$$

$$EMC = b_0 \times I_{\text{mean}}^{b_1} \times I_{\max}^{b_2} \times RD^{b_3} \times ADWP^{b_4} \quad (17-14)$$



**Figure 17-22.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-13) pour les CME en simazine dissoute à Ecully [calage par ALM].



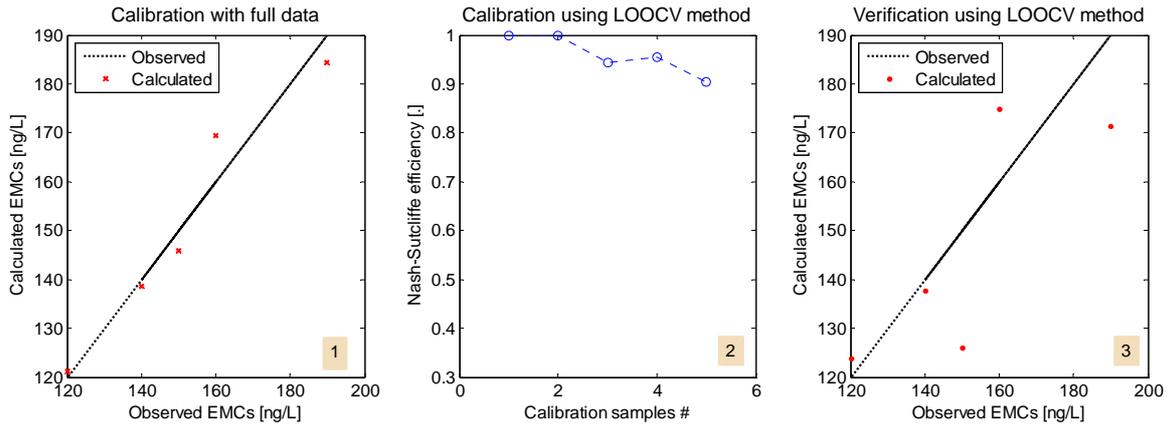
**Figure 17-23.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-14) pour les CME en simazine à Ecully [calage par ALM].

Ces résultats montrent que la performance de vérification du modèle à deux prédicteurs est environ 20 % plus élevée que celle du modèle à quatre prédicteurs. Toutefois, leurs performances de calage sont pratiquement identiques. Cela signifie que plus que leur nombre, c'est surtout la nature des prédicteurs qui joue beaucoup sur la performance d'un modèle de régression. La hauteur totale événementielle, un des deux prédicteurs du modèle (17-13), est absente dans le sous-ensemble des quatre prédicteurs du modèle (17-14) et pourrait peut être expliquer (au moins partiellement) cette différence de performance. Ainsi, les CME en simazine dissoute à Ecully seraient alors fortement corrélatées aux hauteurs totales événementielles.

Pour les polluants prioritaires organiques observées exclusivement en phase particulaire (voir liste dans Tableau 17-1), seuls les modèles de régression à deux prédicteurs ont été évalués pour Chassieu du fait du faible nombre de mesures (seulement 5). Des modèles de régression dont la performance globale peut être considérée comme satisfaisante ont été obtenus, mais seulement pour la fluoranthène (FA) et le benzo(g,h,i)pyrène (BghiP).

L'équation (17-15) est un des modèles pour BghiP dont les résultats sont montrés Figure 17-24. La valeur de *NS* vaut 0.94 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.96 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.54 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). L'écart relativement important entre la performance du modèle en calage et sa performance en vérification pourrait s'expliquer par le petit nombre d'observations utilisé. Par conséquent, ces résultats doivent être confirmés par des mesures supplémentaires.

$$EMC = b_0 \times TP^{b_1} \times RD^{b_2} \quad (17-15)$$

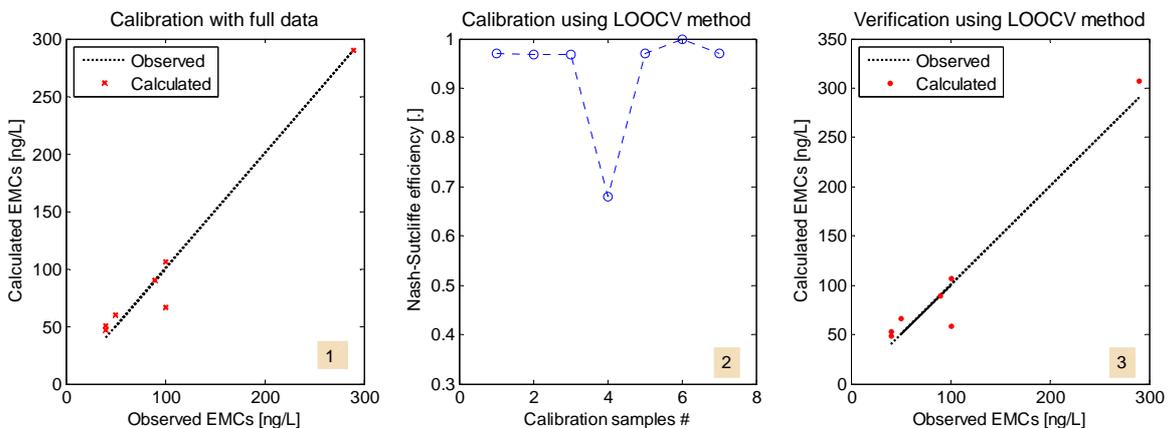


**Figure 17-24.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-15) pour les CME en benzo(g,h,i)pyrène particulaire à Chassieu [calage par OLS].

Concernant les polluants prioritaires organiques en phase particulaire à Ecully, l'évaluation des modèles de régression n'a pas concerné l'anthracène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène faute de mesures suffisantes. De même, seuls les modèles à deux prédicteurs ont été évalués pour le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène. Pour les autres, des modèles de régression performants ont été obtenus pour le fluoranthène et le benzo(g,h,i)pérylène.

L'équation (17-16) est un des modèles pour la fluoranthène dont les résultats sont présentés Figure 17-25. La valeur de *NS* vaut 0.96 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.93 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.94 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Ce qui serait effectivement une performance très satisfaisante si la tendance se confirme avec des observations supplémentaires.

$$EMC = b_0 + \left( \frac{b_1}{I_{\max}} \right) + \left( \frac{b_2}{TP} \right) \quad (17-16)$$



**Figure 17-25.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (17-15) pour les CME en fluoranthène particulaire à Ecully [calage par ALM]

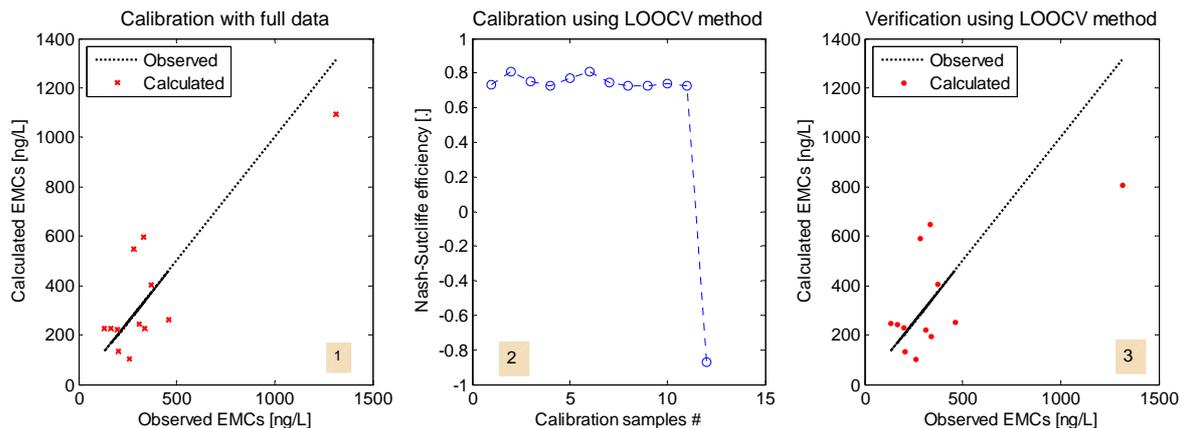
### 17.4.2 Modèle empirique

Le modèle empirique de concentrations moyennes événementielles a aussi été évalué pour les polluants organiques prioritaires à Chassieu et Ecully. Il s'agit des polluants pour lesquels au moins 7 mesures sont disponibles (Tableau 17-2). Les polluants organiques qui satisfont ce critère sont tous des polluants observés exclusivement en phase dissoute. Par conséquent, ce modèle empirique développé initialement pour les matières en suspension, ne doit pas en théorie avoir une bonne performance pour ces polluants. Toutefois, des performances satisfaisantes ont été obtenues pour le nonylphénol à Chassieu et le diuron ainsi que la simazine à Ecully. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la dynamique de production et de transfert de ces polluants serait assez semblable à celle des matières en suspension. Ils seraient initialement adsorbés sur les MES et se seraient dissous par la suite au contact de l'eau comme observé précédemment dans le cas des retombées atmosphériques sèches (voir chapitre 9).

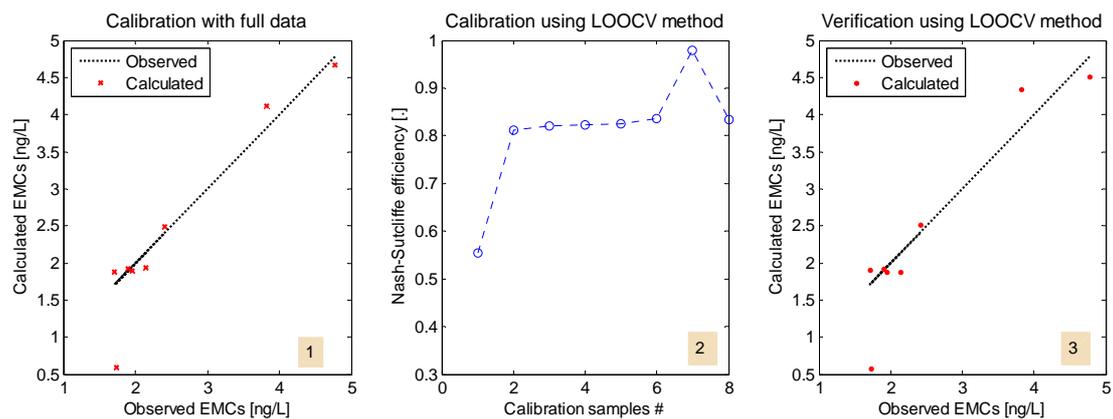
**Tableau 17-2.** Liste des polluants prioritaires organiques pour lesquels le modèle empirique de concentrations moyennes événementielles a été évalué

Chassieu	Ecully
Atrazine (Atr)	Atrazine (Atr)
Diuron (Diu)	Diuron (Diu)
Isoproturon (Iso)	Simazine (Sim)
Simazine (Sim)	Fluoranthene (FA)
Nonylphenol (Nony)	Nonylphenol (Nony)
Para-tert-octylpheno (Pto)	Para-tert-octylpheno (Pto)

Les Figure 17-26 et Figure 17-27 montrent les résultats pour le nonylphénol (Chassieu) et pour la simazine (Ecully) respectivement. Pour le nonylphénol, la valeur de *NS* vaut 0.73 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.62 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.43 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre pour la simazine, ces valeurs valent respectivement 0.83, 0.81 et 0.80 (respectivement graphiques 1, 2 et 3, Figure 17-27).



**Figure 17-26.** Résultats d'évaluation du modèle empirique des concentrations moyennes événementielles en nonylphénol à Chassieu.



**Figure 17-27.** Résultats d'évaluation du modèle empirique des concentrations moyennes événementielles en simazine à Ecully.

### 17.5 Conclusion sur les modèles CME

Plusieurs modèles de régression et un nouveau modèle empirique ont été évalués pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles des polluants (MES, DCO et polluants prioritaires). Les polluants concernés sont ceux pour lesquels au moins 5 mesures sont disponibles dans le cadre du projet ESPRIT. Ce qui exclut Hg parmi les métaux prioritaires (Cd, Hg, Ni et Pb) et un certain nombre de polluants prioritaires organiques dont l'aldrine et l'isodrine par exemple.

Le Tableau 17-3 donne une synthèse des résultats d'évaluation des modèles. 1, 0 et *nc* signifient respectivement performance satisfaisante, performance non satisfaisante et non concerné (nombre de mesures insuffisant).

**Tableau 17-3.** Synthèse de la performance des différents modèles étudiés pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles en polluants dans les RUTP à Chassieu et Ecully.

**[Pour chaque polluant étudié et pour chacune de ses phases (dissoute, particulaire et totale), 75 modèles différents de régression et le nouveau modèle empirique ont été évalués]**

Pollutants	Regression models		Empirical model	
	Chassieu	Ecully	Chassieu	Ecully
TSS	0	1	1	1
COD	1	1	1	1
Priority metals				
Cd	0	1	0	0
Ni	0	0	1	0
Pb	1	0	1	0
Dissolved organic pollutants				
Atrazine	1	0	0	0
Diuron	1	0	0	1
Isoproturon	1	<i>nc</i>	0	<i>nc</i>
Simazine	1	1	0	1
Fluoranthene	1	1	<i>nc</i>	0
Nonylphenol	1	1	1	0
Para-tert-octylphenol	1	1	0	0
Particulate organic pollutants				
Anthracene	0	<i>nc</i>	<i>nc</i>	<i>nc</i>
Fluoranthene	1	1	<i>nc</i>	<i>nc</i>
Benzo(b)fluoranthene	0	0	<i>nc</i>	<i>nc</i>
Benzo(k)fluoranthene	0	0	<i>nc</i>	<i>nc</i>
Benzo(g,h,i)perylene	1	1	<i>nc</i>	<i>nc</i>
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0	<i>nc</i>	<i>nc</i>	<i>nc</i>

Concernant les modèles de régression, le calage des formes non linéaires avec *ALM* semble légèrement meilleur qu'avec *IRLS* ou *OLS*. Cela est attendu car *ALM* est un algorithme de calage spécifique aux modèles non linéaires. En revanche, pour un même modèle de régression, le calage avec *IRLS* semble plus efficace qu'avec *OLS*, particulièrement lorsque les observations utilisées contiennent des outliers. D'autre part, la plupart des modèles de régression à performance satisfaisante sont de type puissance et inverse, les formulations linéaires étant rarement performantes. Des observations similaires ont été rapportées par Jewell et Adrian, (1981).

A Chassieu, au moins un modèle de régression performant a été obtenu pour la DCO particulaire et totale. Il en est de même pour Pb (dissous, particulaire et total) parmi les 3 métaux prioritaires concernés (Cd, Ni et Pb) et pour tous les polluants prioritaires organiques concernés, excepté le benzo(b)fluoranthène, l'anthracène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène. On rappellera que seuls les modèles de régression à 2 prédicteurs ont été évalués pour ces derniers. Avec le modèle empirique, des performances satisfaisantes sont obtenues pour les MES, la DCO et pour les fractions particulières et totales des métaux majoritairement particulières (Pb par exemple). Par ailleurs, une performance satisfaisante est également obtenue pour le nonylphénol qui est pourtant observé exclusivement en phase dissoute.

A Ecully, des modèles de régression à performance satisfaisante ont été obtenus pour les MES et seulement pour la fraction dissoute de la DCO. Parmi les métaux prioritaires, seul Cd dissous a pu être modélisé par régression de manière satisfaisante. D'autre part, des modèles de régression performants ont été obtenus pour tous les polluants prioritaires organiques évalués sauf l'atrazine, le diuron, le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène. Pour ces deux derniers et pour la même raison qu'à Chassieu, seuls les modèles à 2 prédicteurs ont été évalués. Concernant le modèle empirique, des performances satisfaisantes ont été obtenues pour les MES, la DCO totale et particulaire, le diuron ainsi que la simazine. Ces deux derniers sont des polluants prioritaires organiques observés exclusivement en phase dissoute.

Ainsi, il apparaît que le bilan de l'évaluation de la performance des modèles n'est pas identique pour les deux sites. Cela n'est pas surprenant puisqu'ils sont équipés de réseaux différents : séparatif pour Chassieu et unitaire pour Ecully. D'autre part, l'occupation des sols est industrielle pour Chassieu et résidentielle pour Ecully. Par conséquent, il est très probable que la dynamique de production et transfert des polluants ne soit pas la même sur les deux sites.

D'autre part, le modèle empirique, avec seulement 2 paramètres, peut être considéré comme plus performant que les modèles de régression. Contrairement à ces derniers, il permet d'expliquer au moins partiellement les processus (accumulation et de transfert) qui engendrent les CME des polluants des RUTP. L'erreur sur les estimations du modèle empirique, évaluée au moyen de la valeur de RMSE normalisée par la moyenne des CME en matières en suspension à Chassieu, n'est que de 20 % pour le calage et 23 % pour la vérification. Ce qui peut être considéré comme satisfaisant compte tenu de l'incertitude sur les estimations des CME. Aussi, la dispersion des valeurs des paramètres, évaluée par simulation par Monte Carlo, peut être considérée comme assez faible : moins de 15 %.

Enfin, pour les polluants dont aucun modèle performant n'a été obtenu pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles (CME), nous proposons une prédiction à l'aide d'un modèle de concentration caractéristique de site (CMS). Il s'agit de la moyenne des CME pondérées par les volumes événementiels écoulés. La variance de cette moyenne a été évaluée par simulations de Monte Carlo. Les détails de la méthode sont décrits dans l'annexe D.



## 18 MASSES ET FLUX EVENEMENTIELS

### 18.1 Introduction

Ce chapitre décrit les résultats de la modélisation des masses (kg) et flux (kg/ha actif) événementiels (respectivement EM et EF) des polluants des RUTP à Chassieu et Ecully. Il comprend quatre paragraphes. Le premier est consacré aux MES et la DCO, le second aux métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb), le troisième aux polluants prioritaires organiques et le quatrième à la conclusion.

Pour un polluant et un modèle donné, les performances obtenues pour les masses et les flux événementiels sont identiques, car le flux est le rapport de la masse sur la surface active. Par conséquent, seuls les résultats pour les flux événementiels sont présentés.

### 18.2 MES et DCO

Ce paragraphe décrit les résultats de la modélisation des masses et flux moyens événementiels de MES et DCO totale à Chassieu et Ecully. Plusieurs modèles sont évalués : les modèles de régression (voir Chapitre I.) et trois modèles conceptuels.

#### 18.2.1 Modèles de régression

Pour Chassieu, des modèles de régression à 2, 3 et 4 prédicteurs, à performance globale satisfaisante (valeurs de *NS* de calage et de prédiction respectivement d'au moins 0.5 et 0.3), ont été obtenus pour les masses et flux événementiels de MES et DCO totale. Les valeurs de *NS* des calages des modèles performants sont toutes largement supérieures à 0.70 et les valeurs de *NS* de vérification sont comprises entre 0.30 et 0.93. D'autre part, un modèle performant pour les masses l'est également pour les flux car un flux est tout simplement le rapport d'une masse sur une surface. Ainsi, seuls les résultats portant les flux sont présentés.

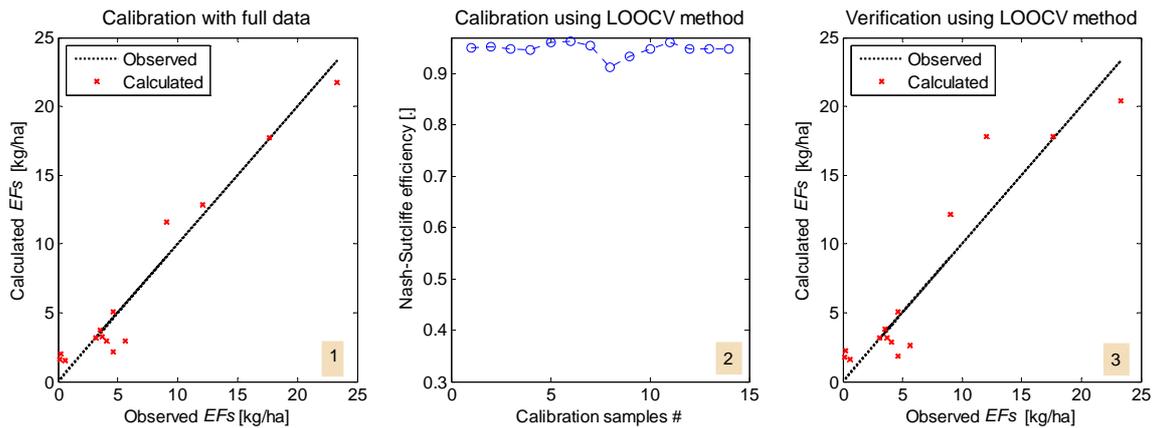
Les modèles de régression (18-1) et (18-2), respectivement pour les MES et la DCO à Chassieu, sont deux des modèles à performance globale assez satisfaisante dont les résultats sont montrés Figure 18-1 et Figure 18-2.

Pour les MES, la valeur de *NS* vaut 0.95 pour de calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.95 pour la valeur moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.87 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Pour les flux de la DCO, ces valeurs valent dans le même ordre 0.87, 0.85 et 0.83 (respectivement graphiques 1, 2 et 3, Figure 18-2).

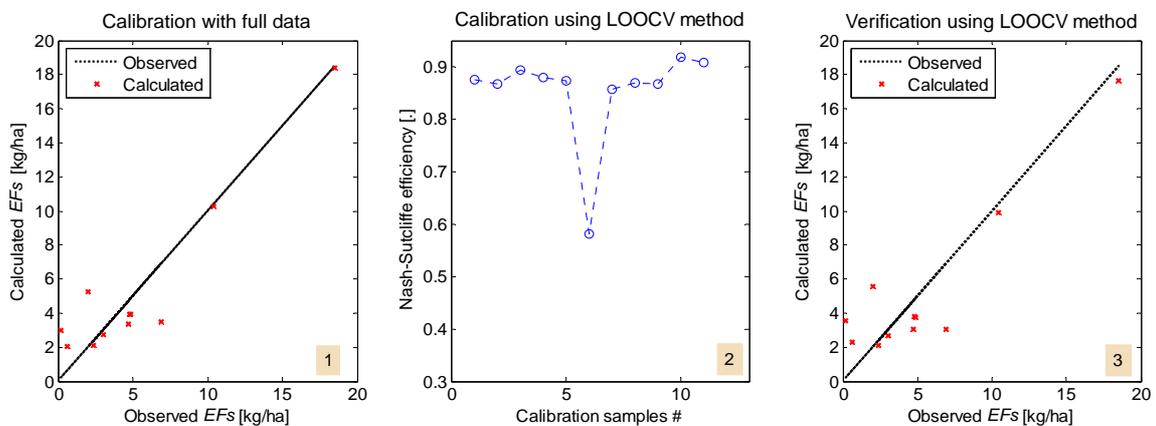
$$EF = b_0 + (b_1 \times I_{\max}) + (b_2 \times TP) \quad (18-1)$$

$$EF = b_0 + (b_1 \times TP) + (b_2 \times ADWP) \quad (18-2)$$

avec *EF* (*event flux*) le flux événementiel.



**Figure 18-1.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-1) pour les EFs (*Event Fluxes*) de MES à Chassieu [calage par OLS]



**Figure 18-2.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-2) pour les EFs de la DCO totale à Chassieu [calage par OLS].

A Ecully, des modèles de régression performants à 2, 3 et 4 prédicteurs ont également été obtenus pour les flux de MES et DCO totale. La valeur de *NS* de calage de chacun de ces modèles de régression performants pour les flux de MES et DCO totale est supérieur à 0.5 et celle de *NS* de leur vérification varie de 0.31 à 0.65. Les performances des modèles pour Ecully sont sensiblement inférieures à celles pour Chassieu. Cela peut s'expliquer par la contribution très variable des eaux usées à Ecully (voir paragraphe 12.2.2). De plus, les prédicteurs évalués ici, exclusivement des paramètres pluviométriques, ne sont probablement pas suffisants pour expliquer intégralement les fluctuations des flux de polluants d'un site équipé d'un réseau unitaire. D'autre part, comme pour les CME, il apparaît pour les flux qu'un modèle de régression à 3 ou 4 prédicteurs n'a pas forcément une performance plus élevée que celle d'un modèle à seulement 2 prédicteurs.

Les modèles (18-3) et (18-4) sont deux des modèles de régression à performance globale satisfaisante pour les flux événementiels respectivement pour les MES et la DCO totale.

$$EF = b_0 \times I_{\max}^{b_1} \times TP^{b_2} \quad (18-3)$$

$$EF = b_0 \times TP^{b_1} \times ADWP^{b_2} \quad (18-4)$$

Pour les MES (Figure 18-3), la valeur de *NS* vaut 0.60 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.60 pour la valeur moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.41 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre pour la DCO totale (Figure 18-4), elles valent 0.84, 0.83 et 0.65 (graphiques 1, 2 et 3 respectivement). Ces valeurs confirment que les performances obtenues pour Ecully sont inférieures à celles obtenues pour Chassieu.

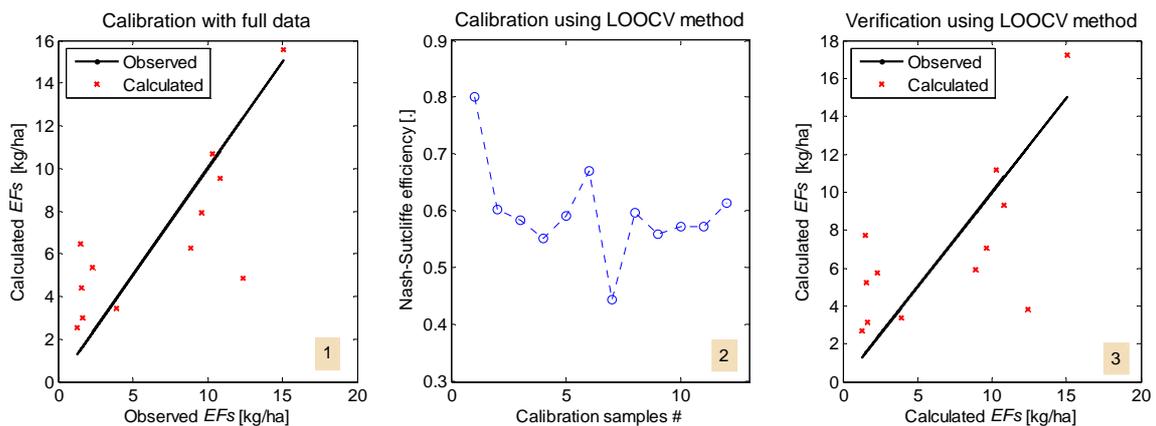


Figure 18-3. Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-3) pour les EFs de MES à Ecully [calage par ALM].

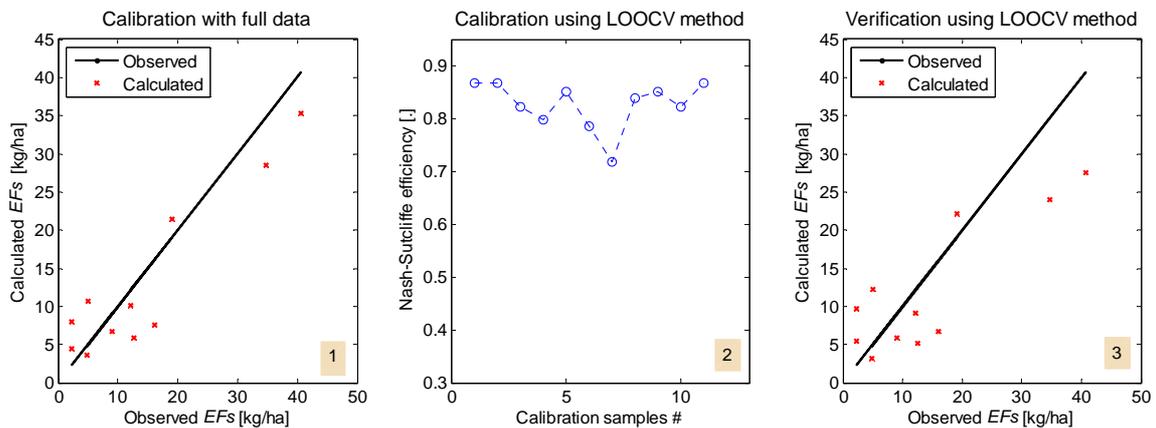


Figure 18-4. Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-4) pour les EFs de DCO totale à Ecully [calage par IRLS].

En conclusion, des modèles de régression performants à 2, 3 et 4 prédicteurs ont été obtenus pour la prédiction des flux événementiels à Chassieu et Ecully. Les niveaux de performance des modèles sont plus élevés pour Chassieu que pour Ecully. Cela peut s'expliquer par le fait que les prédicteurs évalués sont tous strictement des paramètres

pluviométriques (intensités des pluies, durée de temps sec, hauteur précipité, etc.). Ces derniers ne permettent pas d'évaluer la contribution importante et très variable des eaux usées.

### 18.2.2 *Modèle conceptuel de Chen et Adams (2006)*

En plus des modèles de régression, des modèles conceptuels ont également été évalués pour la prédiction des flux événementiels (en kg/ha actif).

Ce paragraphe décrit les résultats d'évaluation de la version originale et d'une version modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams (2006) pour la prédiction des flux de MES et DCO à Chassieu et Ecully. Ce modèle a été utilisé initialement par ses auteurs pour l'estimation de flux événementiels de MES, DCO et Zn entre autres.

La version originale du modèle comprend deux modules distinctes : l'accumulation des polluants à la surface des bassins versants en temps sec et le transfert de cette masse au cours de la pluie. En partant du principe qu'un ruissellement n'entraîne qu'une fraction de la masse accumulée et non sa totalité, les auteurs ont évalué la masse accumulée  $M$  à l'aide d'une fonction à croissance exponentielle (18-5). Il s'agit d'une hypothèse admise aussi par d'autres auteurs dont Osuch-Pajdzinska et Zawilski (1998) et Zhang et Yamada (1996) par exemple. La durée du temps sec ( $ADWP$ ) constitue l'unique variable explicative de ce module d'accumulation avec comme paramètres la constante d'accumulation  $b_0$ , la constante de dispersion  $b_1$  et la masse résiduelle  $M_0$  (voir (18-6) intégrale analytique de (18-5)). Sans mesures directes de  $M_0$ ,  $b_0$  et  $b_1$ , ils sont considérés dans cette étude comme des paramètres de calage. Pour un polluant donné, les flux événementiels  $EFs$  transportés par les eaux pluviales urbaines, sont estimés à l'aide d'une fonction exponentielle (18-7) dépendant de la masse accumulée  $M$ , de la hauteur totale précipitée  $TP$  et d'un coefficient d'entraînement  $b_2$ . Pour la même raison que pour  $M_0$ ,  $b_0$  et  $b_1$ ,  $b_2$  est aussi considéré dans cette étude comme paramètre de calage. La version originale du modèle de Chen et Adams (2006) utilisé dans cette étude comporte donc deux variables explicatives ( $ADWP$  et  $TP$ ) et quatre paramètres de calage ( $M_0$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  et  $b_2$ ).

La version modifiée que nous proposons consiste à remplacer le module d'accumulation (18-6) par la différentielle (18-8) dont l'intégrale analytique est donnée par (18-9). Les différences sont : i) contrairement à (18-6), (18-9) n'a pas d'asymptote horizontale et cela peut s'avérer utile surtout pour la prédiction des valeurs de flux supérieures à la valeur maximale des observations utilisées dans le calage, ii) contrairement à (18-6), aucune hypothèse n'est faite dans (18-9) sur la masse résiduelle, ce qui simplifie considérablement le modèle et enfin iii) cette version modifiée [(18-9) + (18-7)] comporte seulement deux paramètres au lieu de quatre dans la version originale [(18-6) + (18-7)]. Les résultats d'évaluation de ces deux versions sont discutés dans les paragraphes ci-après.

$$\frac{dM}{dADWP} = b_0 - b_1 M \quad (18-5)$$

$$M = \frac{b_0}{b_1} \times (1 - e^{-b_1 ADWP}) + M_0 e^{-b_1 ADWP} \quad (18-6)$$

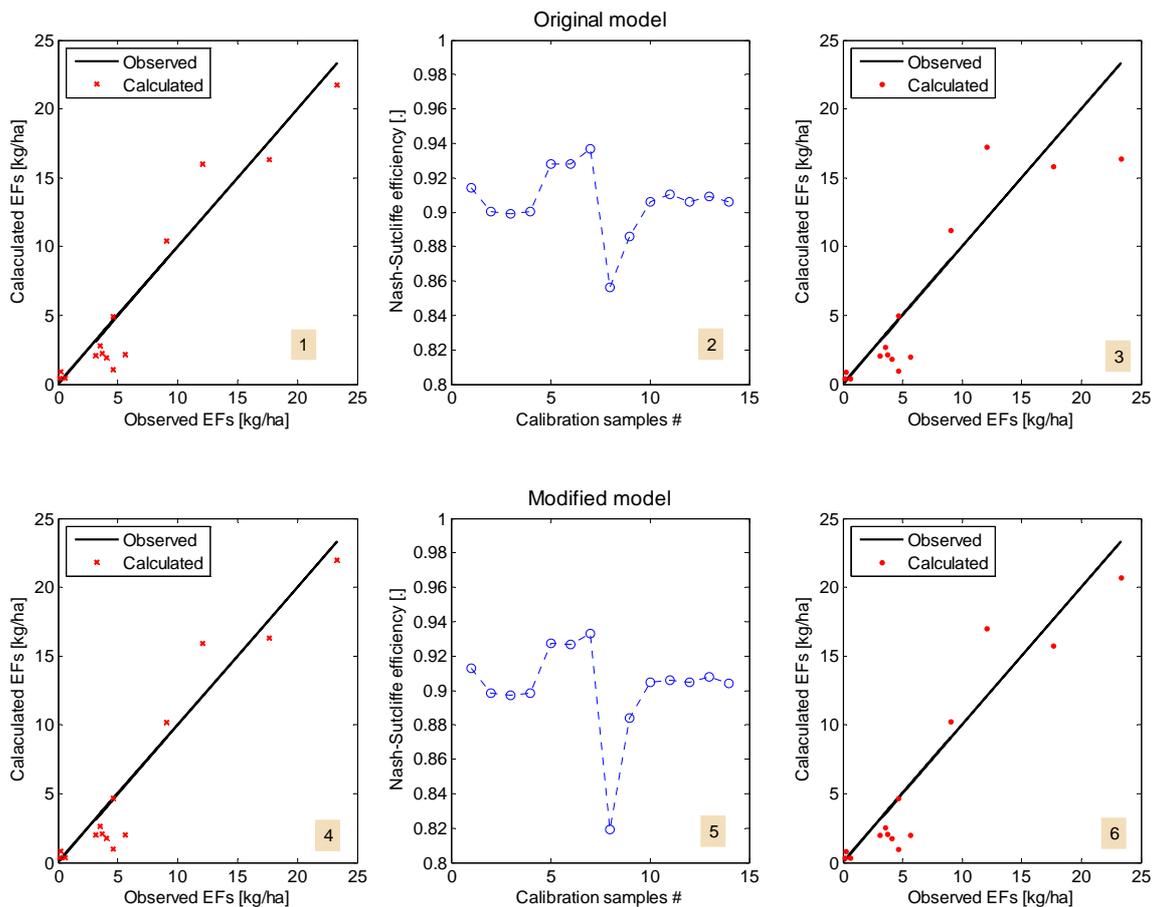
$$EF = M(1 - e^{-b_2 TP}) \quad (18-7)$$

$$\frac{dM_{bis}}{dADWP} = \frac{1}{ADWP} \quad (18-8)$$

$$M_{bis} = \ln(ADWP) + C_s \quad (18-9)$$

avec  $C_s$  la constante d'intégration.

La Figure 18-5 montre les résultats d'évaluation des versions originale et modifiée de ce modèle conceptuel pour le cas de Chassieu. Pour le modèle original, les graphiques 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux résultats du calage avec l'ensemble des observations, à la variation du coefficient de Nash-Sutcliffe ( $NS$ ) des calages par LOOCV (*Leave-One-Out Cross validation*) et à la vérification du modèle par LOOCV. Dans ce même ordre, les graphiques 4, 5 et 6 montrent les résultats obtenus avec le modèle modifié.



**Figure 18-5.** Résultats d'évaluation des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les MES à Chassieu.

Le Tableau 18-1 donne une synthèse des performances obtenues. Ces valeurs, toutes largement supérieures à 0.50, indiquent une performance globale assez satisfaisante des deux versions du modèles. Toutefois, si les performances des calages sont très comparables, avec des valeurs de *NS* de 0.90 environ pour les deux versions, la performance de la vérification du modèle modifié est en revanche un peu plus élevée que celle du modèle original (*NS* de 0.8773 contre 0.8020). Comme indiqué précédemment, le modèle original semble sous-estimer les fortes valeurs de flux. Cela s’explique par la différence du module d’accumulation.

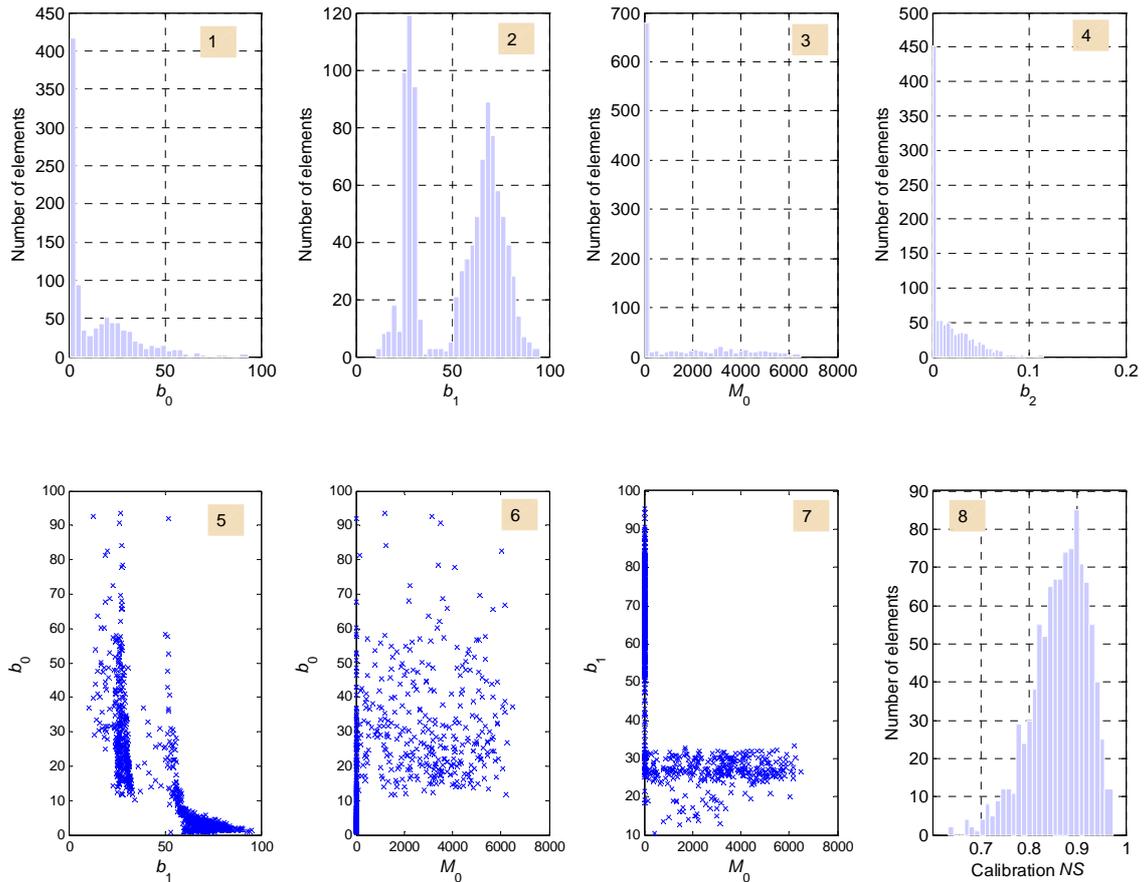
**Tableau 18-1.** Performance des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams les MES à Chassieu.

Model versions	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification
	Full data	Mean LOOCV	
Original model	0.9065	0.9061	0.8020
Modified model	0.9050	0.9018	0.8773

D’après le critère de Jamieson (1991), portant sur la valeur normalisée de RMSE par la moyenne des flux mesurés, l’erreur sur les estimations du modèle original vaut en moyenne 30 % en calage et 41 % en vérification. Pour le modèle modifié, elle vaut en moyenne 30 % pour le calage (identique à celle du modèle original) et 34 % pour la vérification (7 % mieux que celle du modèle original). Ces valeurs, pour les deux versions du modèle, peuvent être considérées comme assez satisfaisantes compte tenu de l’incertitudes sur les mesures de flux.

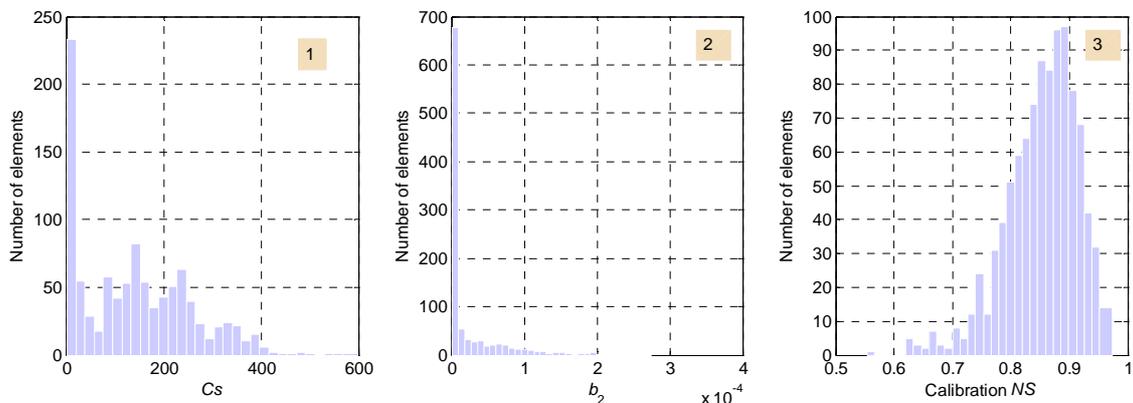
La Figure 18-6 montre, pour le modèle original, les résultats par simulations de Monte Carlo (1000 simulations). Les graphiques 1, 2, 3 et 4 montrent les distributions de probabilité (PDF) empiriques, respectivement pour les paramètres  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $M_0$  et  $b_2$ . Les graphiques 5, 6 et 7 montrent les corrélations entre les paramètres du module d’accumulation, respectivement entre  $b_0$  et  $b_1$ , entre  $b_0$  et  $M_0$  et entre  $b_1$  et  $M_0$ . Enfin, le graphique 8 montre la distribution des coefficients de Nash-Sutcliffe pour le calage. La dispersion des valeurs des paramètres semble relativement importante.

Les coefficients de variation (CV) de tous les paramètres de la version originale du modèle valent  $\pm 50$  %. Ces valeurs relativement élevées indiquent que le modèle original est assez sensible à ces paramètres ( $b_0$ ,  $b_1$ ,  $M_0$  et  $b_2$ ). Toutefois, cela ne semble pas affecter les performances de calage. En effet, la valeur moyenne de *NS* des 1000 calages par simulations de Monte Carlo est de 0.8631 avec un coefficient de variation de seulement 6 %. Ce qui est assez satisfaisant.



**Figure 18-6.** Distributions empiriques et corrélations des paramètres de la version originale du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux de MES à Chassieu.

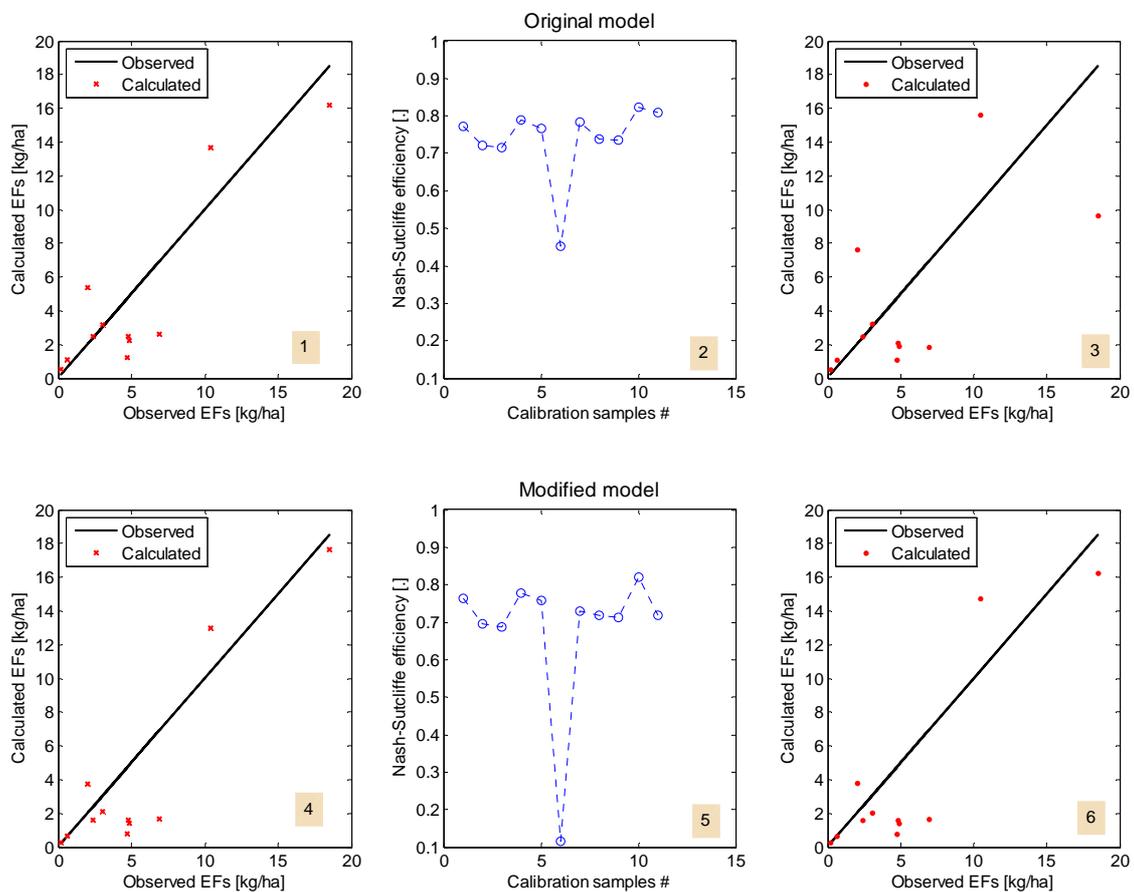
Il en est de même pour la version modifiée du modèle (Figure 18-7). Les coefficients de variation des paramètres  $C_s$  (graphique 1) et  $b_2$  (graphique 2) sont tous les deux légèrement supérieurs à 50 %. Les valeurs de  $NS$  des calages par simulation de Monte Carlo ont une valeur moyenne de 0.8522 avec un CV de 7 % seulement (graphique 3). La variabilité relativement très élevée du paramètre  $C_s$  (graphique 1) peut s’expliquer par le fait qu’il s’agit d’une **constante** servant d’ajustement au modèle.



**Figure 18-7.** Distributions empiriques des paramètres de la version modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux des MES dans les RUTP à Chassieu.

La performance globale des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams (2006) peut être considérée comme assez satisfaisante pour la prédiction des flux événementiels des matières en suspension à Chassieu. La performance de vérification obtenue pour la version modifiée (2 paramètres) est légèrement plus élevée que celle obtenue avec la version originale (4 paramètres). Les simulations de Monte Carlo ont montré que les deux versions du modèle sont assez sensibles à leurs paramètres respectifs. Toutefois, cela ne semble pas affecter leurs performances qui se situent dans la tranche supérieure des performances obtenues avec des modèles comparables (Soonthornnonda et Christensen, 2008 ; Dotto *et al.* 2009 ; Freni *et al.* 2009).

La Figure 18-8 montre les résultats d'évaluation pour les flux événementiels de DCO totale à Chassieu. Les graphiques 1, 2 et 3 montrent respectivement pour le modèle original, les résultats du calage avec l'ensemble des observations, la variation des valeurs de *NS* des calages par LOOCV et la vérification du modèle par LOOCV. Les graphiques 4, 5 et 6 montrent dans le même ordre les mêmes résultats obtenus avec le modèle modifié.



**Figure 18-8.** Résultats d'évaluation des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de DCO totale à Chassieu.

Les performances données dans le Tableau 18-2 montrent que les deux versions du modèle peuvent être considérées comme assez satisfaisantes. Les tendances observées sont identiques à celles obtenues pour les matières en suspension. Toutefois, pour la DCO, la performance de vérification du modèle modifié est deux fois plus élevée que celle du

modèle original (0.6597 contre seulement 0.3062). D'autre part, pour les deux versions du modèle, la performance obtenue pour les MES est plus élevée que celle pour la DCO totale. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une fraction plus ou moins importante de la DCO totale est observée en phase dissoute non estimée par le modèle.

**Tableau 18-2.** Performance des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de DCO totale à Chassieu.

Model versions	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification
	Full data	Mean LOOCV	
Original model	0.7446	0.7369	0.3062
Modified model	0.7210	0.6815	0.6597

Pour Ecully, le Tableau 18-3 donne les performances des deux versions du modèle pour les flux événementiels de MES et DCO totale. Les modèles original et modifié peuvent être considérés comme globalement performants pour les MES.

**Tableau 18-3.** Performance des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de MES et DCO totale à Ecully.

Pollutants	Models	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
		Calibration		Verification
		Full data	Mean LOOCV	
TSS	Original model	0.5808	0.5830	0.3715
	Modified model	0.5457	0.5458	0.3520
Total COD	Original model	0.4536	0.6741	0.0862
	Modified model	0.5554	0.5652	0.2866

A titre d'exemple, les Figure 18-9 et Figure 18-10 montrent les résultats respectivement pour les MES et la DCO totale.

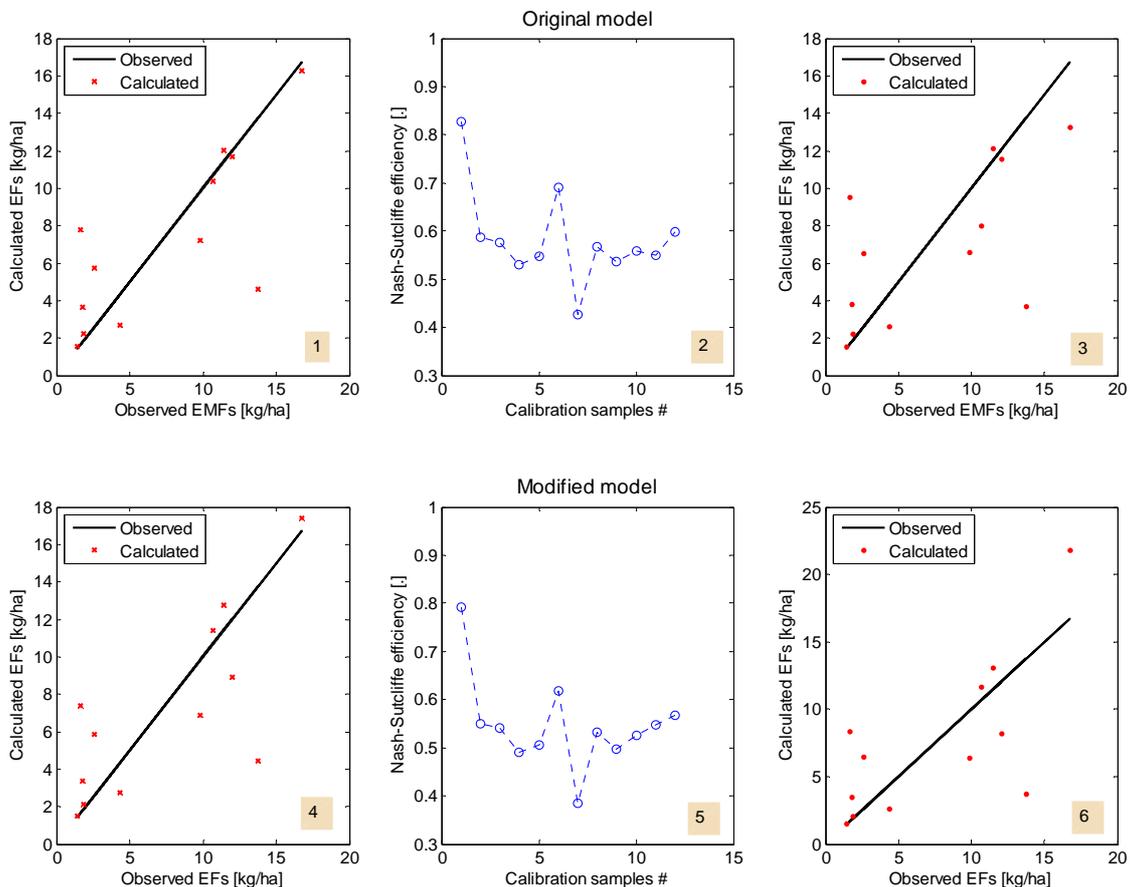
Pour chaque figure, les graphiques numérotés de 1 à 3 montrent les résultats obtenus avec le modèle original et les graphiques numérotés de 4 à 6, les résultats obtenus avec le modèle modifié.

Il apparaît qu'une seule observation semble dégrader la performance de vérification du modèle modifié (graphique 6) pour la DCO totale (*NS* de 0.2866). Toutefois, elle demeure très proche de la limite de satisfaction fixée (*NS* de 0.30).

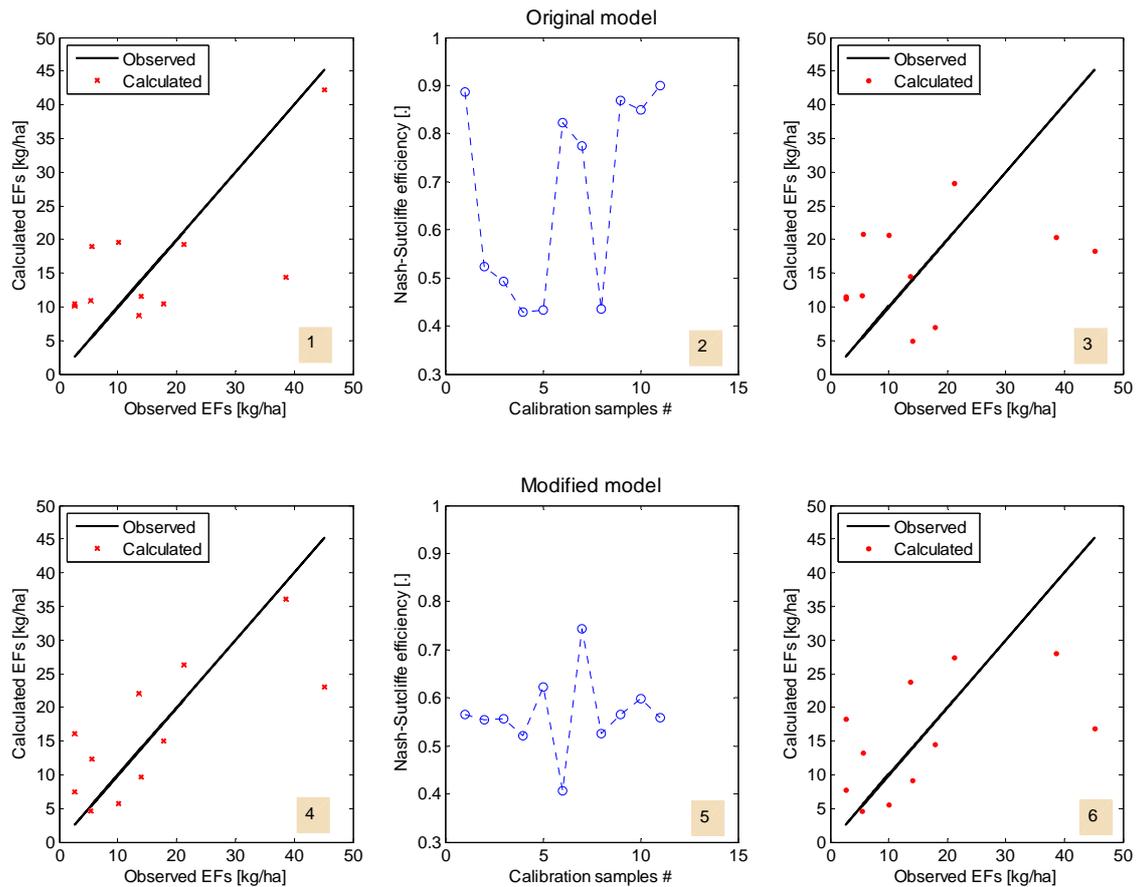
Ces performances prédictives médiocres du modèle pour la DCO totale, surtout la version originale, s'expliquent au moins partiellement par une contribution importante des eaux usées non prise en compte explicitement. Une perspective intéressante pourrait consister à intégrer dans le modèle un module d'évaluation de la contribution des eaux usées. Une tentative basée sur l'exploitation de la moyenne des flux de trois mesures de temps sec a donné des performances légèrement meilleures : 5 % environ. Des mesures supplémentaires de flux de temps sec apporteront peut-être des éléments nouveaux. Une autre piste possible, aux moins pour les MES et la DCO, basée sur l'exploitation des mesurages en continu, est proposée dans Métadier et Bertrand-Krajewski (2010).

En conclusion, les résultats d'évaluation des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams (2006) montrent une assez bonne performance pour les flux

événementiels des matières en suspension et de DCO totale à Chassieu. L'erreur sur les estimations du modèle, évaluée au moyen de la valeur de RMSE normalisée par la moyennes des flux de MES, vaut environ 30 % pour le calage et la vérification. A Ecully, les deux versions du modèle semblent performantes uniquement pour les MES. La performance de calage pour la DCO totale semble assez bonne ( $NS > 0.50$ ) mais celle de vérification est à peine meilleure que celle obtenue avec la moyenne des observations comme modèle de prédiction, surtout pour la version originale. En général, le niveau de performance de la vérification de la version modifiée est un peu plus élevé que celui de la version originale. Cela s'explique par la différence des modules d'accumulation : loi exponentielle asymptotique pour la version originale et logarithmique (sans asymptote) pour la version modifiée. D'autre part, quel que soit le site et la version du modèle, la performance obtenue pour les MES est plus élevée que celle obtenue pour la DCO totale. Cela est dû au fait qu'une fraction des flux de DCO totale est observée en phase dissoute. Enfin, pour les deux versions du modèle, les performances obtenues pour Chassieu sont plus élevées que celles obtenues pour Ecully. C'est surtout vrai pour la DCO totale pour laquelle les performances pour Chassieu sont deux fois plus élevées que celles obtenues pour Ecully.



**Figure 18-9.** Résultats d'évaluation des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de MES à Ecully.



**Figure 18-10.** Résultats d'évaluation des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de DCO totale à Ecully.

### 18.2.3 Nouveau modèle conceptuel

Le modèle conceptuel de Chen et Adams (2006) comprend deux modules distincts : un module d'accumulation des polluants pendant le temps sec et un module de transfert en temps de pluie. Comme indiqué dans les parties précédentes, le flux d'un polluant est la somme de différents apports : les retombées atmosphériques sèches, la production du bassin versant, les eaux météoriques, le lessivage par les gouttes de la pluie de l'atmosphère et des infrastructures urbaines.

Le nouveau modèle conceptuel proposé inclut explicitement les apports de quatre principaux réservoirs : les retombées atmosphériques sèches, la production du bassin versant, les eaux météoriques et le lessivage par les gouttes de pluie de l'atmosphère. Des lois de stockage ont été attribuées à chacun de ces réservoirs. Enfin une loi de transfert dépendant du volume événementiel (hauteur totale précipitée  $TP$ ) a été proposée pour l'estimation des flux événementiels ( $EF$ ).

A partir de cette description, le flux événementiel d'un polluant peut être représenté mathématiquement par (18-10).

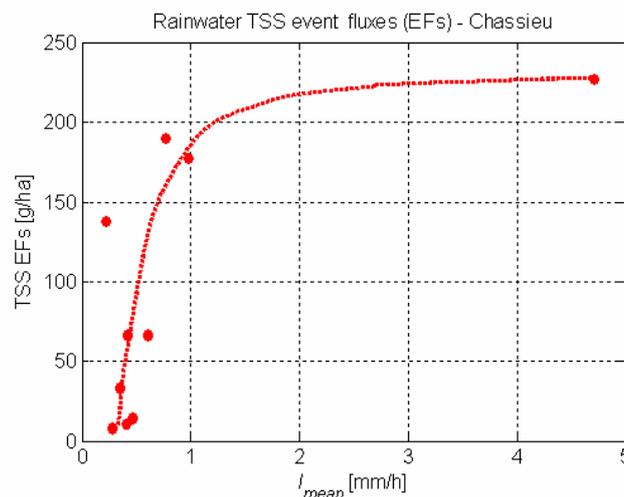
$$dEF = \sum \left( \frac{dF_{DA}}{dADWP}, \frac{dF_{CT}}{dADWP}, \frac{dF_{AT}}{dADWP}, \frac{dF_{RW}}{dI_{mean}} \right) \quad (18-10)$$

avec  $F_{DA}$  le flux issu des retombées atmosphériques sèches,  $F_{CT}$  le flux issu de la production du bassin versant,  $F_{RW}$  le flux dans les eaux météoriques et  $F_{AT}$  le flux issu du lessivage de l'atmosphère par les eaux météoriques.

Pour les retombées atmosphériques sèches, l'accumulation des polluants est modélisée par une loi à croissance logarithmique avec la durée de temps sec comme variable dépendante. Il s'agit là nécessairement d'une description simplifiée. En effet, il est bien connu que le dépôt de particules atmosphériques ne dépend pas que de la durée de temps sec (Kawaguchi et Morimoto, 2007 ; Memon et Butler, 2002 ; Ellis *et al.* 1986). D'autres facteurs dont les vitesses et directions des vents par exemple jouent un rôle important.

Concernant les flux issus de la production du bassin et des particules disponibles dans l'atmosphère, une loi exponentielle dépendant de la durée de temps sec est proposée. Il s'agit d'une croissance bornée car la fonction exponentielle possède une asymptote horizontale. Cela est justifié par le fait que la production du bassin versant est limitée par le nettoyage des voiries et la dispersion liée à la circulation automobile et aux vents par exemple. De même, le stock de particules présentes dans l'atmosphère, susceptibles d'être lessivées par la pluie, est également limité car ces particules finissent par se déposer sur les surfaces urbaines.

Quant aux flux issus des eaux météoriques, le modèle proposé a été établi de manière empirique à partir des observations de terrain. Une tendance, modélisable par une loi exponentielle asymptotique, semble se dessiner entre les flux observés et les intensités moyennes événementielles comme le montre la Figure 18-11.



**Figure 18-11.** Évolution des flux événementiels (EFs) de MES en fonction des intensités moyennes à Chassieu.

Ainsi, le flux de ces quatre réservoirs peut s'écrire mathématiquement par le système différentiel (18-11).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dF_{DA}}{dADWP} = \frac{1}{ADWP} \\ \frac{dF_{CT}}{dADWP} = -e^{-ADWP} \\ \frac{dF_{AT}}{dADWP} = -e^{-ADWP} \\ \frac{dF_{RW}}{dI_{mean}} = -\varphi \times e^{-\varphi \times I_{mean}} \end{array} \right. \quad (18-11)$$

avec  $\varphi$  un paramètre qui traduit le flux maximal dans les eaux météoriques.

L'intégration analytique de (18-11) permet d'obtenir les expressions finales (18-12).

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{DA} = \ln(ADWP) + C_1 \\ F_{CT} = C_2 - e^{-ADWP} \\ F_{AT} = C_3 - e^{-ADWP} \\ F_{RW} = \varphi - e^{-\varphi I_{mean}} \end{array} \right. \quad (18-12)$$

avec  $C_1$  une constante d'intégration,  $C_2$  le flux maximal de polluant produit par le bassin versant et  $C_3$  le flux maximal issu des particules en suspension dans l'atmosphère.

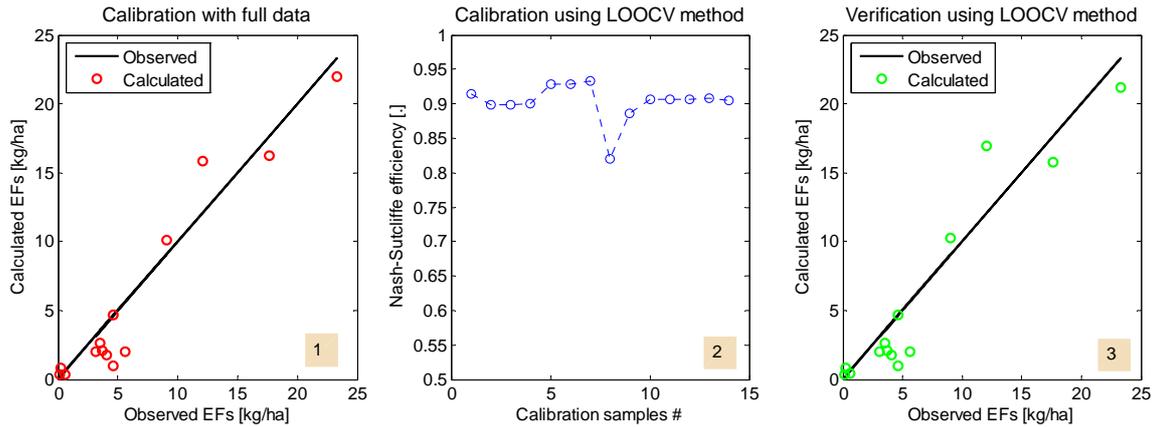
Le flux total transportable par le ruissellement, c'est-à-dire la somme des flux des quatre réservoirs, est donné par (18-13). Le flux réellement transporté par les RUTP est estimé par le modèle de transfert (18-14) identique à celui utilisé dans les versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams (2006). Les paramètres du modèle ont été estimés à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

$$F_T = F_{DA} + F_{CT} + F_{RW} + F_{AT} \quad (18-13)$$

$$EF = F_T (1 - e^{-C_4 TP}) \quad (18-14)$$

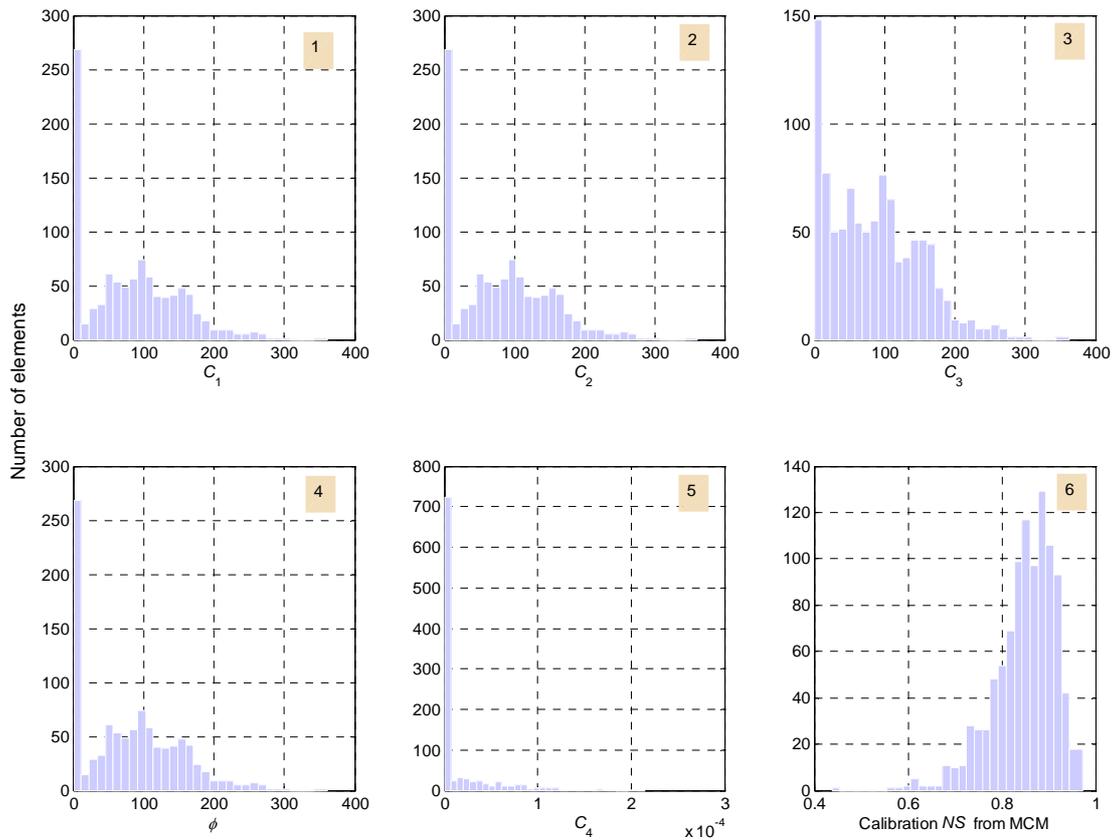
avec  $F_T$  le flux total des polluants et  $C_4$  un paramètre du modèle de transfert.

La Figure 18-12 montre, pour Chassieu, les résultats d'évaluation de ce nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de MES. La valeur de  $NS$  vaut 0.9054 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.9027 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.8821 pour la vérification du modèle par LOOCV (graphique 3). A titre comparatif, cette performance est assez proche de celle obtenue par la version modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams et légèrement meilleure que celle obtenue avec la version originale de ce dernier modèle, surtout en prédiction.



**Figure 18-12.** Résultats d'évaluation du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de MES à Chassieu.

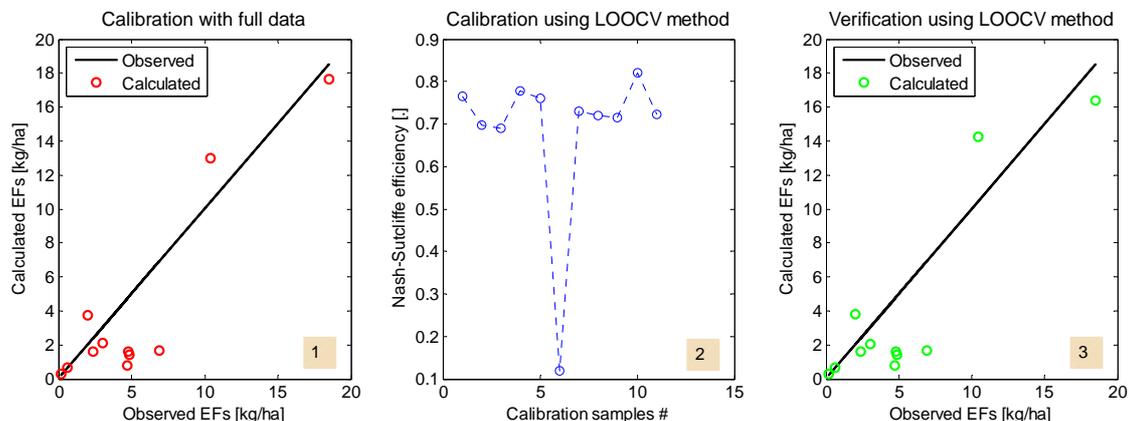
La Figure 18-13 montrent les distributions empiriques, obtenues par simulations de Monte Carlo (1000 simulations), des paramètres (graphiques 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement pour  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $\phi$  et  $C_4$ ) et des valeurs de  $NS$  des calages (graphique 6) du nouveau modèle conceptuel.



**Figure 18-13.** Distributions empiriques, obtenues par simulation de Monte Carlo (1000 simulation) des paramètres et du coefficient  $NS$  des calages du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de MES à Chassieu.

Comme pour les versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams, les coefficients de variation (CV) des paramètres du nouveau modèle conceptuel sont assez élevés ( $\pm 50\%$ ). Toutefois, les performances de calage restent élevées : la valeur moyenne de *NS* des calages est de 0.85 avec un CV égal à 7 % seulement.

La Figure 18-14 montre les résultats obtenus pour les flux événementiels de DCO totale à Chassieu. La valeur de *NS* vaut 0.7217 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.6831 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.6765 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Comme pour les MES, le nouveau modèle conceptuel peut être considéré aussi comme ayant une bonne performance prédictive pour les flux événementiels de la DCO totale à Chassieu. Cette performance est légèrement plus élevée que celle obtenue avec la version modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams et deux fois plus élevée que celle avec la version originale de ce modèle. D'autre part, elle est légèrement en dessous de la performance obtenue pour les MES.



**Figure 18-14.** Résultats d'évaluation du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de DCO totale à Chassieu.

Les Figure 18-15 et Figure 18-16 montrent les résultats du nouveau modèle conceptuel pour Ecully. Pour chaque figure, les graphiques 1, 2 et 3 montrent respectivement les résultats des calages avec l'ensemble des observations, les variations de *NS* des calages par LOOCV et les vérifications du modèle par LOOCV.

Les performances obtenues sont synthétisées dans Tableau 18-4. Si les calages peuvent être considérés comme performants ( $NS > 0.50$ ), la vérification du modèle peut être considérée comme assez satisfaisante uniquement pour les MES ( $NS = 0.4532$ ). La valeur de *NS* de vérification pour la DCO totale n'est que de 0.0480, soit à peine meilleure que la prédiction par la moyenne des observations, ce qui est médiocre. Ces tendances sont similaires à celles obtenues précédemment avec les versions originale et modifiée du modèle de Chen et Adams. La seule différence est que la performance de vérification obtenue ici pour les MES est un peu plus élevée.

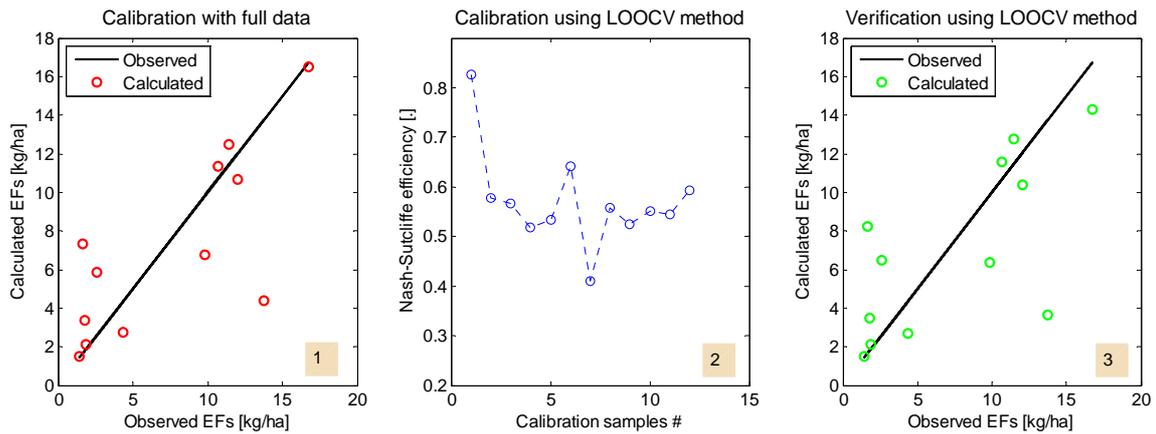


Figure 18-15. Résultats d’évaluation du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de MES à Ecully.

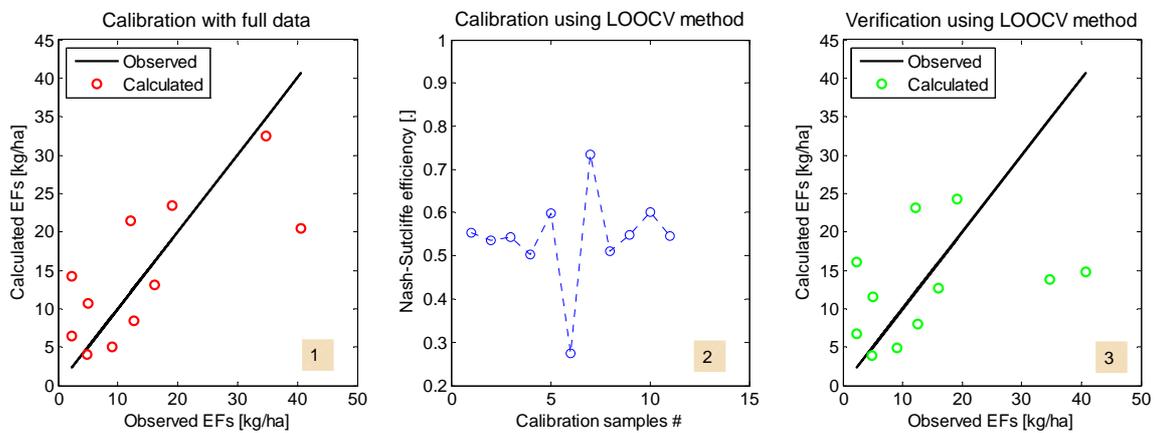


Figure 18-16. Résultats d’évaluation du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de DCO totale à Ecully.

Tableau 18-4. Performance des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de MES et DCO totale à Ecully.

Pollutants	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification
	Full data	Mean LOOCV	
TSS	0.5704	0.5700	0.4532
Total COD	0.5411	0.5409	0.0480

En conclusion, ce nouveau modèle conceptuel peut être considéré comme ayant une performance globale satisfaisante pour la prédiction des flux événementiels de MES et DCO totale à Chassieu et de celle des flux de MES à Ecully. Pour les deux sites, les performances obtenues pour les MES sont plus élevées que celles pour la DCO totale. Comme déjà indiqué, cela peut s’expliquer par le fait qu’une fraction de la DCO totale, plus ou moins importante suivant les événements, est observée en phase dissoute. D’autre part, les performances plus élevées pour Chassieu, que ce soit pour les MES ou pour la DCO totale, s’expliquent par le

fait que le modèle n’inclut pas explicitement une prise en compte de la contribution très variable des eaux usées.

### 18.3 Métaux prioritaires

#### 18.3.1 Modèles de régression

Excepté pour Cd à Ecully, des modèles de régression à 2, 3 et 4 prédicteurs pouvant être considérés comme performants, ont été obtenus pour les métaux prioritaires sur les deux sites. Les coefficients de Nash-Sutcliffe des calages de ces modèles sont tous largement supérieurs à 0.5. Pour Chassieu, les valeurs de *NS* des vérifications des modèles varient de 0.31 (modèle à 3 prédicteurs) à 0.94 (modèle à 2 prédicteurs). Pour Ecully, elles varient entre 0.36 (modèles à 3 et 4 prédicteurs) à 0.59 (modèles à 2 prédicteurs). Comme pour les MES et la DCO, les niveaux de performance des modèles pour Ecully sont inférieurs à ceux pour Chassieu. Cela peut s’expliquer par l’absence de variable spécifique à la contribution des eaux usées dans l’ensemble des prédicteurs utilisés.

Pour Chassieu, les modèles de régression (18-15) (pour Cd total), (18-16) (pour Ni total) et (18-17) (pour Pb total) sont trois exemples de modèles de flux événementiels dont les résultats sont présentés respectivement par les Figure 18-17, Figure 18-18 et Figure 18-19. Pour Cd total, la valeur de *NS* vaut 0.55 pour le calage avec l’ensemble des observations (graphique 1), 0.56 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.38 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans ce même ordre, elles valent 0.98, 0.98 et 0.44 pour Ni total et 0.98, 0.97 et 0.89 pour Pb total. Il apparaît pour Ni total que la performance de calage est deux fois plus élevée que celle de prédiction (*NS* de 0.98 contre 0.44). Cela peut s’expliquer par une variabilité assez importante des flux de Ni comme indiqué précédemment (voir paragraphe 12.2.3). La performance globale du modèle pour Pb total est plus élevée que celle des modèles pour Cd et Ni totaux.

$$EF = b_0 + \left( \frac{b_1}{I_{mean}} \right) + \left( \frac{b_2}{RD} \right) \quad (18-15)$$

$$EF = b_0 \times I_{mean}^{b_1} \times TP^{b_2} \times RD^{b_3} \quad (18-16)$$

$$EF = b_0 \times I_{max}^{b_1} \times TP^{b_2} \times ADWP^{b_3} \quad (18-17)$$

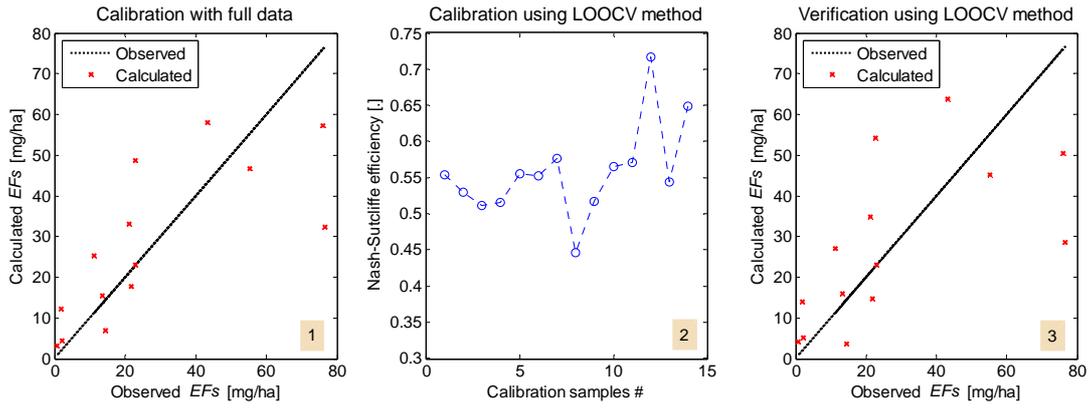


Figure 18-17. Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-15) pour les EFs de Cd total à Chassieu [calage par ALM].

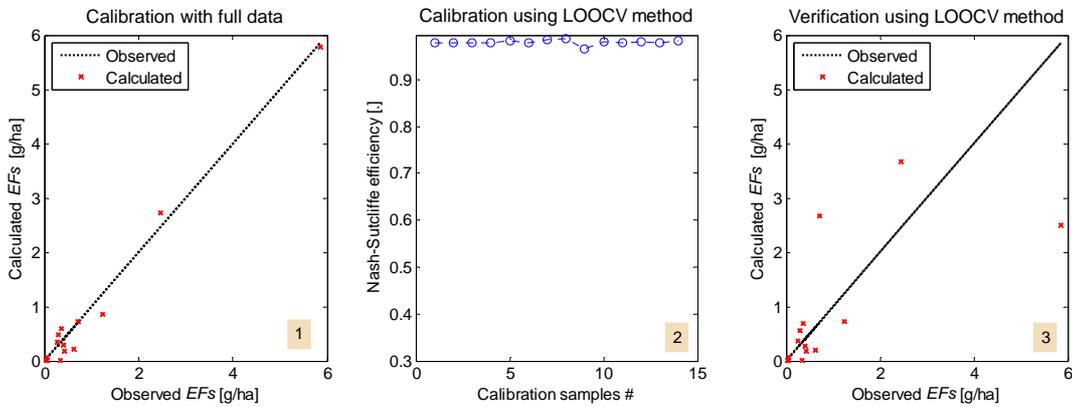


Figure 18-18. Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-16) pour les EFs de Ni total à Chassieu [calage par ALM].

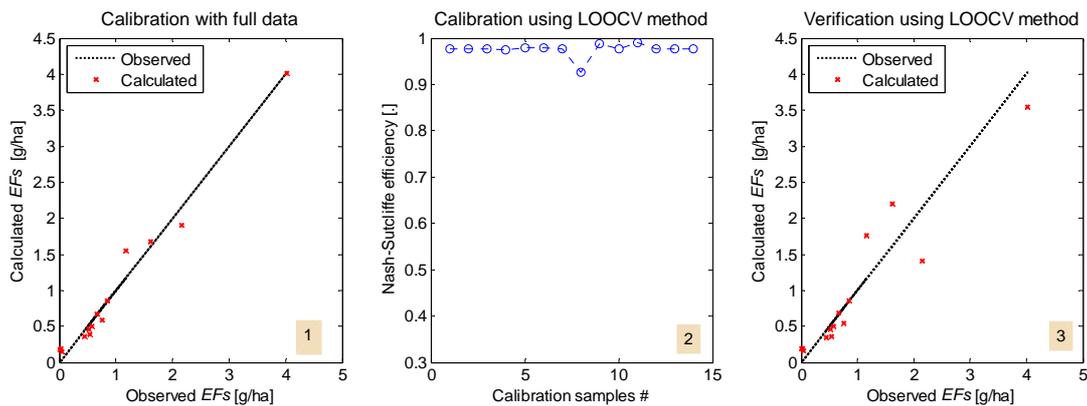
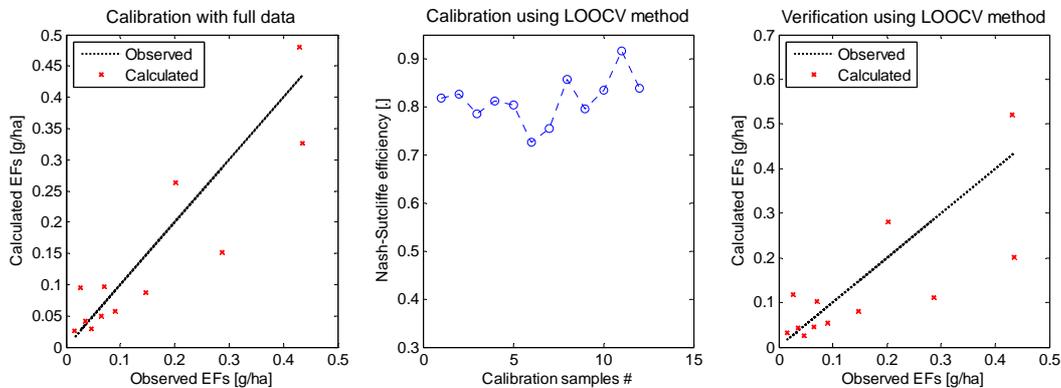


Figure 18-19. Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-17) pour les EFs de Pb total à Chassieu [calage par ALM].

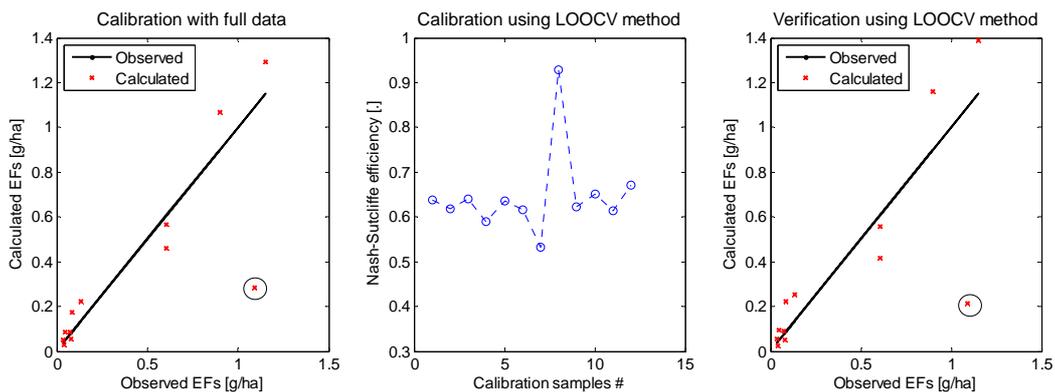
A Ecully, les modèles de régression (18-18) (pour Ni total) et (18-19) (pour Pb total) sont deux exemples de modèles de flux moyens événementiels dont les résultats sont présentés respectivement sur les Figure 18-20 et Figure 18-21. Pour Ni total, la valeur de  $NS$  vaut 0.82 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.81 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.55 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans ce même ordre pour Pb total, elles valent respectivement 0.65, 0.64 et 0.57. On observe la présence d'un outlier dans les observations de Pb total (voir cercle Figure 18-21, graphique 1 et 3) et cela explique la performance globale assez moyenne : en effet, une performance plus élevée est obtenue ici en excluant l'outlier des données contrairement à ce qu'on a observé précédemment au paragraphe 17.3.1 pour les CME de Pb dissous à Chassieu.

$$EF = b_0 \times TP^{b_1} \times ADWP^{b_2} \quad (18-18)$$

$$EF = b_0 \times I_{mean}^{b_1} \times RD^{b_2} \quad (18-19)$$



**Figure 18-20.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-18) pour les  $EF$ s de Ni total à Ecully [calage par OLS].



**Figure 18-21.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-19) pour les  $EF$ s de Pb total à Ecully [calage par OLS].

### 18.3.2 Modèle conceptuel de Chen et Adams (2006)

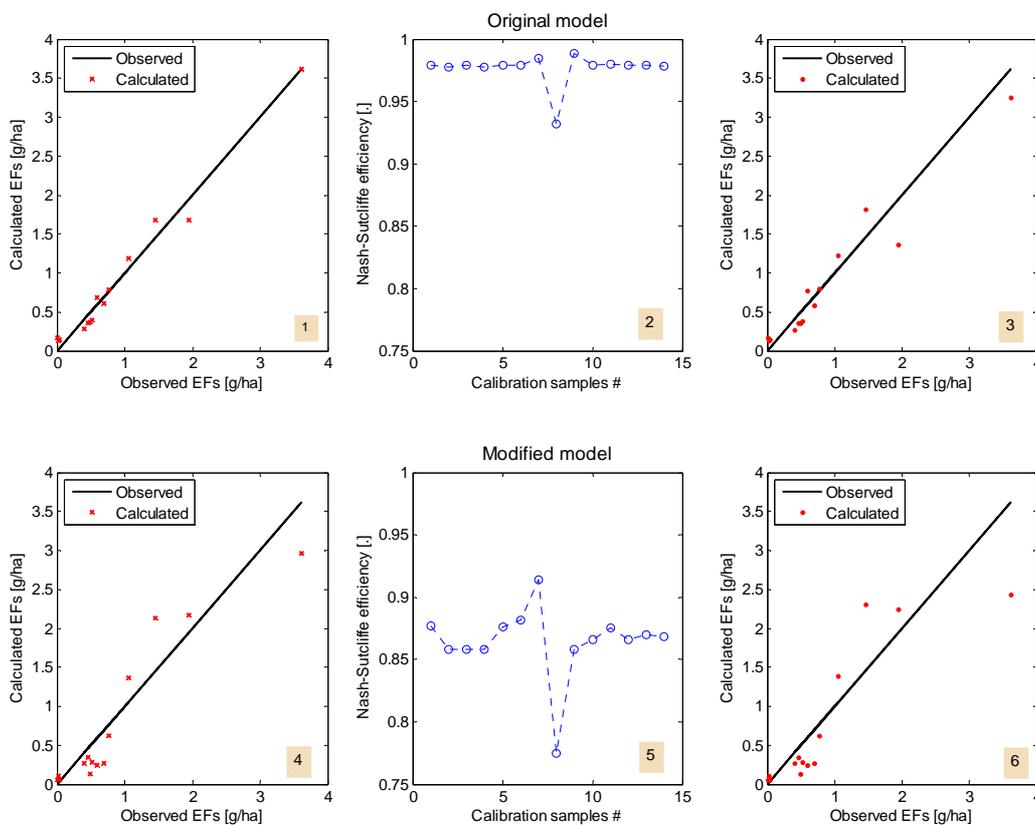
A Chassieu, les performances des modèles (original et modifié) pour les métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb totaux et particulaires) sont données dans le Tableau 18-5.

La performance globale du modèle original peut être considéré comme assez satisfaisante pour Cd particulaire, Ni particulaire et Pb (particulaire et total). Il en est de même pour le modèle modifié. La performance de vérification du modèle modifié est plus élevée que celle du modèle original pour Cd et Ni particuliers et inversement pour Pb particulaire et total.

A titre d'illustration, la Figure 18-22 montre les résultats pour Pb total. Il apparaît clairement que la performance de vérification pour le modèle original (graphique 3,  $NS = 0.9344$ ) est sensiblement meilleure que celle du modèle modifié (graphique 6,  $NS = 0.7571$ ).

**Tableau 18-5.** Performances des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels des métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb) à Chassieu.

Pollutants	Models	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
		Calibration		Verification
		Full data	Mean LOOCV	
Total Cd	Original model	0.3926	0.4301	-0.2142
	Modified model	0.3021	0.3022	0.2841
Particulate Cd	Original model	0.6412	0.6419	0.3671
	Modified model	0.6345	0.6232	0.5843
Total Ni	Original model	0.8081	0.8100	-0.1871
	Modified model	0.6295	0.6559	0.1807
Particulate Ni	Original model	0.8804	0.8921	0.3230
	Modified model	0.8749	0.8786	0.5041
Total Pb	Original model	0.9783	0.9767	0.9344
	Modified model	0.8670	0.8644	0.7571
Particulate Pb	Original model	0.9787	0.9773	0.9263
	Modified model	0.8678	0.8659	0.7536



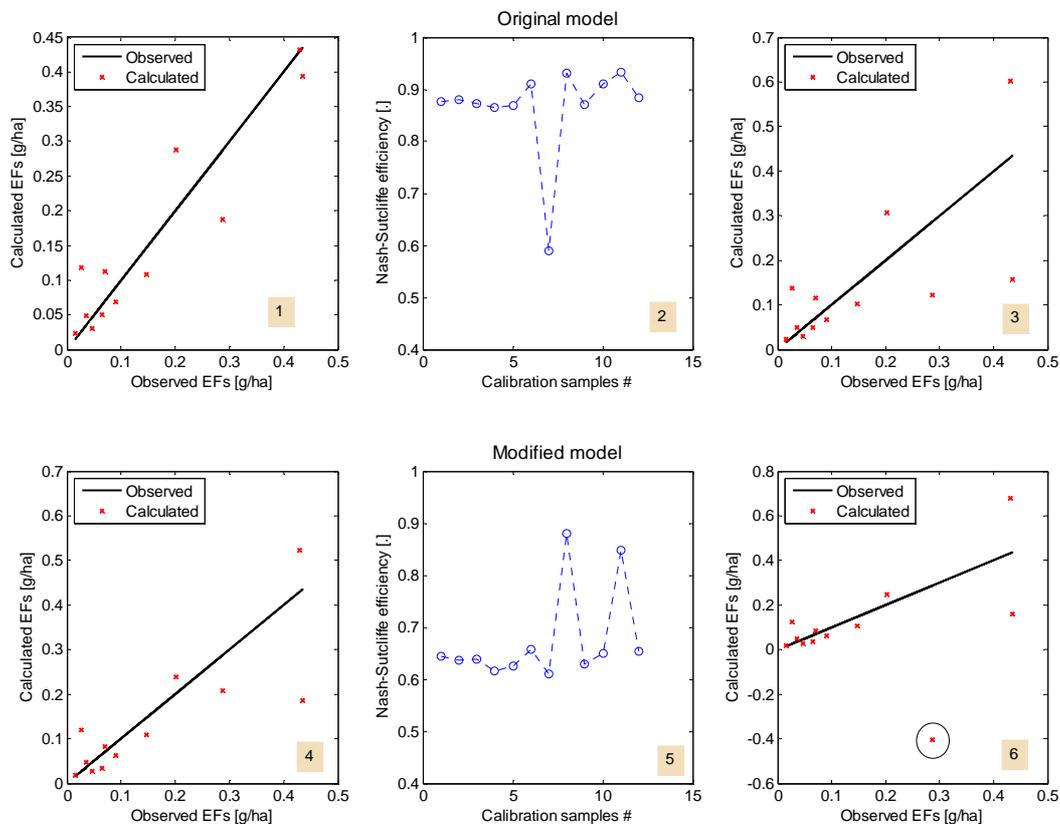
**Figure 18-22.** Résultats d'évaluation des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de Pb total à Chassieu.

Le Tableau 18-6 donnent les performances des versions originale (4 paramètres) et modifiée du modèle (2 paramètres) pour les flux à Ecully. Seules les performances obtenues pour Pb et Ni totaux et uniquement avec la version originale du modèle peuvent être considérées comme assez satisfaisantes.

**Tableau 18-6.** Performances des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels des métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb) à Ecully.

Pollutants	Models	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
		Calibration		Verification
		Full data	Mean LOOCV	
Total Cd	Original model	0.1193	0.1668	-0.2783
	Modified model	-0.1534	-0.1237	-2.0383
Particulate Cd	Original model	0.0967	0.1252	-0.2678
	Modified model	-0.1197	-0.0930	-1.1454
Total Ni	Original model	0.8766	0.8663	0.3622
	Modified model	0.6470	0.6739	-1.4509
Particulate Ni	Original model	0.7003	0.7284	0.2718
	Modified model	0.5778	0.6028	-2.6667
Total Pb	Original model	0.8240	0.8239	0.3554
	Modified model	0.6736	0.6922	-0.7038
Particulate Pb	Original model	0.7902	0.7802	0.1704
	Modified model	0.6030	0.6275	-1.0752

La Figure 18-23 montre les résultats obtenus pour Ni total.



**Figure 18-23.** Résultats d'évaluation des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de Ni total à Ecully.

Pour le modèle original, la valeur de *NS* vaut 0.8766 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.8663 pour la moyenne de *NS* des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.3622 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Pour le modèle modifiée, elles valent dans le même ordre 0.6470, 0.6739 et 1.4509 (graphiques 4, 5 et 6 respectivement).

Ces valeurs montrent bien que la performance de vérification pour le modèle modifié n'est pas satisfaisante. Toutefois, une seule observation semble être à l'origine de cette performance médiocre (cercle, graphique 6). Comme pour les MES et la DCO totale, ces tendances semblent indiquer que le modèle original serait légèrement plus adapté à Ecully (réseau unitaire) qu'à Chassieu (réseau séparatif pluvial).

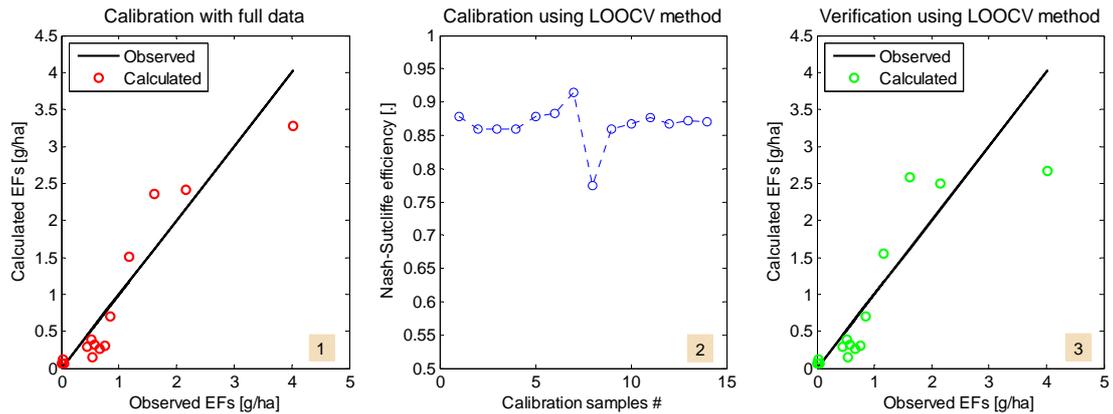
### 18.3.3 Nouveau modèle conceptuel

Le Tableau 18-7 donne les performances obtenues pour Chassieu. Le nouveau modèle conceptuel peut être considéré comme ayant une assez bonne performance pour Cd et Ni particulaires ainsi que pour Pb total et particulaire. Cette différence entre Cd et Ni comparé à Pb peut s'expliquer par le fait que Pb a été mesuré toujours majoritairement en phase particulaire et Cd et Ni tantôt majoritairement en phase particulaire ou dissoute selon les événements pluvieux. Ce qui explique aussi une performance plus élevée pour Pb que pour Cd et Ni.

**Tableau 18-7.** Performance des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels des métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb) particulaires et totaux (dissous + particulaire) à Chassieu.

Pollutants	Fractions	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
		Calibration		Verification
		Full data	Mean LOOCV	
Cd	Particulate	0.6354	0.6246	0.5909
	Total	0.3025	0.3031	0.2856
Ni	Particulate	0.8743	0.8775	0.5095
	Total	0.6235	0.6515	0.1625
Pb	Particulate	0.8685	0.8670	0.7510
	Total	0.8674	0.8654	0.7505

La Figure 18-24 montre les résultats obtenus pour Pb total. La valeur de *NS* vaut 0.8674 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.8654 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.7505 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Ces résultats confirment bien une bonne performance du modèle pour Pb. Ces tendances sont identiques à celles obtenues précédemment avec les versions originale et modifiée du modèle de Chen et Adams. La différence se situe uniquement au niveau du degré des performances. Ces dernières sont plus élevées pour Cd et Ni particulaires pour le nouveau modèle conceptuel comparé aux versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams et inversement pour Pb particulaire et total.

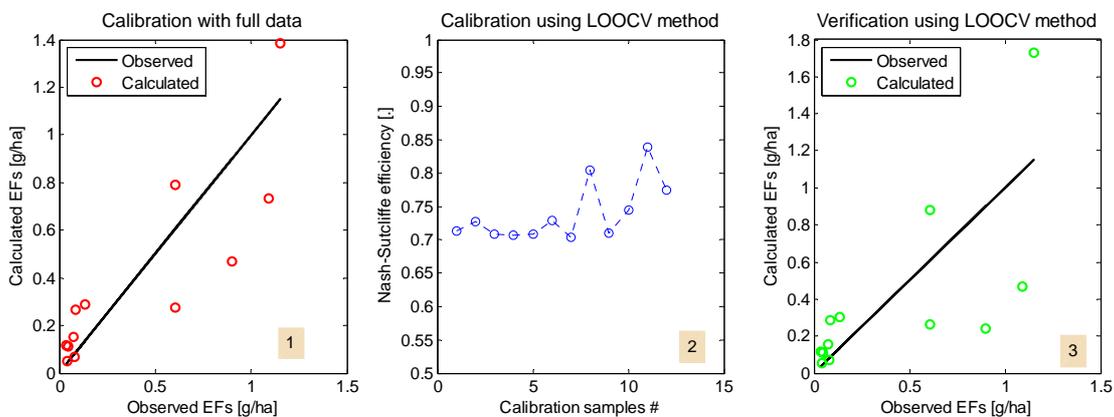


**Figure 18-24.** Résultats d'évaluation du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de Pb total à Chassieu.

A Ecully, les performances du nouveau modèle sont données dans le Tableau 18-8. Une performance satisfaisante, assez modeste par ailleurs, est obtenue uniquement pour Pb total (Figure 18-25). La valeur de *NS* vaut 0.7257 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.7387 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.3282 pour la vérification du modèle par LOOCV (graphique 3). Comme pour Chassieu, ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec le modèle conceptuel de Chen et Adams.

**Tableau 18-8.** Performance des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels des métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb) particulières et totaux (dissous + particulaire) à Ecully.

Polluants	Fractions	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
		Calibration		Verification
		Full data	Mean LOOCV	
Cd	Particulate	-0.0778	-0.0512	-0.5865
	Total	-0.0842	-0.0540	-0.9041
Ni	Particulate	0.5973	0.6265	-0.0920
	Total	0.7169	0.7443	0.1442
Pb	Particulate	0.6541	0.6737	0.1204
	Total	0.7257	0.7387	0.3282



**Figure 18-25.** Résultats d'évaluation du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de Pb total à Ecully.

## 18.4 Polluants prioritaires organiques

### 18.4.1 Modèles de régression

Le Tableau 18-9 donne pour chaque site la liste des polluants pour lesquels l'évaluation des modèles de régression a été effectuée. Les signes \*, \*\* et \*\*\* signifient respectivement qu'il a été observé exclusivement en phase dissoute, exclusivement en phase particulaire et dans les deux phases. D'autre part, 1 ou 0 pour un site donné signifie que le polluant correspondant est concerné (nombre de mesures supérieur ou égal à 5) ou pas (nombre de mesures inférieur à 5) par l'évaluation des modèles de régression. Par exemple, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, l'isoproturon et l'anthracène ne sont pas concernés pour Ecully.

Le Tableau 18-10 donne pour chaque site la liste des polluants pour lesquels au moins un modèle de régression à performance globale satisfaisante est obtenu. Les signes +, – et *nc* signifient respectivement qu'au moins un modèle de régression performant est obtenu, qu'aucun modèle performant n'est obtenu et que le polluant n'est pas concerné pour le site correspondant.

**Tableau 18-9.** Liste des polluants prioritaires organiques concernés par l'évaluation des modèles de régression de flux événementiels [\* , \*\* et \*\*\* indiquent respectivement exclusivement en phase dissoute, exclusivement en phase particulaire et dans les deux phases, 1 = concerné et 0 = non concerné].

Priority organic pollutants	Chassieu	Ecully
Atrazine (Atr) *	1	1
Diuron (Diu) *	1	1
Isoproturon (Iso) *	1	0
Simazine (Sim) *	1	1
Nonylphenol (Nony) *	1	1
Para-tert-octylpheno (Pto) *	1	1
Fluoranthene (FA) ***	1	1
Anthracene (AN) **	1	0
Benzo(b)fluoranthene (BbFA) **	1	1
Benzo(k)fluoranthene (BkFA) **	1	1
Benzo(g,h,i)perylene (BghiP) **	1	1
Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP) **	1	0

**Tableau 18-10.** Liste des polluants prioritaires organiques pour lesquels au moins un modèle de régression performant des flux est obtenu [+ oui, – non].

Priority organic pollutants	Chassieu	Ecully
Atrazine (Atr)	+	+
Diuron (Diu)	+	+
Isoproturon (Iso)	+	nc
Simazine (Sim)	+	+
Nonylphenol (Nony)	+	+
Para-tert-octylphenol (Pto)	+	+
Fluoranthene (FA)	+	+
Anthracene (AN)	+	nc
Benzo(b)fluoranthene (BbFA)	+	-
Benzo(k)fluoranthene (BkFA)	+	+
Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)	+	-
Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP)	+	+

*nc* = not concerned

Pour Ecully par exemple, aucun modèle de régression performant n'est obtenu pour la prédiction des flux événementiels du benzo(b)fluoranthène et du benzo(g,h,i)pérylène. Pour Chassieu, au moins un modèle de régression performant est obtenu pour chacun des

polluants prioritaires organiques concernés. Les valeurs de  $NS$  des vérifications des modèles de régression performants, pour les deux sites, sont comprises entre 0.31 et 0.99.

Les équations (18-20), (18-21) et (18-22) pour Chassieu sont des exemples de modèles de régression performants respectivement pour les flux événementiels d'atrazine (Atr), de diuron (Diu) et de benzo(g,h,i)pérylène (BghiP). Pour Atr (Figure 18-26), la valeur de  $NS$  vaut 0.99 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.99 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.96 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre pour Diu (Figure 18-27) et BghiP (Figure 18-28), elles valent toutes 0.99. Pour rappel, Atr et Diu sont observés exclusivement en phase dissoute et BghiP exclusivement en phase particulaire.

$$EF = b_0 \times I_{\max}^{b_1} \times TP^{b_2} \times ADWP^{b_3} \quad (18-20)$$

$$EF = b_0 + (b_1 \times TP) + (b_2 \times ADWP) \quad (18-21)$$

$$EF = b_0 \times I_{\text{mean}}^{b_1} \times TP^{b_2} \quad (18-22)$$

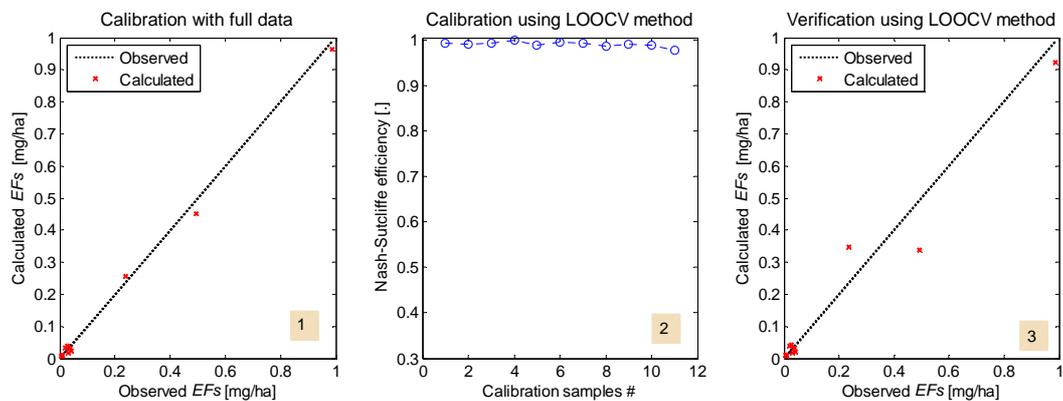


Figure 18-26. Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-20) pour les  $EFs$  d'atrazine à Chassieu [calage par OLS].

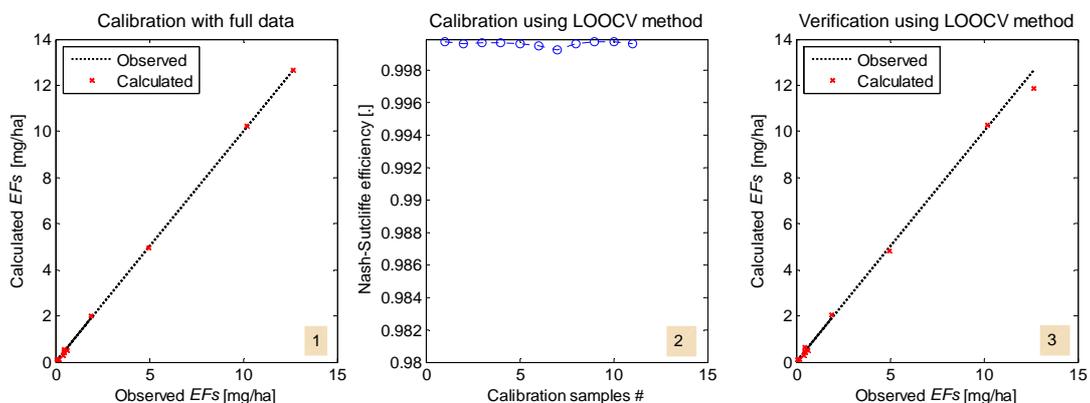
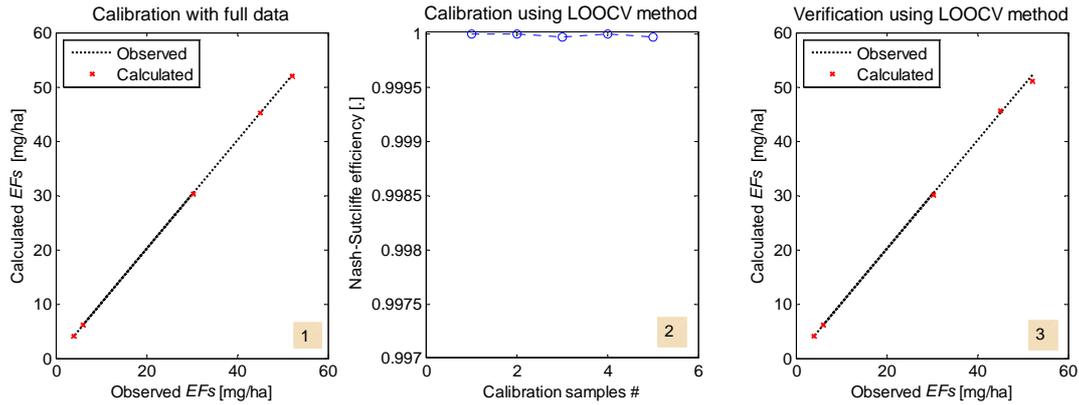


Figure 18-27. Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-21) pour les  $EFs$  de diuron à Chassieu [calage par ALM].



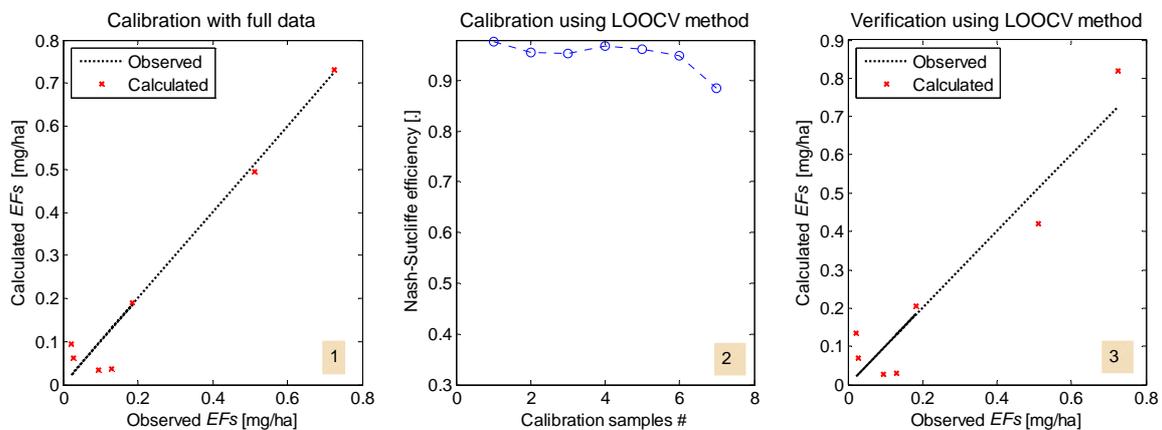
**Figure 18-28.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-22) pour les EFs de benzo(g,h,i)perylène à Chassieu [calage par ALM].

Pour Ecully, les équations (18-23), (18-24) et (18-25) constituent trois exemples de modèles de régression performants pour les flux événementiels respectivement de fluoranthène dissous (FA), de nonylphénol (Nony) et de benzo(k)fluoranthène (BkFA). Pour rappel, FA est observé dans les deux phases (dissoute et particulaire), Nony exclusivement en phase dissoute et BkFA exclusivement en phase particulaire. Pour FA (Figure 18-29), la valeur de NS vaut 0.96 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.95 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.89 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre, elles valent 0.75, 0.75 et 0.72 pour Nony (respectivement graphiques 1, 2 et 3, Figure 18-30) et 0.99, 0.99 et 0.82 pour BkFA (respectivement graphiques 1, 2 et 3, Figure 18-31).

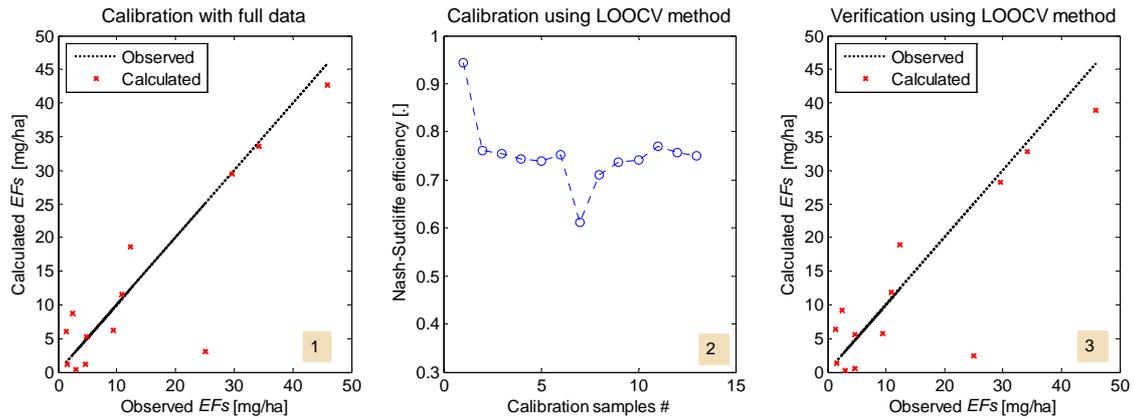
$$EF = b_0 \times TP^{b_1} \times RD^{b_2} \quad (18-23)$$

$$EF = b_0 \times TP^{b_1} \times RD^{b_2} \times ADWP^{b_3} \quad (18-24)$$

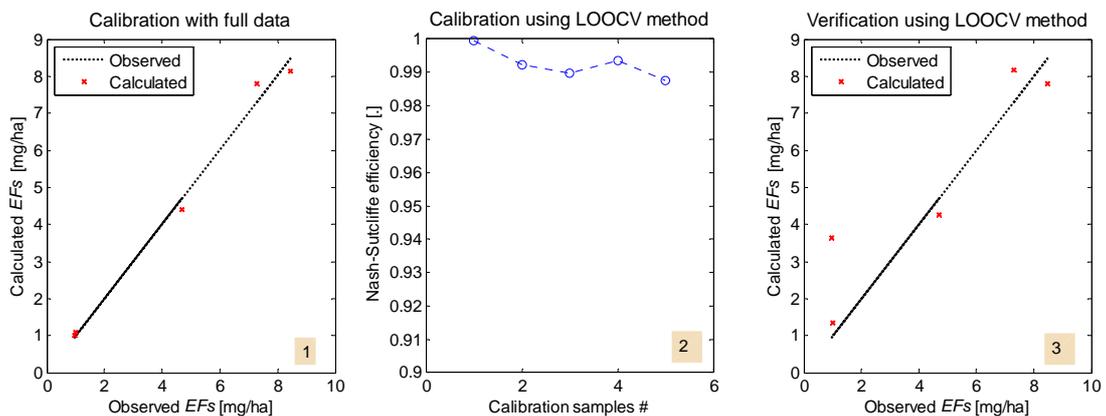
$$EF = b_0 + \left( \frac{b_1}{TP} \right) + \left( \frac{b_2}{RD} \right) \quad (18-25)$$



**Figure 18-29.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-23) pour les EFs de fluoranthène à Ecully [calage par ALM].



**Figure 18-30.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-24) pour les EFs de nonylphénol à Ecully [calage par IRLS].



**Figure 18-31.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (18-25) pour les EFs de benzo(k)fluoranthène à Ecully [calage par ALM].

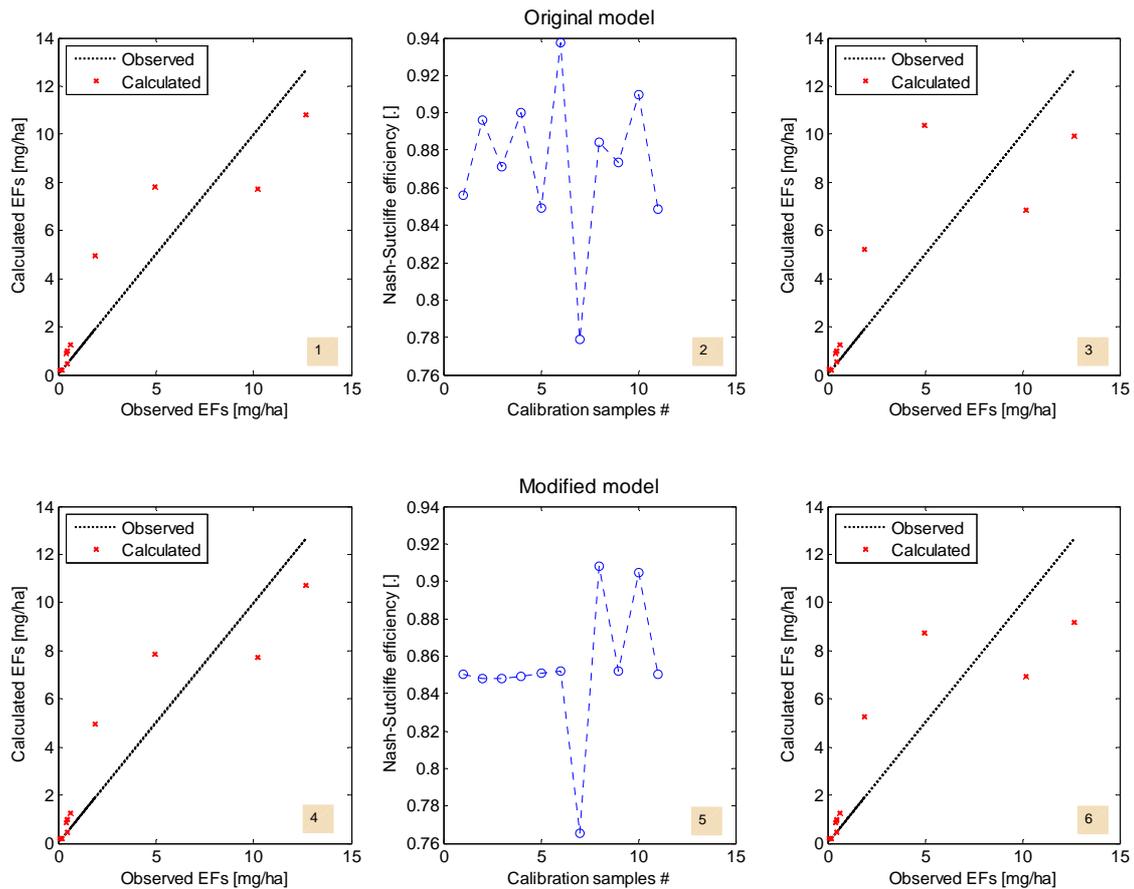
#### 18.4.2 Modèle conceptuel de Chen et Adams (2006)

Le Tableau 18-11 donne un récapitulatif des performances du modèle pour Chassieu. Il s'agit des polluants observés exclusivement en phase dissoute, excepté le fluoranthène. Il apparaît que le modèle original est performant pour l'atrazine, le diuron, l'isoproturon et la simazine ; et le modèle modifié, pour le diuron, le fluoranthène et le nonylphénol. Cela indique que l'une ou l'autre des deux versions du modèle est plus ou moins adaptée à la prédiction des flux événementiels d'un polluant prioritaire organique donné. Les deux versions du modèle peuvent être considérées comme valides.

**Tableau 18-11.** Performances des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels des polluants organiques prioritaires à Chassieu.

Pollutants	Models	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
		Calibration		Verification
		Full data	Mean LOOCV	
Atrazine	Original model	0.9460	0.9438	0.4469
	Modified model	0.8337	0.8500	-0.1379
Diuron	Original model	0.8574	0.8731	0.6948
	Modified model	0.8545	0.8526	0.7503
Fluoranthene	Original model	0.9211	0.9049	-0.6182
	Modified model	0.8525	0.4014	0.8369
Isoproturon	Original model	0.9746	0.8967	0.3927
	Modified model	0.5181	0.5598	-0.1735
Nonylphenol	Original model	0.7237	0.7323	-0.4129
	Modified model	0.7168	0.7189	0.4978
Para-tert-octylphenol	Original model	0.7779	0.7665	-0.2181
	Modified model	0.6827	0.6509	-0.3483
Simazine	Original model	0.9486	0.9130	0.3717
	Modified model	0.7372	0.7452	-0.1460

La Figure 18-32 montre les résultats pour le diuron pour lequel les deux versions du modèle sont performantes.



**Figure 18-32.** Résultats d'évaluation du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de diuron à Chassieu.

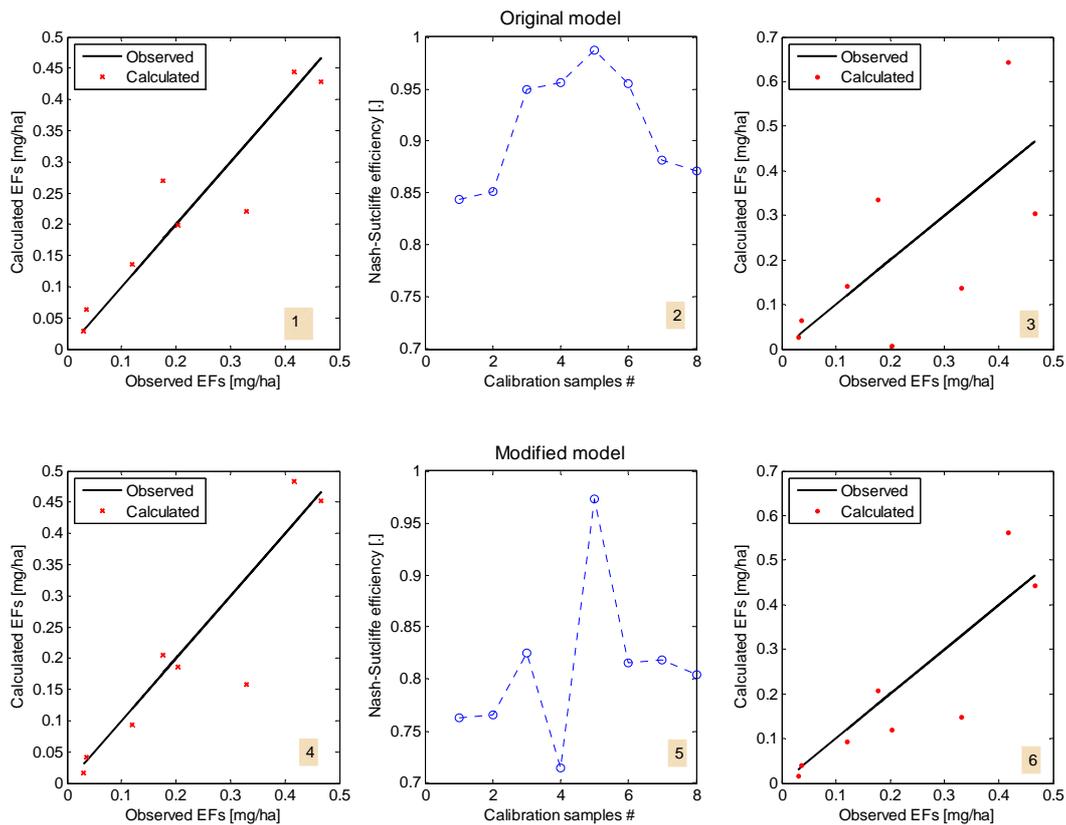
Pour le modèle original, la valeur de *NS* vaut 0.8575 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.8731 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.6948 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre pour le modèle modifié (respectivement graphiques 4, 5 et 6), elles valent 0.8545, 0.8526 et 0.7503. Si les performances de calage pour les deux versions du modèle sont quasiment identiques, il apparaît que la performance de vérification du modèle modifié (2 paramètres) est environ 10 % meilleure que celle du modèle original (4 paramètres).

Pour Ecully, le Tableau 18-12 donne un récapitulatif des résultats d'évaluation des performances des deux versions du modèle. Des performances globales satisfaisantes sont obtenues pour l'atrazine, le diuron, le nonylphénol et la simazine avec le modèle original et pour le diuron, le nonylphénol et la simazine avec le modèle modifié. Comme pour Chassieu, il apparaît que l'une ou l'autre des deux versions du modèle est mieux adaptée à un polluant prioritaire organique qu'à un autre.

**Tableau 18-12.** Performances des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) des versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels des polluants organiques prioritaires à Ecully [\* signifie qu'il s'agit de la phase particulaire du polluant concerné].

Pollutants	Models	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
		Calibration		Verification
		Full data	Mean LOOCV	
Atrazine	Original model	0.7147	0.7817	-0.6018
	Modified model	0.6457	0.6528	0.2976
Benzo(g,h,i)perylene*	Original model	0.1406	0.3398	-1.3163
	Modified model	-0.4428	-0.3499	-1.9424
Diuron	Original model	0.8463	0.8557	0.3284
	Modified model	0.8859	0.6949	0.3511
Fluoranthene	Original model	0.8769	0.9067	-0.7341
	Modified model	0.7333	0.7699	-4.0740
Fluoranthene*	Original model	0.3628	0.4320	-0.7498
	Modified model	-0.2768	-0.3119	-1.0709
Nonylphenol	Original model	0.7586	0.7539	0.6154
	Modified model	0.6467	0.6427	0.5006
Simazine	Original model	0.8775	0.9120	0.6869
	Modified model	0.8132	0.8098	0.6696

La Figure 18-33 montre les résultats obtenus pour la simazine pour laquelle les deux versions du modèle ont une performance globale satisfaisante.



**Figure 18-33.** Résultats d'évaluation du modèle conceptuel de Chen et Adams pour les flux événementiels de simazine à Ecully.

Pour le modèle original, la valeur de  $NS$  vaut 0.8775 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.9120 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.6869 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Dans le même ordre pour le modèle modifié, elles valent 0.8132, 0.8098 et 0.6696 (respectivement graphiques 4, 5 et 6). Ces résultats montrent que le modèle original a une performance légèrement supérieure à celle du modèle modifié.

Pour les deux sites, il apparaît que la performance de vérification des deux versions du modèle est très médiocre ( $NS < 0$ ) pour certains polluants organiques prioritaires : le parater-octylphénol pour Chassieu (Tableau 18-11) et le benzo(g,h,i)pérylène et le fluoranthène (fractions dissoute et particulaire) pour Ecully (Tableau 18-12). Or des modèles de régression performants ont été obtenus ces polluants. Cela pourrait s'expliquer par leurs apports non systématiques (voir paragraphe 7.5.2), c'est-à-dire aléatoires, sur les deux sites. Par conséquent, un modèle statistique, purement stochastique, conviendrait mieux peut-être à la modélisation des flux de ces polluants qu'un modèle théorique comme les versions originale et modifiée du modèle de Chen et Adams.

#### 18.4.3 Nouveau modèle conceptuel

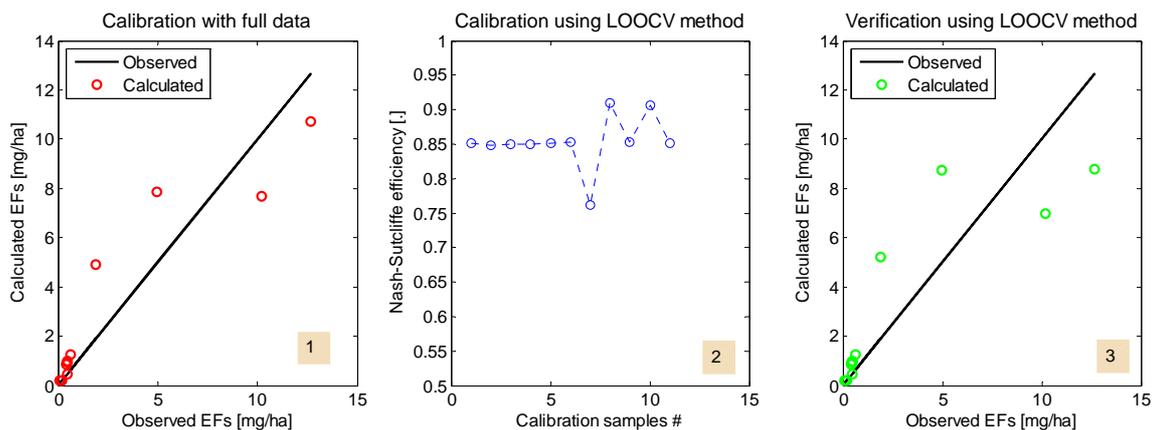
Seuls les polluants pour lesquels le nombre de mesures disponibles est supérieur ou égal au nombre de paramètres du modèle + 2 (c'est-à-dire 7), sont concernés.

Le Tableau 18-13 donne un récapitulatif des performances des calages et vérifications du nouveau modèle conceptuel pour Chassieu. Une performance de calage satisfaisante est obtenue pour tous les polluants prioritaires organiques concernés. Toutefois, des performances de vérification satisfaisantes sont obtenues uniquement pour le diuron, le nonylphénol et le para-ter-octylphénol.

Par exemple, la Figure 18-34 montre les résultats obtenus pour le diuron. La valeur de *NS* vaut 0.8552 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.8533 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.7382 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Ces résultats sont légèrement différents de ceux obtenus avec les versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams. Par exemple, aucune de deux versions de ce dernier modèle n'a donné une performance de vérification satisfaisante pour le para-ter-octylphénol. A l'inverse, une performance de vérification satisfaisante a été obtenue avec la version modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams mais pas avec le nouveau modèle conceptuel. Cela signifierait que suivant les polluants organiques prioritaires, l'un de ces deux modèles conceptuels sera plus adapté à la prédiction des flux événementiels que l'autre.

**Tableau 18-13.** Performances des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels des polluants organiques prioritaires à Chassieu.

Pollutants	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification
	Full data	Mean LOOCV	
Atrazine	0.8342	0.8501	-0.1941
Diuron	0.8552	0.8533	0.7382
Isoproturon	0.7506	0.7603	-0.0868
Nonylphenol	0.7191	0.7209	0.5012
Para-tert-octylphenol	0.6855	0.6526	0.4603
Simazine	0.7506	0.7603	-0.0868



**Figure 18-34.** Résultats d'évaluation du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de diuron à Chassieu.

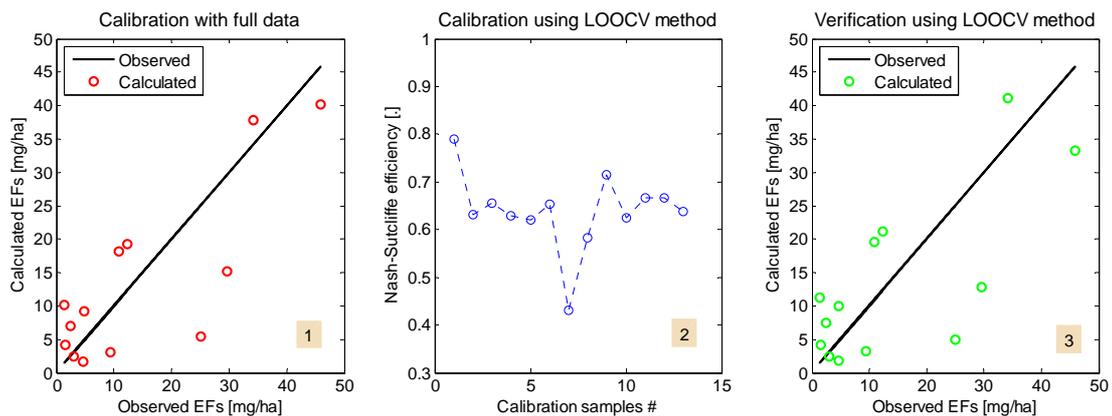
Le Tableau 18-14 donne une synthèse des résultats obtenus pour Ecully. Des performances globales satisfaisantes sont obtenues seulement pour trois d'entre eux : le diuron, le nonylphénol et la simazine. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus avec les versions

originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams. Seuls les niveaux de performances changent.

**Tableau 18-14.** Performances des calages et vérifications (coefficient de Nash-Sutcliffe) du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels des polluants organiques prioritaires à Ecully.

Pollutants	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification
	Full data	Mean LOOCV	
Atrazine	0.6424	0.6633	-0.1441
Benzo(g,h,i)perylene	-0.0495	-0.0183	-0.6194
Diuron	0.6806	0.5073	0.3501
Fluoranthene	0.7192	0.7654	-0.4713
Fluoranthene <sup>P</sup>	0.1392	0.1337	-0.4307
Nonylphenol	0.6436	0.6386	0.5104
Simazine	0.8142	0.8167	0.5407

La Figure 18-35 montre par exemple les résultats obtenus avec le nouveau modèle conceptuel pour le nonylphénol. La valeur de *NS* vaut 0.6436 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.6386 pour la moyenne des calages par LOOCV (graphique 2) et 0.5104 pour la vérification par LOOCV (graphique 3). Ces valeurs de *NS* valaient 0.7586, 0.7539 et 0.6154 avec la version originale du modèle conceptuel de Chen et Adams et 0.6467, 0.6427 et 0.5006 avec la version modifiée.



**Figure 18-35.** Résultats d'évaluation du nouveau modèle conceptuel pour les flux événementiels de nonylphénol à Ecully.

Comme pour le modèle de Chen et Adams (version originale et modifiée), la performance de vérification du nouveau modèle conceptuel est très médiocre ( $NS < 0$ ) pour certains polluants organiques prioritaires : l'atrazine, l'isoproturon et la simazine pour Chassieu (Tableau 18-13) ainsi que l'atrazine, le benzo(g,h,i)pérylène et la fluoranthène pour Ecully (Tableau 18-14). Des modèles de régression performants ont pourtant été obtenus pour ces polluants. Cela s'explique peut-être par la faible fréquence de mesure de ces polluants organiques prioritaires au dessus de leurs limites de quantifications dans les RUTP à Chassieu et Ecully (voir paragraphe 7.5.2).

### 18.5 Conclusion sur les modèles de masses et flux événementiels

Plusieurs modèles de régression, la version originale et une version modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams (2006) ainsi qu'un nouveau modèle conceptuel ont été évalués pour la prédiction des masses et flux de MES, DCO et polluants prioritaires (métaux et organiques).

Les modèles ont été calés à l'aide de trois différents algorithmes : les moindres carrés ordinaires (*OLS*), les moindres carrés robustes (*IRLS*) et l'algorithme de Levenberg-Marquardt (*ALM*). Il ressort des résultats obtenus que *ALM* est plus performant que les deux autres algorithmes, surtout pour les modèles non linéaires et non linéarisables. Quant aux modèles linéaires ou linéarisables, sans outliers dans les observations, les performances des trois algorithmes sont assez comparables. Avec des outliers dans les observations, la méthode *IRLS* minimisant l'effet de ces derniers semble la plus adaptée.

Le Tableau 18-15 donne une synthèse de la performance des différents modèles étudiés pour la prédiction des masses et flux événementiels dans les RUTP à Chassieu et Ecully. REGR signifie modèle de régression, CA-VO et CA-VM respectivement pour les versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams ; et NCM le nouveau modèle conceptuel. 1, 0 et *nc* signifient respectivement performance satisfaisante, performance non satisfaisante et polluant non concerné pour le site correspondant (nombre de mesures insuffisant).

**Tableau 18-15.** Synthèse de la performance des différents modèles étudiés pour la prédiction des flux événementiels des polluants dans les RUTP à Chassieu et Ecully.

**[Pour chaque polluant étudié et pour chacune de ses phases (dissoute, particulaire et totale), 75 modèles différents de régression, les versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams et un nouveau modèle conceptuel ont été évalués].**

Pollutants	Models for Chassieu				Models for Ecully			
	REGR	CA-VO	CA-VM	NCM	REGR	CA-VO	CA-VM	NCM
TSS	1	1	1	1	1	1	1	1
COD	1	1	1	1	1	0	1	0
Priority metals								
Cd	1	1	1	1	0	0	0	0
Ni	1	1	1	1	1	1	0	0
Pb	1	1	1	1	1	1	0	1
Dissolved organic pollutants								
Atrazine	1	1	0	0	1	0	1	0
Diuron	1	1	1	1	1	1	1	1
Isoproturon	1	1	0	0	nc	nc	nc	nc
Simazine	1	1	0	1	1	1	1	1
Fluoranthene	1	0	1	nc	1	0	0	0
Nonylphenol	1	0	1	1	1	1	1	1
Para-tert-octylphenol	1	0	0	1	1	nc	nc	nc
Particulate organic pollutants								
Anthracene	1	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Fluoranthene	1	nc	nc	nc	1	0	0	0
Benzo(b)fluoranthene	1	nc	nc	nc	0	nc	nc	nc
Benzo(k)fluoranthene	1	nc	nc	nc	1	nc	nc	nc
Benzo(g,h,i)perylene	1	nc	nc	nc	0	0	0	0
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1	nc	nc	nc	1	nc	nc	nc

Des modèles de régression performants ont été obtenus pour tous les polluants concernés pour Chassieu. Les valeurs de *NS* de vérification de ces modèles sont comprises entre 0.31 et 0.99. Il en est de même pour Ecully, excepté un métal prioritaire (Cd) et deux polluants

prioritaires organiques (le benzo(b)fluoranthène et le benzo(g,h,i)pérylène). Les valeurs de *NS* de vérification de ces modèles de régression pour Ecully varient de 0.32 à 0.99.

Pour les deux sites, contrairement à ce qui pouvait être attendu, les modèles de régression ayant le plus grand nombre de prédictors (4) ne sont pas ceux pour lesquels les meilleures performances sont obtenues. D'autres part, les performances sont en moyenne plus élevées pour Chassieu que pour Ecully. Cela s'explique par le fait que les prédictors de ces modèles de régression sont exclusivement des caractéristiques pluviométriques qui n'expliquent pas l'apport des eaux usées.

Les versions originale et modifiée du modèle de Chen et Adams comportent chacune deux modules : un module d'accumulation des polluants et un module de transfert. L'accumulation des polluants est estimée pour la version originale à l'aide d'une loi exponentielle asymptotique et pour la version modifiée par une loi logarithmique. Les deux versions de ce modèle conceptuel ont comme variables explicatives la durée de temps sec pour les modules d'accumulation et la hauteur totale événementielle pour le module de transfert. Le modèle original comprend quatre paramètres contre seulement deux pour le modèle modifié.

Pour Chassieu, avec les deux versions de ce modèle, des performances satisfaisantes sont obtenues pour les MES, la DCO, les trois métaux prioritaires et six des sept polluants prioritaires organiques concernés. Les valeurs du coefficient de Nash-Sutcliffe de vérification sont en moyenne de 0.70 pour MES et DCO, de 0.60 pour les métaux prioritaires et de 0.55 pour les polluants prioritaires organiques. D'autre part, les performances obtenues avec la version modifiée sont en général plus élevées que celles de la version originale. En effet, cette dernière a tendance à sous-estimer les fortes valeurs de flux, à cause probablement du fait que le module d'accumulation qu'elle utilise possède une asymptote.

Pour Ecully, avec les deux versions, des performances assez satisfaisantes sont obtenues pour les MES, la DCO, deux métaux prioritaires sur les trois concernés et quatre polluants prioritaires organiques sur sept. Contrairement à Chassieu, les performances obtenues avec la version originale pour Ecully sont légèrement plus élevées que celles observées avec la version modifiée. Cela est dû vraisemblablement à une compensation partielle, par les paramètres plus nombreux de la version originale, de l'absence d'estimation explicite de l'apport des eaux usées. Ce qui expliquerait par ailleurs pourquoi les niveaux de performances observés pour Ecully sont en général inférieurs à ceux de Chassieu.

Le nouveau modèle conceptuel comprend quatre modules d'accumulation correspondant à quatre apports différents et un module de transfert. Ces quatre apports sont : les retombées atmosphériques sèches, la production du bassin versant, les eaux météoriques et les particules en suspension dans l'atmosphère potentiellement lessivables par les gouttes de pluie. Ce nouveau modèle conceptuel comprend cinq paramètres et n'inclut pas explicitement l'apport des eaux usées. Les performances et les tendances observées sont assez comparables à celles obtenues avec les versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams. Toutefois, les performances obtenues avec ces dernières semblent légèrement en dessous de celles obtenues avec le nouveau modèle conceptuel.

Si des performances satisfaisantes sont obtenues pour les modèles de régression et pour quasiment tous les polluants concernés pour les deux sites, il n'en est pas de même pour les modèles conceptuels : aucune performance satisfaisante n'a été obtenue pour plusieurs polluants organiques prioritaires. Cela s'explique peut-être par la quantification non systématique de ces polluants dans les RUTP. Leur quantification semble assez aléatoires et par conséquent, une modélisation de type stochastique (modèles de régression) conviendrait probablement plus pour ces polluants organiques qu'une modélisation à base conceptuelle.

Il résulte de cette évaluation des modèles pour la prédiction des masses et flux événementiels que des performances satisfaisantes sont obtenues pour quasiment tous les polluants et pour les deux sites avec l'ensemble des modèles utilisés. A titre comparatif, les résultats pour les modèles de concentrations moyennes événementielles sont un peu moins bons : il est donc un peu plus performant de prévoir des masses ou des flux que des concentrations moyennes événementielles.

Par ailleurs, les simulations par la méthode de Monte Carlo ont montré une variabilité relativement élevée (coefficient de variation de  $\pm 50\%$ ) des paramètres des deux versions du modèle conceptuel de Chen et Adams et du nouveau modèle conceptuel sans que cela n'affecte les performances des calages. L'erreur sur les estimations de ces modèles conceptuels, évaluée au moyen de la valeur de RMSE normalisée par la valeur moyenne des flux observés de MES à Chassieu, vaut en moyenne  $\pm 30\%$  pour les calages et les vérifications. Ces valeurs peuvent être considérées comme relativement satisfaisantes compte tenu de : i) la complexité des processus en jeu (production et transfert des polluants), et ii) les incertitudes sur les mesures de masses ou flux événementiels.

Enfin, le choix d'un type de modèle dépend de l'objectif recherché. Les modèles de régression ont l'avantage d'être relativement simples à mettre en œuvre et semblent suffisants pour la prédiction des flux événementiels des polluants des RUTP. En revanche, ils n'expliquent pas les mécanismes de production et transfert en jeu. Les modèles conceptuels, en plus d'être performants pour la prédiction des flux événementiels d'un nombre important de polluants, en particulier les MES, la DCO et les polluants majoritairement particuliers, ils permettent d'expliquer, au moins partiellement, les mécanismes de production et transfert des polluants des RUTP.



## 19 CONCLUSION GENERALE SUR LA MODELISATION

Plusieurs approches de modélisation ont été utilisées dans cette étude pour la prédiction de concentrations moyennes, masses et flux événementiels des matières en suspension (MES), de la demande chimique en oxygène (DCO) et de polluants métalliques et organiques.

Les modèles évalués incluent les modèles de régression, les modèles empiriques et les modèles conceptuels. Que ce soit pour les concentrations, les masses ou les flux, un programme a été développé sous Matlab™ pour l'évaluation et la sélection automatique des modèles de régression. Il permet d'évaluer automatiquement trois types différents de modèles de régression : linéaire, log-linéaire et inverse. Toutes les combinaisons de  $p = 2, 3$  ou 4 prédicteurs, pris dans l'ensemble des prédicteurs disponibles, sont évaluées. Les paramètres des modèles de régression qui en résultent sont estimés systématiquement à l'aide de trois algorithmes différents de calage : les moindres carrés ordinaires (OLS), les moindres carrés robustes (IRLS) et l'algorithme de Levenberg-Marquardt (ALM).

Pour tous les types de modèles (régression, empirique et conceptuel), les performances des calages et des vérifications ont été évaluées au moyen du coefficient de Nast-Sutcliffe (NS). Un modèle est considéré comme ayant une performance globale satisfaisante lorsque les valeurs de NS de calage et de vérification valent au moins 0.50 et 0.30 respectivement. Enfin, un modèle est évalué pour un polluant si et seulement si le nombre de mesures disponibles de ce polluant est supérieur ou égal au nombre de paramètre du modèle + 2. Ainsi, seuls les trois métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb) ont été pris en compte.

Des modèles de régression et un nouveau modèle empirique ont été évalués pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles (voir Tableau 17-3 au paragraphe 17.5 pour la synthèse de la performance de ces modèles).

Pour Chassieu, des modèles de régression performants sont obtenus pour la DCO, Pb parmi les trois métaux prioritaires concernés et pour 10 sur 12 des polluants organiques. Pour Ecully, c'est le cas pour les MES, la DCO, Cd parmi les métaux prioritaires et pour 6 sur 10 des polluants organiques. Le nombre plus élevé de polluants pour lesquels des modèles de régression performants sont obtenus pour Chassieu comparé à Ecully peut s'expliquer par le fait que les prédicteurs utilisés sont exclusivement des paramètres pluviométriques qui n'expliquent pas la contribution des eaux usées.

Le nouveau modèle empirique comprend deux paramètres et deux variables explicatives : la durée de temps sec  $ADWP$  et la hauteur totale événementielle  $TP$ . L'analyse des observations a montré que les concentrations moyennes événementielles d'un polluant varient suivant deux comportements différents : elles augmentent avec la variable  $X = TP \times ADWP$  jusqu'à une valeur seuil de  $X = \lambda$  au delà de laquelle elles diminuent lorsque  $X$  augmente. Initialement développé pour les MES, la performance de ce modèle empirique a été évaluée également pour les concentrations des autres polluants.

Pour Chassieu, une performance satisfaisante est obtenue avec ce modèle empirique pour les MES, la DCO, Ni et Pb ainsi que le nonylphénol parmi les six polluants organiques concernés. Pour Ecully, c'est le cas pour les MES, la DCO, Cd parmi les trois métaux prioritaires ainsi que le diuron et la simazine sur les six polluants organiques concernés.

Comme les modèles de régression, les performances obtenues pour Chassieu avec le modèle empirique sont plus élevées que celles pour Ecully. D'autre part, quel que soit le site, le modèle empirique, avec seulement deux paramètres, est plus performant que les modèles de régression. Cela s'explique par le fait qu'à l'inverse des modèles de régression, le modèle empirique explique au moins partiellement les processus à l'origine des concentrations en polluants dans les RUTP.

En ce qui concerne les masses et flux événementiels, des modèles de régression, la version originale et une version modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams ainsi qu'un nouveau modèle conceptuel ont été évalués. Leurs performances sont synthétisées dans le Tableau 18-15 au paragraphe 18.5.

Pour Chassieu, au moins un modèle de régression performant est obtenu pour chacun des polluants concernés. Il en est de même pour Ecully, excepté Cd, le benzo(b)fluoranthène et le benzo(g,h,i)pérylène.

Les versions originale (4 paramètres) et modifiée (2 paramètres) du modèle conceptuel de Chen et Adams possèdent chacune deux modules : un module d'accumulation des polluants et un module de transfert. L'accumulation des polluants dans le modèle original est représentée par une loi exponentielle asymptotique et par une loi logarithmique pour le modèle modifié. Pour Chassieu, des performances satisfaisantes sont obtenues avec ces deux versions du modèle conceptuel pour les MES, la DCO, les 3 métaux prioritaires évalués et 6 des 7 polluants organiques prioritaires concernés. Pour Ecully, c'est le cas pour les MES, la DCO, 2 des 3 métaux prioritaires concernés ainsi que 4 des 7 polluants organiques prioritaires concernés. Les performances de la version modifiée sont en moyenne un peu plus élevées que celles du modèle original. En effet, ce dernier a tendance à sous-estimer les fortes valeurs de masses ou flux événementiels du fait que son module d'accumulation possède une asymptote qui limite les valeurs maximales calculables.

Le nouveau modèle conceptuel comprend cinq paramètres, quatre modules d'accumulation pour quatre apports différents et un module de transfert. Les quatre apports sont les retombées atmosphériques sèches, la production du bassin versant, les eaux météoriques et les particules en suspension dans l'atmosphère lessivables par les gouttes de pluie. Les performances et les tendances générales obtenues avec ce nouveau modèle conceptuel sont assez comparables et légèrement supérieures à celles obtenues avec les versions originale et modifiée du modèle de Chen et Adams.

Les résultats de cette étude confirment qu'il est plus facile d'obtenir un modèle satisfaisant de masses ou flux événementiels qu'un modèle de concentrations moyennes événementielles : un modèle satisfaisant de masse ou de flux est obtenu dans cette étude pour quasiment tous les polluants concernés. Ce n'est pas le cas pour les modèles de concentrations moyennes événementielles : des performances satisfaisantes ne sont observées que pour environ la moitié des polluants concernés.

D'autre part, pour tous les modèles évalués dans cette étude, les performances obtenues pour Chassieu sont en général plus élevées que celles obtenues pour Ecully. Cela s'explique probablement par le fait que les variables utilisées comme variables explicatives dans les modèles testés sont toutes des caractéristiques pluviométriques. Ces dernières ne

permettent donc pas une évaluation de l'apport des usées. Une perspective intéressante pourrait consister à la mesure et à l'introduction dans les modèles de variables spécifiques aux eaux usées afin d'obtenir les mêmes niveaux de performances pour les deux sites. Des tentatives, basées sur l'utilisation des concentrations moyennes, masses ou flux de temps sec, ont donné des différences assez faibles : environ 2 % de mieux pour le modèle empirique de concentrations moyennes événementielles et  $\pm 5$  % pour les modèles conceptuels de masses ou flux événementiels selon le polluant.

L'efficacité relative des trois différents algorithmes de calage est montrée dans le Tableau 19-1. En général : i) *ALM* est plus performant que *OLS* et *IRLS* pour les modèles non linéaires, ii) les trois algorithmes donnent des performances assez comparables pour les modèles linéaires sans outliers et iii) *IRLS* donne des résultats meilleurs que *OLS* pour des modèles linéaires ou linéarisables avec des outliers dans les observations de la variable à modéliser.

**Tableau 19-1.** Performance relative des trois différents algorithmes utilisés pour le calage des modèles [le nombre d'astérisques indique le niveau de la performance relative].

Model type	Calibration algorithm		
	<i>OLS</i>	<i>IRLS</i>	<i>ALM</i>
Linear regression without outliers	***	***	***
Linear regression with outliers	*	***	**
Power regression without outliers	**	**	***
Power regression with outliers	*	**	***
Reciprocal regression without outliers	*	*	***
Reciprocal regression with outliers	*	*	***
Conceptual or empirical non linear models	/	/	***

*OLS* Ordinary Least Squares; *IRLS* Iteratively Re-weighted Least Square; *ALM* Algorithm of Levenberg-Marquardt

Le coefficient de variation des paramètres des modèles, évalué par des simulations de Monte Carlo et pour les MES dans les RUTP à Chassieu, vaut en moyenne 15 % pour le modèle empirique de CME et  $\pm 50$  % pour les modèles conceptuels des masses ou flux événementiels. L'erreur sur les estimations des modèles en calage et vérification, évaluée à partir de la valeur de RMSE (*Root Mean Square Error*) normalisée par la valeur moyenne des observations, est de 20 % pour le modèle empirique de CME et 30 % pour les modèles conceptuels de masses et flux événementiels. Ces valeurs peuvent être considérées comme assez satisfaisantes compte tenu de : i) la complexité des processus de production et transfert des polluants des RUTP et ii) l'incertitude sur les mesures des concentrations moyennes, masses ou flux événementiels des polluants des RUTP.

Enfin, le choix d'un type de modèle dépend de l'objectif recherché. Les modèles de régression, relativement simple à mettre en œuvre, sont globalement suffisants pour la prédiction des EMCs et EFs de la plupart des polluants étudiés dans notre étude. En revanche, ils n'expliquent pas les mécanismes de production et transfert des polluants des RUTP. Les modèles empirique et conceptuels, en plus d'être performants pour la prédiction des EMCs et EFs d'un grand nombre de polluants, en particulier les MES, la DCO et les polluants majoritairement particuliers, ils permettent d'expliquer, au moins partiellement, les mécanismes de production et transfert des flux polluants des RUTP. Cela constitue un avantage à la fois pour i) le scientifique, soucieux de comprendre ces mécanismes, et ii) le gestionnaire, soucieux de prédire afin de limiter les rejets des polluants à la source.



## **Partie V. Aspects opérationnels**

Cette partie de la thèse est confidentielle à la demande de Suez Environnement, financeur de la thèse d'Abel Dembélé (convention Cifre n° 113/2007) dans le cadre du projet ESPRIT, en raison des éléments économiques qu'elle contient.

Cette clause de confidentialité s'applique pour une durée d'une année à compter de la date de soutenance de la thèse (18-10-2010).



## Conclusion générale et perspectives

Deux sites expérimentaux de l'agglomération lyonnaise (France), de caractéristiques différentes, ont été équipés pour la mesure et modélisation des concentrations moyennes flux événementielles des matières en suspension (MES), de la demande chimique en oxygène (DCO) et des polluants prioritaires de la directive cadre européenne sur l'eau (DCE). Il s'agit des sites de Chassieu situé à l'Est de Lyon et Ecully à l'Ouest. Chassieu est équipé d'un réseau séparatif sur une surface totale de 185 ha imperméabilisée à 75 % dont l'occupation des sols est principalement industrielle. Le site d'Ecully se trouve dans une zone résidentielle de 245 ha, imperméabilisée à 45 % et équipé d'un réseau unitaire avec environ 7000 équivalents habitants.

### 25 CONCLUSION GENERALE

#### 25.1 Mesures des polluants

Quatre types d'échantillons différents ont été collectés séparément sur les deux sites :

- les retombées atmosphériques sèches et les eaux météoriques au moyen d'un prototype spécialement développé pour notre étude.
- les rejets de temps sec et les rejets urbains par temps de pluie (RUTP) aux exutoires des réseaux à l'aide d'un préleveur automatique équipé de 24 flacons de 1 L..

Les échantillons de retombées atmosphériques sèches ont été collectés toutes les trois semaines, ceux des eaux météoriques et des RUTP à l'échelle événementielle et ceux des rejets de temps sec à l'échelle journalière. Les échantillons de RUTP et de rejets de temps sec sont collectés à pas de temps et de volume constants. Ils sont reconstitués manuellement proportionnellement au volume écoulé à partir des mesurages en continu du débit et de la conductivité pour les RUTP ou du débit seul pour les rejets de temps sec. Des mesures ont été prises pour le contrôle et le nettoyage des matériels de collecte afin de réduire les interactions (adsorption / désorption) entre ces derniers et les échantillons.

Les polluants étudiés sont les MES, la DCO, 25 métaux dont les quatre prioritaires (Cd, Hg, Ni et Pb) et les polluants organiques prioritaires. Ces polluants ont été quantifiés séparément dans les fractions dissoute ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ) et particulaire. Les MES et la DCO ont été mesurés respectivement par une méthode normalisée AFNOR T.90-119 et par la micro-méthode Dr. Lange reposant sur le même principe que la méthode normalisée AFNOR T.90-101. Le mercure a été mesuré par AFS (*Atomic Fluorescence Spectroscopy*) et les 24 autres métaux par ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Les polluants organiques prioritaires ont été mesurés par une méthode multi-résidus basée sur le couplage chromatographie et spectrométrie.

Les résultats montrent que tous ces polluants ont été quantifiés dans les quatre types d'échantillons à des fréquences et des niveaux de concentration différents. Les valeurs observées sont comparables à celles publiées dans la littérature.

En général, pour les 4 types d'échantillons collectés, les concentrations et les flux apparaissent très variables d'un événement pluvieux à l'autre pour un même site et d'un site à l'autre. Cette variabilité s'explique d'une part par les caractéristiques différentes des événements pluvieux et des conditions (temps sec et temps de pluie) qui les ont précédés, et d'autre part par les occupations des sols et les activités anthropiques différentes sur les deux bassins versants. Des polluants organiques interdits d'usage en France, le chlorfenvinphos l'atrazine et la simazine, sont quantifiés dans les différents échantillons. Pour les métaux prioritaires pour les deux sites, l'ordre d'importance des CME et des flux est observé comme suit :  $Pb > Ni > Cd > Hg$ .

Des tendances spécifiques ont été observées pour ces différents échantillons. Pour les retombées atmosphériques sèches :

- les flux des polluants étudiés semblent assez comparables pour les deux sites malgré leurs différences occupations des sols et une distance orthodromique de 15 km,
- une fraction plus ou moins importante de certains polluants se dissout assez facilement dans l'eau Milli-Q de collecte des échantillons

Pour les eaux météoriques :

- les CME en MES sont toujours inférieures à celles en DCO quel que soit le site,
- la DCO est partagée entre les phases dissoute et particulaire,
- les CME en MES, DCO et HAP sont plus élevées à Ecully qu'à Chassieu et cela pourrait être liée à une contribution importante de la circulation automobile,
- Ni et Pb pour Chassieu et Cd, Ni et Pb pour Ecully ainsi que les HAP pour les deux sites sont en général majoritairement particulaires.

Pour les rejets de temps sec, sauf pour MES et DCO, les CME sont plus élevées à Chassieu qu'à Ecully mais leurs flux sont négligeables à Chassieu en raison du volume très faible des rejets de temps sec.

En ce qui concerne les RUTP :

- les CME et les flux de MES et DCO sont en moyenne plus élevées à Ecully qu'à Chassieu et inversement pour les métaux,
- la DCO et les HAP sont assez majoritairement particulaires pour les deux sites,
- seul la fraction particulaire est toujours majoritaire pour Pb et variable pour les autres métaux prioritaires varie selon les événements pour les deux sites

## 25.2 Modélisations des flux

Les modèles de concentrations moyennes, de masses et flux événementiels des polluants des RUTP constituent les différents modèles évalués dans notre étude. Les approches utilisées sont statistiques, empiriques et conceptuelles.

Les approches statistiques concernent exclusivement des modèles de régression. Ces modèles ont été évalués à la fois pour les CME en polluants et les masses ou flux événementiels. Un outil a été développé sous Matlab™ pour l'évaluation et la sélection automatique des modèles de régression. Il permet d'évaluer automatiquement trois types

différents de modèles de régression : linéaire, log-linéaire et inverse. Toutes les combinaisons de  $p = 2, 3$  ou 4 prédicteurs, pris dans l'ensemble des prédicteurs disponibles, sont évaluées. Les paramètres des modèles de régression qui en résultent sont estimés systématiquement à l'aide de trois algorithmes différents de calage : les moindres carrés ordinaires (*OLS*), les moindres carrés robustes (*IRLS*) et l'algorithme de Levenberg-Marquardt (*ALM*). Par exemple, avec 5 prédicteurs et pour un prédicteur donné, 30 modèles différents de régression à 2 prédicteurs, 30 à 3 prédicteurs et 15 à 4 prédicteurs sont évalués. Les résultats montrent que cet outil est plus performant et semble plus adaptée à notre cas que la méthode classique stepwise de sélection automatique des modèles de régression.

En plus des modèles de régression, un nouveau modèle empirique (2 paramètres de calages) a été développé et évalué pour les CME. De même, la version originale (4 paramètres) et une version modifiée (2 paramètres) du modèle conceptuel de Chen et Adams ainsi qu'un nouveau modèle conceptuel (5 paramètres) ont été évalués pour les flux événementiels.

La vérification des modèles est effectuée à l'aide de la procédure de validation croisée dite « *Leave-One-Out Cross Validation* » (*LOOCV*). Les performances des calages et des vérifications sont évaluées sur la base de la valeur du coefficient de Nash-Sutcliffe (*NS*). Tout modèle ayant obtenu des valeurs de *NS* d'au moins 0.50 et 0.30 respectivement pour le calage et la vérification a été considéré comme satisfaisant.

La variabilité des paramètres du modèle empirique de concentrations moyennes événementielles, et des trois modèles conceptuels de flux événementiels a été évaluée par des simulations de Monte Carlo. Le coefficient de variation des paramètres du modèle empirique de CME vaut 15 % au maximum et celui des paramètres des trois modèles conceptuels de flux événementiels vaut  $\pm 50$  %. L'écart moyen entre les prédictions de ces modèles et les observations a été évalué sur la base de la valeur de RMSE (*Root Mean Square Error*) : 20 % pour le modèle empirique de CME et 30 % pour les modèles conceptuels de masses et flux événementiels.

Pour les CME, des performances satisfaisantes ont été obtenues pour certains polluants avec les modèles de régression et le modèle empirique pour les deux sites. Le modèle empirique, avec seulement 2 paramètres et 2 variables explicatives, est plus performant que les modèles de régression. Les modèles de régression de CME performants sont en général de type puissance et inverse.

Pour les flux événementiels, des performances satisfaisantes ont été obtenues avec les modèles de régression et les trois modèles conceptuels pour quasiment tous les polluants étudiés à Chassieu et Ecully. Toutefois, les niveaux de performance sont en général plus élevés pour les modèles conceptuels. D'autre part, les performances du nouveau modèle conceptuel et de la version modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams sont assez comparables et semblent un peu plus élevées que celles de la version originale du modèle conceptuel, surtout en vérification.

Il apparaît clairement que les modèles de flux sont plus performants que les modèles de concentration moyenne. Cela s'explique par le fait que les masses et les flux sont très fortement liés au volume événementiel, assez bien estimé en général, et que les CME sont liées à des paramètres supplémentaires nombreux et mal identifiés .

Pour tous les modèles, les performances obtenues à Chassieu sont en général plus élevées que celles obtenues à Ecully. Ceci s'explique par : i) les variables explicatives utilisées qui sont exclusivement des caractéristiques pluviométriques qui n'expliquent pas la contribution non négligeable des eaux usées à Ecully et ii) les modèles empirique et conceptuels n'incluent pas explicitement la contribution des eaux usées. Une tentative, basée sur l'utilisation des valeurs moyennes des flux et concentrations en temps sec a donné des résultats encourageants mais insuffisants : 2 % d'amélioration pour le modèle empirique de CME et 5 % pour les modèles conceptuels de flux événementiels. Une augmentation du nombre des mesures en temps sec améliorera peut-être les performances des modèles. Par ailleurs, une autre piste, au moins pour les MES et la DCO, basée sur l'utilisation des mesurages en continu de turbidité semble donner des éléments intéressants (Métadier et Bertrand-Krajewski, 2010).

En ce qui concerne les algorithmes de calage utilisés, en général : i) *ALM* est plus performant que *OLS* et *IRLS* pour les modèles non linéaires, ii) les trois algorithmes donnent des performances assez comparables pour les modèles linéaires sans outliers et iii) *IRLS* donne des résultats meilleurs que *OLS* pour des modèles linéaires ou linéarisables avec des outliers dans les observations de la variable à modéliser.

Enfin, une approche a été proposée pour établir des outils opérationnels d'évaluation de l'impact environnemental et économiques des rejets de polluants prioritaires sur les milieux aquatiques (partie confidentielle de la thèse).

## 26 PERSPECTIVES

### 26.1 Mesures des polluants

Pour la mesure des polluants, les perspectives d'améliorations concernent surtout la collecte des échantillons.

Les RUTP et les rejets de temps sec ont été collectés dans cette étude à l'aide d'un préleveur automatique équipé de 24 flacons de 1 L. Les prélèvements ont été effectués à pas de temps et à volume constants. Les échantillons, moyens événementiels pour les RUTP et moyens journaliers pour les rejets de temps sec, sont composés manuellement proportionnellement aux volumes respectifs écoulés à partir des mesurages en continu du débit pour les rejets de temps sec et du débit et de la conductivité pour les RUTP.

Cette composition manuelle est très fastidieuse et coûteuse en temps. Les risques en cours sont : i) confusion des flacons ii) erreur dans le calcul de la contribution volumique des flacons, iii) erreurs dans les manipulations et iv) difficultés d'homogénéisation des flacons.

Une alternative intéressante pourrait consister à choisir plutôt un préleveur mono-flacon couplé à un débitmètre. Dans ce cas, les prélèvements proportionnels aux volumes sont effectués directement.

Pour les RUTP, le début et l'arrêt des prélèvements peuvent être programmé sur la base des mêmes informations (mesurages en continu de débit et de conductivité) utilisées en post-traitement pour la composition manuelle des échantillons moyens. Toutefois, une telle stratégie n'est applicable que si les mesurages en continu sont fiables, c'est-à-dire qu'aucune validation postérieure n'est nécessaire.

En ce qui concerne les retombées atmosphériques sèches et les eaux météoriques, les compartiments du prototype dédiés à leur collecte ont chacun une surface de 0.48 m<sup>2</sup>. Ce qui explique la période de collecte de 3 semaines pour les retombées atmosphériques sèches afin d'obtenir une masse suffisante pour l'analyse des polluants. Cette fréquence unique de collecte ne permet pas de rendre compte d'une évolution des retombées dans le temps.

Or la connaissance de cette évolution pourra permettre de mieux évaluer le coefficient d'accumulation des retombées sèches utilisé dans les modèles conceptuels de flux polluants. Ainsi, une perspective pourrait consister à accroître les surfaces collectrices des retombées sèches. On pourra ensuite les collecter à des fréquences de temps variables, par exemple de 2 jours à 1 mois. Ce qui permettra de mieux estimer le coefficient d'accumulation des polluants en temps sec et de comprendre sa dynamique.

### 26.2 Evaluation des flux

Afin d'enrichir la base constituée dans cette étude, il conviendra :

- d'effectuer d'avantage de campagnes de mesure,
- d'élargir la liste des polluants à suivre en y ajoutant des polluants émergeant dont les pharmaceutiques,
- de diversifier les types de bassins versant (résidentiel très dense, périurbaine, etc.) et les points de mesure afin de mieux rendre compte de la variabilité spatio-temporelle,

- de suivre la réponse d'un petit cours d'eau soumis aux rejets des RUTP,
- d'évaluer les stratégies de traitements

### **26.3 Modélisations des flux**

Les résultats de modélisation ont montré que la performance des modèles est en général plus élevée à Chassieu qu'à Ecully. Cela s'explique au moins partiellement par le fait que les variables explicatives utilisées dans ces modèles sont exclusivement des caractéristiques pluviométriques (hauteur de pluie, intensité, durée de temps sec, etc.) qui n'expliquent pas la contribution importante et variable des eaux usées dans les RUTP à Ecully.

Ainsi comme perspective, il convient tout d'abord d'identifier des paramètres ou variables spécifiques à la contribution des eaux usées et susceptibles d'aider à l'estimation de cette contribution. Il faudra ensuite procéder à la mesure conjointe de ces paramètres ou variables au même titre que les paramètres pluviométriques. Enfin, ces paramètres ou variables seront introduits dans les modèles afin d'avoir une évaluation objective de la contribution des eaux usées. Cela pourrait permettre d'avoir des performances équivalentes à celles obtenues à Chassieu.

D'autre part, il convient d'évaluer le niveau d'incertitude de ces modèles, dans un cadre opérationnel, pour un bassin pour lequel ils n'ont été développés initialement.

## Références bibliographiques

- Abulude F.O., Obidiran G.O., Orugbemi S. (2007). Determination of physico-chemical parameter and trace metal contents of drinking water samples in Akure Nigeria. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 6(8), 2297-2303.
- Ackerman D., Schiff K. (2003). Modelling storm water mass emissions to the California Bight. *Journal of Environmental Engineering*, 129(4), 308-317.
- Adams B.J., Papa F. (2000). *Urban Stormwater Management Planning with Analytic Probability Models*. John Wiley and Sons: New York.
- Al-Khashman O.A. (2009). Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmospheric Research*, 91, 53-61.
- Alley W.M. (1981). Estimation of impervious-area washoff parameter. *Water Resources Research*, 17(4), 1161-1166.
- Anderson M. P., Woessner W.W. (1992). The role of post audit in model validation. *Advances in Water Resources*, 15, 167-173.
- Arelco ARC (2004). CIP10 - Capteur individuel de poussières. Fontenais-sous-Bois (France) : Société Arelco ARC, notice technique, décembre 2004, 34 p. (disponible sur : [http://www.sante-securite.com/CIP10\\_M\\_Fr.pdf](http://www.sante-securite.com/CIP10_M_Fr.pdf)).
- Aryal P.K., Furumai H., Nakajima F., Boller M. (2005). Dynamic behavior of fractional suspended solids and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in highway runoff. *Water Research*, 39, 5126-5134.
- Asaf L., Nativ R., Shain D., Hassan M., Geyer S. (2004). Controls on the chemical and isotopic compositions of urban stormwater in a semiarid zone. *Journal of Hydrology*, 294, 270-293.
- Azimi S., Ludwig A., Thévenot D.R., Colin J.-L. (2003). Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment*, 308, 247-256.
- Ballesteros-Gómez A., Soledad R., Pérez-Bendito D. (2008). Determination of priority carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater and surface water by coacervative extraction and liquid chromatography-fluorimetry. *Journal of Chromatography A*, 1203, 168-176.
- Barillon B., Zenasni A., Cren-Olive C., Chappier J., Lavastre F., Martin S., Jaffrezic-Renault N. (2010) Station de suivi de la qualité des eaux du Rhône. Novatech 2010, Lyon.
- Barrek S., Cren-Olivé C., Wiest L., Baudot R., Arnaudguilhem C. Grenier-Loustalot M.F. (2009). Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC-MS and LC-FLD-MS/MS in surface waters. *Talanta*, 79(3), 712-722.
- Becouze C. (2010). *Caractérisation et Estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon.

- Bedient P.B, Huber WC. (1992). *Hydrology and Floodplain Analysis*. Addison Wesley Publishing, Massachusetts.
- Bender R., Grouven U. (1998). Using binary logistic regression models for ordinary data with non-proportional odds. *Journal of Clinical Epidemiology*, 51(10), 809-816.
- Bertrand-Krajewski J.-L. (2007). Stormwater pollutant loads modelling: epistemological aspects and case studies on the influence of field data sets on calibration and verification. *Water Science and Technology*, 55(4), 1-17.
- Bertrand-Krajewski J.-L., Bardin J-P., Mourad M., Beranger Y. (2003). Accounting for sensor calibration, data validation, measurement and sampling uncertainties in monitoring urban drainage systems. *Water Science and Technology*, 47(2), 95-102.
- Bertrand-Krajewski J.-L., Scrivener O., Briat P. (1993). Sewer sediment production and transport modelling: A literature review. *Journal of Hydraulic Research*, 35(1), 435-460.
- Bertrand-Krajewski J.-L., Laplace D., Joannis C., Chebbo G. (2000). *Mesure en hydrologie urbaine et assainissement*. Paris (France) : Technique et Documentation, juin 2000, 794 p. ISBN 2 7430 0380 4.
- Bertrand-Krajewski J.-L. (2006). Les pertes avant ruissellement. Partie 3. Cours photocopié de l'INSA de Lyon.
- Beven K., Binley A. (1992). The future of distributed model: Model calibration and uncertainty prediction. *Hydrological Processes*, 6, 279-298.
- Beysens D., Ohayon C., Muselli M., Clus O. (2006). Chemical and biological characteristics of dew and rain water in urban coastal area (Bordeaux, France). *Atmospheric Environment*, 40, 3710-3723.
- Blackwell B.F., Schafer L.M, Helon D.A., Linnell M.A. (2008). Bird use of stormwater-management ponds: decreasing avian attractants on airports. *Landscape and Urban Planning*, 86, 162-170.
- Bozlaker A., Muezzinoglu A., Odabasi M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1093-1102.
- Bracmort K. S., Arabi M., Frankenberger J. R., Engel B. A., Arnold J. G. (2006). Modeling long-term water quality impact of structural BMPs. *Trans. ASAE*, 49(2), 367-384.
- Brett D., Birch G. (2010). *Comparison of heavy metal loads in stormwater runoff from major and minor roads using pollutant yield rating curves*. Environmental Pollution, 158, 2541-2545.
- Brezonik P.L., Stadelmann T.H. (2002). Analysis and predictive models of stormwater runoff volume, loads, and pollutants concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USA. *Water Research*, 36, 1743-1757.
- Brinkman W.L.F. (1985). Urban stormwater pollutants: Sources and Loadings. *GeoJournal*, 11(3), 277-283.
- Burton Jr. G.A., Pitt R. (2001). *Stormwater Effects Handbook: A Tool Box for Watershed Managers, Scientists and Engineers*. CRC/Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Byers H.R. (1965). *Element of Cloud Physics*. University of Chicago Press, 191 p.

- Caceci M. S. (1989). Estimating error limits in parametric curve fitting. *Analytical Chemistry*, 61, 2324-2327.
- Cerón R. M. B., Padilla H. G., Belmont R.D., Torres M. C. B., Garcia R. M., Baez A. P. (2002). Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in the Caribbean shore of the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment*, 36, 2367-2374.
- Charbeneau R. J., Barret M. E. (1998). Evaluation of methods for estimating stormwater pollutant loadings. *Water Environment Research*, 70(7), 1995-1302.
- Chatterjee S., Hadi A. S. (1986). Influential Observation, High Leverage Point, and Outliers in Linear Regression. *Statistical Science*, 1, 379-416.
- Chebbo G. (1992). *Solides des rejets pluviaux urbains*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 413 pages + annexes.
- Chebbo G., Gromaire M.-C. (2004). The experimental urban catchment 'Le Marais' in Paris: what lessons can be learned from it? *Journal of Hydrology*, 299, 312-323.
- Chen H. W., Chang N-B. (1998). Water pollution control in the river basin by fuzzy genetic algorithm-based multiobjective programming modeling. *Water Science and technology*, 37(8), 55-63.
- Chen J., Adams B. J. (2007). Development of analytical models for estimation of urban stormwater runoff. *Journal of Hydrology*, 336, 458-469.
- Chen J., Adams B.J. (2006). Analytical urban storm water quality models based on pollutant buildup and washoff processes. *Journal of Environmental Engineering*, 132(10), 1314-1330.
- Chocat B. (1997). *Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement*. Paris – France : TEC & DOC Lavoisier, 1997, 1024 p.
- Chocat B., Bertrand-Krajewski J.-L., Barraud S. (2007). Eaux pluviales urbaines et rejets urbains de temps de pluie. *Techniques de l'Ingénieur*, W 800.
- Chocat B., Thibault S., Seguin D. (1982). Hydrologie urbaine et assainissement. Tome 1. Cours photocopié de l'INSA de Lyon.
- Chu T. W., Shirmohammadi A. (2004). Evaluation of the SWAT model's hydrology component in the piedmont physiographic region of Maryland. *Trans. ASAE*, 47(4), 1057-1073.
- Chu Y., Salles C., Cernesson F., Perrin J. L., Tournoud M. G. (2008). Nutrient loads modelling during floods in intermittent rivers: an operational approach. *Environmental Modelling & Software*, 23, 768-781.
- Chua L. H.C., Lo E. Y.M., Shuy E.B., Tan S. B.K. (2009). Nutrients and suspended solids in dry weather and storm flows from a tropical catchment with various proportions of rural and urban land use. *Journal of Environmental Management*, 90, 3635-3642.
- Clemens F. (2001). *Hydrodynamic models in urban drainage: Application and calibration*. Ph. D. thesis, the Technical University of Delft, Netherlands, 279 p. + appendix.
- Coleman T. F., Li Y. (1996). An Interior, Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. *SIAM Journal on Optimization*, 6, 418-445.

- Confais J., Le Guen M. (2006). Premier pas en régression linéaire avec SAS. *Revue MODULAD*, 144 p.
- Cooper V. A., Nguyen V.T.V., Nicell J. A. (1997). Evaluation of global optimisation methods for conceptual rainfall-runoff model calibration. *Water Science and technology*, 36(5), 53-60.
- D’Almeida G. A., Koepke P., Shettle E. P. (1991). *Atmospheric aerosols: global climatology and radiatives characteristics*. A. Deepak publishing, 561p.
- Davis L. (1991). *Handbook of Genetic Algorithms*. New York: Van Nostrand Reinhold.
- De Marsily G., Combres P., Goblet P. (1992). Comments on “Ground-water models cannot be validated” by L. F. Konokow et J. D. Bredehoeft. *Advances in Water Resources*, 15, 367-369.
- Debordes M. (1974). *Réflexions sur les méthodes de calcul des réseaux urbains d’assainissement pluvial*. Thèse de doctorat USTL, Montpellier 224 p.
- Deletic A. B., Maksimovic C. T., Ivetic M. (1997). Modelling of storm washoff of suspended solids from impervious surfaces. *Journal of Hydraulic Research*, 35(1), 99-117.
- Dette H., Neugebauer H.-N. (1997). Bayesian D-optimal designs for exponential regression models. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 60, 331-349.
- Diacomazzi S., Cochet N. (2004). Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*, 56, 1021-1032.
- Donald W. (1985). *Petrology of igneous and metamorphic rocks* (2<sup>nd</sup> Edition). McGraw-Hill, ISBN 0-07-031658-9.
- Donigian A. S., Imhoff J. C., Bicknell B. R. (1983). Predicting water quality resulting from agricultural nonpoint-source pollution via simulation - HSPF. *Agricultural Management and Water Quality*, 200-249.
- Dotto C. B. S., Kleidorfer M., Deletic A., Fletcher T. D., McCarthy D. T., Rauch W. (2009). Stormwater quality models: performance and sensitivity analysis. *Proceedings of the 8th UDM – International Conference on Urban Drainage Modelling*, Tokyo, Japan, 7-12 September, 12 p.
- Drapper N.R., Smith H. (1998). *Applied regression analysis*. John Willey & Sons, 2d Edition, 1981, 709 p.
- Drapper N.R., Smith H. (1998). *Applied regression analysis*. John Willey & Sons, Third Edition, 1998, 736 p. ISBN 0-471-17082-2.
- Driver N. E., Tasker G. D. (1988). *Techniques for Estimation of Storm-Runoff Loads, Volumes, and Selected Constituent Concentrations in Urban Watersheds in the United States*. US Geological Survey, open file report 88-191, Denver CO.
- Driver N. E., Tasker G. D. (1990). *Techniques for Estimation of Storm-Runoff Loads, Volumes, and Selected Constituent Concentrations in Urban Watersheds in the United States*. US Geological Survey Water-Supply Paper 2363, 44 p.
- Duan N. (1983). Smearing estimate: a non parametric retransformation method. *Journal of American Statistical Association*, 78(383), 605-610.

- DuMouchel W. H., O'Brien F. L. (1989). Integrating a robust option into a multiple regression computing environment. *Computer Science and Statistics, Proceedings of the 21 st Symposium on the Interface*, 9-12 April, Alexandria, VA, American Statistical Association.
- Dutt U., Nelson P. F., Morrison A. L. Strezov V. (2009). Mercury wet deposition and coal-fired power station contributions: An Australian study. *Fuel Processing Technology*, 90, 1354-1359.
- EC (2000). *Directive of the European Parliament and of the Council n° 2000/60/EC establishing a framework for community action in the field of water policy*. Luxembourg (Luxembourg): European Union, 23 October 2000.
- EC (2001). *Decision of the European Parliament and of the Council n° 2455/2001/EC establishing the list of priority substances in the field of water and modifying the Directive 2000/60/EC*. Luxembourg (Luxembourg): European Union, 20 November 2001.
- EC (2008). *Directive Du Parlement Europeen et du Conseil du 16 decembre 2008, etablissant des normes de qualite environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE*. JO-EU L348: 84-97.
- Eckley C. S., Branfireun B. (2008). Mercury mobilisation in urban stormwater runoff. *Science of Total Environment*, 403, 164-177.
- EEC (1976). *Directive 76/464/EEC on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community*. *Official Journal of the European Communities*, L 129, 18.5.76, 23-29.
- Efron B. (1978). Regression and ANOVA with zero-one data: measure of residual variation. *Journal of the American Statistical Association*, 73, 113-121.
- Efron B. (1979). Bootstrap methods: another look at the Jackknife. *Annals of Statistics*, 7, 1-26.
- Egodawatta P., Thomas E., Goonetilleke A. (2007). Mathematical interpretation of pollutant wash-off from urban road surfaces using simulating rainfall. *Water Research*, 41, 3025-3031.
- Egodawatta P., Thomas E., Goonetilleke A. (2009). Understanding the physical processes of pollutant build-up and wash-off on roof surfaces. *Science of the Total Environment*, 407, 1834-1841.
- Elliot A.H., Trowsdale S.A. (2007). A review of models for low impact urban stormwater drainage. *Environmental Modelling and Software*, 22, 394-405.
- Ellis J. B. (1986). Pollutional aspects of urban runoff. In H.C. Torno, J. Marsalek and M. Debordes (Eds), *Urban Runoff Pollution*. Berlin: (Germany) Springer-Verlag, 1986, 1-38.
- Ellis J.B., Harrop P.O., Revitt D.M. (1986). Hydrological controls of pollutant removal from highway surfaces. *Water Research*, 20(5), 589-595.
- EPA (1993). *Result of nationwide urban runoff program*. US Environmental Protection Agency final report, 4 volumes.

- EPA (1997). *Characterization of Human Health and Wildlife Risks from Mercury Exposure in the United States*. Report to Congress, Mercury Study Volume VII, 1997. Disponible sur : < <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume7.pdf>> (consulté le 04-01-2010).
- EPA (1999). The class V underground injection control. *Storm Water Drainage Wells*, vol. 3, report n° EPA/816-R-99-014c, US Environmental Protection Agency, 96 p.
- EPA (2009). *Potential Export of Mercury Compounds from United States for Conversion to Elementary Mercury*. Report to Congress, October 2009. Disponible sur: <<http://www.epa.gov/hg/pdfs/mercury-rpt-to-congress.pdf>> (consulté le 04-01-2010).
- EPA. (2002). *Guidance for quality assurance project plans for modeling*. EPA QA/G-5M. Report EPA/240/R-02/007. Washington, D.C.: U.S. EPA, office of Environmental Information.
- Flament P. (1985). *Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques: apport au milieu marin du littoral Nord-Pas de Calais*. Thèse de doctorat, Université de Lille, France, 189 p. + annexes.
- Floyd P.A, Winchester J.A. (1975). Geochemistry of basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 27, 77-97.
- Freni G., Mannina G., Viviani G. (2009). Urban runoff modelling uncertainty: Comparison among Bayesian and pseudo-Bayesian methods. *Environmental Modelling & Software*, 24, 1100-1111.
- Gabet S. (2004). *Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologiques*. Thèse de doctorat : Université de Limoges, France, juillet 2004, 186 p. + annexes.
- Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchock H.L., McLean R.A.N (1982). Trace metals in atmospheric depositions: a review and assessment. *Atmospheric Environment*, 16, 1677-1700.
- Garnier R. (2005). Toxicité du plomb et de ses dérivées. *EMC – Toxicologie Pathologie*, 2, 67-88.
- Gasperi J., Garnaud S., Rocher V., Moilleron R. (2008). Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of the Total Environment*, 407, 263-272.
- Gasperi J., Garnaud S., Rocher V., Moilleron R. (2009). Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). *Science of the Total Environment*, 407, 2900-2908.
- Gaume E., Villeneuve J., Desbordes M. (1998). Uncertainty assessment and analysis of the calibrated parameter values of an urban storm water quality model. *Journal of Hydrology*, 210, 38-50.
- Genç-Fuhrman H., Mikkelsen P.S., Ledin A. (2007). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research*, 41, 591-602.
- Göbel P., Dierkes C., Goldewey W. G. (2007). Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Contaminant Hydrology*, 91, 26-42.

- Goldberg D.E. (1989). *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. Reading, MA: Addison-Wesley.
- Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J., Zemba S. (1996). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay-I. metals. *Atmospheric Environment*, 31(9), 1349-1359.
- Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J., Zemba S. (1997). Atmospheric depositions of toxics onto Massachusetts bay – I. Metals. *Atmospheric Environment*, 31, 1349-1359.
- Gopakumar G., Takara K., James E.J. (2007). Hydrological data exploration and river flow forecasting of a humid tropical river basin using artificial neural networks. *Water Resources Management*, 21, 1915-1940.
- Göttle A. (1978). Atmospheric contaminants, fallout and their effects on storm water quality. *Progress in Water Technology*, 10(5/6), 455-467.
- Granato G.E.. (2006). Kendall-Theil Robust Line (KTR Line-version 1.0) – A Visual Basic program for calculating and graphing robust non-parametric estimates of linear-regression coefficients between two continuous variables. *Techniques and Methods of the U.S. Geological Survey*, book 4, chap. A7, 31 p.
- Greco M., Krajewski W.F. (2000). A large-sample investigation of statistical procedures for radar-based short-term quantification precipitation forecasting. *Journal of Hydrology*, 239, 69-84.
- Gromaire M.-C. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines*. Thèse de doctorat : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (France), 506 p. + annexes.
- Gromaire M.-C., Cabane P., Bertrand-Krajewski J.-L., Chebbo G. (2002). Operational use of urban drainage pollutant flux models – results from French survey. *Proceeding of the International Conference on Sewer Operation and Maintenance SOM 2002*, Bradford, UK, 26-28 November, 8 p.
- Guo Y., Feng X., Li Z., He T., Yan H., Meng B., Zhang J., Qiu G. (2008). Distribution and wet deposition fluxes of total and methyl mercury in Wujiang River Basin, Guizhou, China. *Atmospheric Environment*, 42, 7096-7103.
- Hall P. (1988). Theoretical comparison of bootstrap confidence interval (with discussion). *Annals of Statistics*, 16, 927-953.
- Han G., Liu C.-Q. (2006). Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Science of the Total Environment*, 364, 165-174.
- Hassan A. (2003). *A Validation Process for the Groundwater Flow and Transport Model of the Faultless Nuclear Test at Central Nevada Test Area*. US. Department of Energy report, Publication n° 45197, 54 p. + appendix.
- Hatt B. E., Fletcher Tim D., Deletic Ana. (2009). Hydrological and pollutant removal performance of stormwater biofiltration systems at the field scale. *Journal of Hydrology*, 365, 310-321.
- Helsel D.R., Hirsch R.M. (2002). Statistical methods in water resources – Hydrological analysis and interpretation. *Techniques of Water-Resources Investigations of the U.S. Geological Survey*, book 4, chap. A3, 510 p.

- Herngren L.F., Goonetilleke A., Ayoko G. A. (2005). Understanding heavy metal and suspended solids relationships in urban stormwater using simulated rainfall. *Journal of Environmental Management*, 76(2), 149-158.
- Herrmann R. (1981). Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons through a partly urbanized river basin. *Water, Air, & Soil Pollution*, 16(4), 445-467.
- Hirsch R.M., Alexander R.B., Smith R.A. (1991). Selection of methods for the detection and estimation of trends in water quality. *Water Resources Research*, 27(5), 803-813.
- Hirsch R.M., Slack J. R., Smith R.A. (1982). Techniques of trend analysis of monthly water quality. *Water Resources Research*, 18(1), 107-121.
- Holland J.H. (1975). *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. The University of Michigan Press, Ann, Arbor.
- Holland P. W., Welsch R. E. (1977). Robust Regression Using Iteratively Reweighted Least-Squares. *Communication in Statistics: Theory and Methods*, A6, 813-827.
- Houghton D.D. (1985). *Handbook of Applied Meteorology*. Wiley Press, New York, 1461 p.
- Huber P. J. (1981). *Robust Statistics*, New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Huber W.C., Dickinson R.E. (1988). *Storm Water Management Model Version 4, User's Manuel*, EPA-600/3-88-001a. Athens (GA): US EPA.
- Huston R., Chan Y.C., Gardner T., Shaw G., Chapman H. (2009). Characterisation of atmospheric deposition as a source of contaminants in urban rainwater tanks. *Water Research*, 43, 1630-1640.
- Hwang H. M., Foster G. D. (2006). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA. *Environmental Pollution*, 140, 416-426.
- INERIS (2003). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Plomb et ses dérivées, document n° ERIS-DRC-01-25590-ETSC-Api/SD-N°00df257*, France, 90 p. (<http://rsde.ineris.fr>).
- INERIS (2006). *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Nickel et ses dérivées, document n° ERIS-DRC-02-25590-02DF44*, France, 71 p. (<http://rsde.ineris.fr>).
- INERIS (2007). *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chlorfenvinphos*. France, 18 p. (<http://rsde.ineris.fr>).
- Jamieson P. D., Porter J. R., Wilson D. R. (1991). Test of the computer simulation model ARC-WHEAT1 on wheat crops grown in New Zealand. *Field Crops Research*, 27, 337-350.
- JCGM 200 (VIM: 2008). *International Vocabulary of Metrology – Basics and General Concepts and Associated Terms*, VIM, 3<sup>rd</sup> Edition, 2008.
- Jewell T.K., Adrian D.D. (1981). Development of improved stormwater quality models. *Journal of the Environmental Engineering Division, Proceedings of the ASCE 107 (EES)*, 957-974.
- Kachroo P.K. (1992). River flow forecasting - Part 5: Application of a conceptual model. *Journal of Hydrology*, 133, 144-178.

- Kafi-Benyahia M., Gasperi J., Moilleron R., Gromaire M.-C., Chebbo G. (2008). Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris. *Water Research*, 42, 539-549.
- Kanso A., Chebbo G., Tassin B. (2005). Stormwater quality modelling in combined sewers: calibration and uncertainties analysis. *Water Science and Technology*, 52(3), 63-71.
- Kanso A., Chebbo G., Tassin B. (2006). Application of MCMC-GSA model calibration method to urban runoff quality modelling. *Reliability Engineering and System Safety*, 91, 1398-1405.
- Kawaguchi K., Morimoto H. (2007). Long-run average welfare in a pollution accumulation model. *Journal of Economic Dynamics & Control*, 31, 703-720.
- Kayhanian M., Suverkropp C., Ruby A., Tsay K. (2007). Characterization and prediction of highway runoff constituent event mean concentration. *Environmental Management*, 85, 279-295.
- Kim L. –H., Kayhanian M., Stenstrom M. K. (2004). Event means concentration and loading of litter from highways during storm. *Science of Total Environment*, 330, 111-113.
- Koçak M., Kubilay N., Herut B., Nimmo M. (2005). Dry atmospheric fluxes of trace metals (Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu). *Atmospheric Environment*, 39, 7330-7341.
- Koch R.W., Smillie G.M. (1986). Bias in hydrological prediction using log-transformed regression models. *Water Resources Bulletin*, 22(5), 717-723.
- Konokow L. F. (1978). Calibration of groundwater models. *In Verification of Mathematical and Physical models in Hydraulic Engineering*, American Society of Civil engineering. New York (USA), 87-93.
- Kuczera G. Parent E. (1998). Monte Carlo assessment of parameter inference in catchments models: the Metropolis algorithm. *Journal of Hydrology*, 211, 69-85.
- Lamprea K., Ruban V. (2008). Micro pollutants in atmospheric deposition, roof runoff and storm water runoff of a suburban Catchment in Nantes, France. *11th International Conference on Urban Drainage*, Edinburgh, Scotland, 2008, 8 p.
- Lang Q., Zhang Q., Jaffé R. (2002). Organic aerosols in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition. *Chemosphere*, 47, 427-441.
- Lantzy R.J., Mackenzie F.T. (1979). Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochemica and Cosmochemica*, 43, 511-525.
- Lau S-L., Stenstrom M. K. (2009). Metals and PAHs adsorbed to street particulates. *Water Research*, 39, 4083-4092.
- Lauwerys R., Haufroid V., Hoet P., Lison D. (2007). *Toxicologie Industrielle et Intoxications Professionnelles*. 5<sup>e</sup> Edition. Issy-les-Moulineaux Cedex. Elsevier Masson SAS. Chapitre I. principales substances inorganiques et organo-métalliques. 127-513.
- Lawson N., Mason R. P. (2001). Concentration of mercury, methylmercury, cadmium, leads, arsenic and selenium in the rain and stream water of two contrasting watersheds in western Maryland. *Water Research*, 35(17), 4039-4052.
- Le Goas H., Millair M., Barillon B., Martin S., Dauthuille P. (2010). Outil de calcul de l'Eau Grise dans le concept de l'Empreinte Eau : aide à la mise en œuvre de la DCE pour un

- système d'assainissement. *Acte de la 7<sup>ème</sup> Conférence Internationale sur les Techniques et Stratégies Durables pour la Gestion des Eaux Urbaines par Temps de Pluie – Novatech 2010*, Lyon, France, 27 Juin - 1 Juillet, 8 p.
- Lee B.-K., Lee C.-B. (2004). Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric depositions of PAHs onto Ulsan Bay. *Atmospheric Environment*, 38, 863-871.
- Legates D. R., McCabe G.J (1999). Evaluating the use of “goodness-of-fit” measures in hydrologic and hydroclimatic model validation. *Water Resources Research* 35, 1, 233-241.
- Lekouch I., Mileta M., Muselli M., Milimouk-Melnytchouk I., Šojat V., Kabbachi B., Beysens D. (2010). Comparative chemical analysis of dew and rain water. *Atmospheric Research*, 95, 224-234.
- Levenberg K. (1944). A method for the solution of certain problems in Least-Squares. *Quarterly Applied Math*, 2, 164-168.
- Lexuan K., Denis D., Maubourguet M.M., Chorda J. (2006). Sensitivity analysis for Manning coefficient on the Gardons d’Anduze basin, France. *Vietnam – Japan Estuary Workshop 2006*, 22-24 August, Hanoi, Vietnam, 66-71.
- Lide D. R. (1997). *Handbook of Chemistry and Physics*. New York (USA), CRC Press.
- Lindblom E., Ahlman S., Mikkelsen P. S. (2007). How uncertainty is model-based prediction of copper loads in stormwater runoff? *Water Science and Technology*, 56(11), 65-72.
- Marquardt D. (1963). An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM Journal Applied Math*, 11, 431-441.
- Marsalek J. (1974). Simulation of quality of urban drainage effluents. *Proceeding of the Specialty Conference Environmental Impact of Irrigation and Drainage*, Ottawa, Canada, July 21-23, 16 p.
- Martin-Ruel S., Choubert J.M., Esperanza M., Bruchet A., Coquery M. (2009a). Evaluation of the removal of organic priority and emerging substances in the activated sludge process through 7 on-site campaigns. *Micropol Ecohazard 2009*, 8-10 June 2009, St Francisco, USA.
- Massoudieh A., Abrishamchi A., Kayhanian M. (2008). Mathematical modeling of first flush in highway storm runoff using genetic algorithm. *Science of total Environmental*, 398, 107-121.
- Matamoros V., Puigagut J., Garcia J., Bayona J. M. (2007). Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: A preliminary screening. *Chemosphere*, 69, 1374-1380.
- May D.B., Sivakumar M. (2009). Prediction of urban stormwater quality using artificial neural networks. *Environmental Modelling & Software*, 24, 296-302.
- McCarthy D.T., Deletic A., Michell V.G., Fletcher T.D., Diaper C. (2008). Uncertainties in stormwater *E. coli* levels. *Water Research*, 42, 1812-1824.
- McIntyre N., Al-Qurashi A. (2009). Performance of ten rainfall - runoff models applied to an arid catchment in Oman. *Environmental Modelling & Software*, 24, 726-738.

- MDDEP (2007). *Calcul et interprétation des objectifs environnementaux de rejet pour les contaminants du milieu aquatique*, 2<sup>e</sup> édition, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN-978-2-550-49172-9 (PDF), 56 p. et 4 annexes.
- Memon F.A., Butler D. (2002). Identification and modelling of dry weather processes in gully pots. *Water Research*, 36, 1351-1359.
- Menzie C. A., Hoepfner S. S., Cura J. J., Freshman J. S., Lafrey E. N. (2002). Urban and suburban storm water runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to Massachusetts estuarine and coastal environments. *Estuarine Research Federation*, 25(2), 165-176.
- Métadier M., Bertrand-Krajewski J.-L. (2010). Assessing dry weather flow contribution in TSS and COD storm events loads in combined sewer systems. *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Sustainable Techniques and Strategies in Urban Water Management – Novatech 2010*, Lyon, France, 27 June - 1 July, 11 p.
- Mignon C., Journel B., Nicolas E. (1996). Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea. *Atmospheric Environment*, 31(6), 889-896.
- Mikkelsen P.S., Holten Lützhøft H-C., Eriksson E., Ledin A., Donner E., Scholes L., Revitt M., Lecloux A., Wickman T., Atanasova N., Kompore B., Banovec P. (2008). Source Control Options for Reducing Emission of Priority Pollutants from Urban Areas. *Proceeding of the 11th International Conference on Urban Drainage*, 31 August – 5 September 2008, Edinburgh, Scotland, 8 p.
- Miquel G. (2003). *Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*. Assemblée Nationale, Sénat (France), Rapport 215, tome 2 (2002-2003).
- MMSD (2003). *Stormwater Monitoring Program*; Milwaukee Metropolitan Sewerage District: Milwaukee, Wisconsin.
- More J. J. (1977). The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and theory, in Numerical Analysis. *Proceedings of the 1977 Dundee conference on numerical analysis*. Watson GA, 105-116.
- Moriasi D. N., Arnold J. G., Van Liew M. W., Bingner R. L., Harmel R. D., Veith T. L. (2007). Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 50(3), 885-900.
- Morselli L., Olivieri P., Brusori B., Passarini F. (2003). Soluble and insoluble fraction of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environmental pollution*, 124, 457-469.
- Motovilov Y. G., Gottschalk L., England K., Rodhe A. (1999). Validation of distributed hydrological model against spatial observation. *Agricultural and Forest Metrology*, 257-277.
- Mourad M. (2005). *Modélisations de la qualité des rejets urbains de temps de pluie : sensibilité aux données expérimentales et adéquations aux besoins opérationnels*. Thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, septembre 2005, 322 p. + annexes.

- Mourad M., Bertrand-Krajewski J.-L., Chebbo G. (2005). Calibration and verification of multiple regression models for stormwater quality prediction: data partitioning, effect of dataset size and characteristics. *Water Science and Technology*, 52(3), 45-52.
- Nash J.E, Sutcliffe J.V. (1970). River flow forecasting through conceptual models. Part I – a discussion of principles. *Journal of Hydrology*, 10(3), 282-290.
- NF ENV 13005 (1999). *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*. Paris (France) : AFNOR, 113 p.
- Nimmo M., Fones G. R. (1996). The potential pool of Co, Ni, Cu, Pb and Cd organic complexing ligands in coastal and urban rain waters. *Atmospheric Environment*, 31(5), 693-702.
- Nriagou J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49.
- Okonkwo J.O., Mothiba M. (2005). Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy trace metals in the rivers in Thohoyandou, South Africa. *Journal of Hydrology*, 308, 122-127.
- Osuch-Pajdzinska E., Zawilski, M. (1998). Model of storm sewer discharge. I: Description. *Journal of Environmental Engineering*, 124(7), 593-599.
- Overton D.E., Meadows M.E. (1976). *Stormwater Modeling*. Academic Press, New York.
- Pacyna G. M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, 18(1), 41-50.
- Pagotto C. (1999). *Etude sur l'émission et le transfert dans les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaines routier*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 252 pages.
- Piriou J.M., Pizzoni J.M., Thevenet R., Lucas E., Pechinot J.B. (2000). Mise en œuvre de l'autosurveillance sur le réseau d'assainissement de la ville de Dijon : l'expérience du gestionnaire. « *Autosurveillance et mesures en réseau d'assainissement* », *Colloque d'hydrotechnique, 165<sup>ème</sup> session du comité scientifique*, Lyon, 5 et 6 décembre 2000, 129-135.
- Pitt R., Clark S., Field R. (1999). Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. *Urban Water*, 1, 217-236.
- Prager J.C. (1995). *Environmental Contaminant Reference Data Book*. Vol. 1. New York: Van Nostrand Reinhold Company.
- Preis A., Ostfeld A. (2008). A coupled model tree-genetic algorithm scheme for flow and water quality predictions in watersheds. *Journal of Hydrology*, 349, 364-375.
- Quek U., Förster J. (1993). Trace metals in roof runoff. *Water, Air, and Soil Pollution*, 68, 373-389.
- Rauch W., Harremoës P. (1999). Genetic algorithms in real time control applied to minimize transient pollution from urban wastewater systems. *Water Research*, 33(5), 1265-1277.
- Rigby M., Toumi R. (2008). London air pollution climatology: Indirect evidence for urban boundary layer height and wind speed enhancement. *Atmospheric Environment*, 42, 4932-4947.

- Rosenkrantz R. T., Pollino C. A., Nuggeoda D., Baun A. (2008). Toxicity of water and sediment from stormwater retarding basins to *Hydra hexactinella*. *Environmental Pollution*, 156, 922-927.
- Rossi L. (1998). *Qualité des eaux de ruissellement pluviales*. Thèse de doctorat : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, février 1998, 302 p. + annexes.
- Rossi L., Ort C., Minkkinen P., Barry D.A., Chèvre N. (2010). Sampling-helper : A web-based toll to assess the reliability of sampling strategies in sewers and receiving waters. *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Sustainable Techniques and Strategies in Urban Water Management – Novatech 2010*, Lyon, France, 27 June - 1 July, 10 p.
- Rossman L.A. (2009). Storm Water Management Model Version 5.0. *User's Manual*, EPA/600/R-05/040. US EPA.
- Rouvalis A., Karadima C., Zioris I.V, Sakkas V.A, Albanis T., Iliopoulou-Georgudaki J. (2009). Determination of pesticides and toxic potency of rainwater samples in western Greece. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 828-833.
- Rudemo M. (1982). Empirical choice of histograms and Kernel density estimators. *Scandinavian Journal of Statistics*, 9, 65-78.
- Rule K.L., Comber S.D.W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C.K., Rautiu R. (2006). Sources of priority pollutants entering an urban wastewater catchment-trace organic chemicals. *Chemosphere*, 63, 581-591.
- Saleh A., Arnold J. G., Gassman P. W., Hauck L. M., Rosenthal W. D., Williams J. R., McFarland A. M. S. (2000). Application of SWAT for the upper North Bosque River Watershed. *Trans. ASAE*, 43(5), 1077-1087.
- Sansalone J. (1998). Physical characteristics of urban roadway solids transported during rain events. *Journal of Environmental Engineering*, 123(2), 134-143.
- Santhi C., Arnold J. G., Williams J. R., Dugas W. A., Srinivasan R., Hauck L. M. (2001). Validation of the SWAT model on a large river basin with point and nonpoint sources. *J. American Water Resources Assoc.*, 37(5), 1169-1188.
- Saporta G. (1990). *Probabilités, Analyses des données et Statistiques*. Edition Technip, 488 p.
- Sartor J.D., Boyd G.B., Agardy F.J. (1974). Water Pollution Aspects of Street Surface Contaminants. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 46(3), 458-467.
- Sauquet E., Leblois E. (2001). Discharge analysis and runoff mapping applied to the evaluation of model performance. *Physics and Chemistry of the Earth*, 26, 473-478.
- Schiff F.H.S., McMahon T.A. (1999). Modelling runoff and diffuse pollution loads in urban areas. *Water Science and Technology*, 39(12), 241-248.
- Schiff K. (1996). *Review of Existing Stormwater Monitoring Programs for Estimating Bight-wide Mass Emissions from Urban Runoff*. Westminster: Southern California Coastal Water Research Project, 1996, 19 p.
- Schueler T.R. (1987). *Controlling urban runoff: a practical manual for planning and designing urban BMPs*. Publ. No. 87703. Washington, DC, USA : Metropolitan Washington Council of Governments.

- Sevruk B., Chvíla B. (2005). Error sources of precipitation measurements using electronic weight systems. *Atmospheric Research*, 77, 39-47.
- Sheng Y. Ying G., Sansalone J. (2008). Differentiation of transport for particulate and dissolved water chemistry load indices in rainfall-runoff from urban water area watersheds. *Journal of Hydrology*, 361, 144-158.
- Show V.T. (1964). *Handbook of Applied Hydrology*. McGraw-Hill, New York, USA.
- Silveira L. (1997). Multivariate analysis in hydrology: the factor correspondence analysis method applied to annual rainfall data. *Hydrological Sciences Journal*, 42(2), 215-224.
- Skuf P.K., Theart H.F.J. (2005). Geochemical and tectono-magmatic evolution of the volcano-sedimentary rocks of Pechengan and other greenstone fragments within the Kola Greenstone Belt, Russia. *Precambrian Research*, 141, 1-48.
- Soler C. M. T., Sentelhas P. C., Hoogenboom G. (2007). Application of CSM-CERES-Maize model date evaluation and yield forecasting for maize grown off-season in subtropical environment. *European Journal of Agronomy*, 27, 165-177.
- Soonthornnonda P., Christensen E.R. (2008). A load Model Based on Antecedent Dry Periods for Pollutants in Stormwater. *Water Environment Research*, 80(2), 62-71.
- Stow C. A., Reckhow K. H., Qian S. S. (2006). A Bayesian approach to retransformation bias in transformed regression. *Ecology*, 87(6), 1472-1477.
- Street J. O., Carroll R. J., Ruppert D. (1988). A note on Computing Robust Regression Estimates via Iteratively Reweighted Least-Squares. *The American Statistician*, 42, 152-154.
- Tardy Y. (1986). *Le cycle de l'eau*. Edition Masson, Paris, 338 p.
- Thomson N.R., Mcbean E.A., Snodgrass W., Monstrenko B. (1997). Highway stormwater runoff quality: development of surrogate parameter relationships. *Water, Air, and Soil Pollution*, 94, 307-347.
- Tomassone R., Andrain S., Lesquoy-de-Turchein E., Millier C. (1992). *La régression Nouveaux regards sur une ancienne méthode statistique*, INRA-Masson, 2<sup>e</sup> édition, 188 p.
- Tomassone R., Dervin C., Masson J. P. (1993). *Biométrie, modélisation de phénomènes biologiques*, Masson édition.
- Tong F., Li Z.-N. (1996). Camera model for reciprocal-wedge transformation. *Image & Vision Computing*, 14, 339-351.
- Torres A. (2008). *Décantation des eaux pluviales dans un ouvrage réel de grande taille : éléments de réflexion pour le suivi et la modélisation*. Thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 254 p. + annexes.
- Tuccillo M. E. (2006). Size fractionation of metals in runoff from residential and highway storm sewers. *Science of Total Environment*, 355, 288-300.
- Tuncel S.G., Ungör S. (1995). Rain water chemistry in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*, 30(15), 2721-2727.

- Van Liew M.W., Veith T.L., Bosch D.D., Arnold J. G. (2007). Suitability of SWAT for the conservation effects assessment project: A comparison on USDA-ARS experimental watersheds. *Journal of Hydrologic Engineering*, 12(2), 173-189.
- Vasquez-Amabile G.G., Engel B.A. (2005). Use of SWAT to compute groundwater table depth and streamflow in the Muscatatuck River watershed. *Trans. ASAE*, 48(3), 991-1003.
- Vijayaraghavan K., Teo T. T., Balasubramanian R., Joshi U. M. (2009). Application of sargassum biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1019-1023.
- Waite D.T., Bailey P., Sproull J.F., Quiring D.V., Chau D.F., Bailey J., Cessna A.J. (2005). Atmospheric concentrations in dry and wet deposits of some herbicides currently used on the Canadian Prairies. *Chemosphere*, 58, 693-703.
- Waite D.T., Cessna A.J., Gurprasad N.P., Banner J (1999). A new sampler for collecting separate dry and wet atmospheric depositions of trace organic chemicals. *Atmospheric Environment*, 33, 1513-1523.
- Willems P. (2000). *Probabilistic immission modelling of receiving surface waters*. Ph.D. Thesis, Faculty of Engineering, Kath. Universiteit Leuven, Leuven, Belgium.
- World Meteorological Organization (1975). *Intercomparison of conceptual models used in operational hydrological forecasting*. Geneva (Switzerland): WMO, WMO Technical report n° 429.
- Xiang-Wei H., Ming-An S., Horton R. (2010). Estimating van Genuchten Model Parameters of Undisturbed Soils Using Integral Model. *Pedosphere*, 20 (1), 55-62.
- Yi S-M., Totten L. A., Thota S., Yan S., Offenbergh J.H., Eisenreich S.J., Graney J., Holsen T.M. (2006). Atmospheric dry deposition of trace elements measured around the urban and industrially impacted NY-NJ harbour. *Atmospheric Environment*, 40, 6626-6637.
- Zgheib S. (2009). *Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines et en lien avec l'usage du territoire*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Marne la vallée, France, 302 pages + annexes.
- Zhang H., Yamada K. (1996). Estimation for urban runoff quality modeling. *Water Science and Technology*, 34(3-4), 49-54.
- Zhong J.X., Li H.H. (1983). Correlation studies of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the Beijing area. *Environmental Chemistry*, 2(4), 22-27.
- Zoppou C. (1999). *Review of urban storm water models*. Technical report n° 52/99, CSIRO Land and Water, Australia, ISBN 0 643 06075 8, 64 p.
- Zoppou C. (2001). Review of urban storm water models. *Environmental Modelling and Software*, 16, 195-231.
- Zucker E. (1985). Hazard Evaluation Division – Standard Evaluation Procedure Acute Toxicity Test for Freshwater Fish. *US EPA Publication*, n° 540/9-85-006.
- Zug M., Phan L., Bellefleur D., Scrivener O. (1999). Pollution wash-off modelling on impervious surfaces: calibration, validation, transposition. *Water Science and Technology*, 39(2), 17-24.



## Annexes

<b>A.</b>	<b>ANNEXE A. COPIE DE L'ARTICLE DES JDHU, 2008 .....</b>	<b>259</b>
<b>B.</b>	<b>ANNEXE B. COMPOSITION MANUELLE DES ECHANTILLONS MOYENS EVENEMENTIELS DES RUTP .....</b>	<b>269</b>
<b>C.</b>	<b>ANNEXE C. EXEMPLE DE RESULTATS DE MODELISATION POUR DEUX METAUX NON PRIORITAIRES (ZINC ET RUBIDIUM) .....</b>	<b>271</b>
<b>C.1</b>	<b>Concentrations moyennes événementielles (CME) .....</b>	<b>271</b>
<b>C.2</b>	<b>Flux événementiels – event fluxes (EFs) .....</b>	<b>273</b>
C.2.1	<i>Rappel descriptif des modèles .....</i>	<i>273</i>
C.2.2	<i>Résultats .....</i>	<i>274</i>
<b>C.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>281</b>
<b>D.</b>	<b>ANNEXE D. EVALUATION DE LA CONCENTRATION CARACTERISTIQUE DE SITE (CMS) PAR SIMULATIONS DE MONTE CARLO .....</b>	<b>283</b>
<b>D.1</b>	<b>Description théorique .....</b>	<b>283</b>
<b>D.2</b>	<b>Exemple de résultat .....</b>	<b>284</b>
<b>E.</b>	<b>ANNEXE E. PUBLICATIONS LORS DE LA THESE .....</b>	<b>285</b>
<b>E.1</b>	<b>Publication dans une revue internationale .....</b>	<b>285</b>
<b>E.2</b>	<b>Actes de conférences internationales .....</b>	<b>285</b>
<b>E.3</b>	<b>Publications dans une revue nationale .....</b>	<b>285</b>
<b>E.4</b>	<b>Autres conférences nationales .....</b>	<b>286</b>
<b>E.5</b>	<b>Publications en préparation .....</b>	<b>286</b>



## A. ANNEXE A. COPIE DE L'ARTICLE DES JDHU, 2008

Prototype de collecte des retombées atmosphériques sèches et humides : description du dispositif, mode de fonctionnement et premiers résultats pour les métaux dissous

A. Dembélé<sup>1,2\*</sup>, C. Becouze<sup>1</sup>, J.-L. Bertrand-Krajewski<sup>1</sup>, B. Barillon<sup>2</sup>, M. Coquery<sup>3</sup>,  
C. Cren-Olivé<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Université de Lyon, INSA Lyon, LGCIE – Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale,  
34 avenue des arts, F-69621 Villeurbanne Cedex, France.

<sup>2</sup> CIRSEE – Suez Environnement, 38 rue du président Wilson, F-78230 Le Pecq,  
France.

<sup>3</sup> Cemagref de Lyon, 3bis quai Chauveau, CP 220, F-69336 Lyon Cedex 09, France

<sup>4</sup> SCA, CNRS, BP 22, 69390 Vernaison, France  
(E-mail\* : [abel.dembele@insa-lyon.fr](mailto:abel.dembele@insa-lyon.fr))

### Résumé

La directive cadre européenne de 2000 (DCE-2000) a classé 41 substances comme prioritaires pour lesquelles des normes de qualité (NQ) ont été fixées pour garantir un bon état écologique des masses d'eau d'ici 2015. Cette directive est à l'origine du projet ESPRIT dans lequel s'intègre cette étude. Les retombées atmosphériques contribuent à la masse totale des substances prioritaires présentes dans les rejets urbains de temps de pluie (RUTP). Cette contribution est actuellement très peu évaluée à cause principalement des difficultés d'échantillonnage. Sa connaissance permettrait de mieux comprendre et par conséquent de mieux modéliser les flux de ces substances. Pour cela, nous avons développé un prototype d'échantillonneur des retombées atmosphériques sèches et humides. Le dispositif comprend deux bacs de collecte ouverts en alternance : un récepteur des retombées atmosphériques humides ouvert pendant les événements pluvieux et un récepteur des retombées atmosphériques sèches ouvert en temps sec. La reconnaissance du type de temps est rendue possible grâce à l'analyse en temps réel, par un automate, des informations pluviométriques via un pluviographe à pesée installé sur site. L'article décrit le fonctionnement de l'échantillonneur et donne quelques premiers résultats sur les concentrations en métaux en phase dissoute.

### Mots clefs

Retombées atmosphériques sèches et humides; bac récepteur; intensité moyenne et indicative de la pluie; simulation; pluviographe; temps sec et de pluie ; substances prioritaires

## INTRODUCTION

Les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) sont constitués de l'ensemble des eaux rejetées i) par les installations d'épuration (mélange d'eaux usées et pluviales traitées), ii) par les déversoirs d'orage (mélange d'eaux usées et pluviales non traitées) et iii) par les exutoires pluviaux (eaux pluviales généralement non traitées), pendant un événement pluvieux et pendant la période de temps sec qui lui succède, au cours de laquelle le système d'assainissement n'a pas encore retrouvé un fonctionnement normal de temps sec. Les retombées atmosphériques, objet de cet article, sont une des sources des substances polluantes transportées par les RUTP. On distingue deux types de retombées atmosphériques : les retombées sèches (aérosols, poussières) et humides (eau de pluie).

Plusieurs études relatives à la qualité des eaux ont montré la part importante des retombées atmosphériques (par exemple Krom *et al.* 1999 ; Azimi, 2004 ; Rossini *et al.* 2005) dans la charge polluante des RUTP. La majorité de ces études porte sur les retombées humides. Quand aux retombées sèches, si elles sont largement étudiées pour une meilleure connaissance de la qualité de l'air, elles ne le sont presque pas dans le but de quantifier leurs contributions dans le bilan global des masses de substances polluantes des RUTP. De ce fait, les échantillonneurs classiques de poussières, tels que le CIP10 (Arelco ARC, 2004), utilisant des systèmes d'aspiration de l'air ne sont pas adaptés au besoin de l'hydrologue urbain qui souhaiterait connaître l'apport des retombées atmosphériques naturelles dans les RUTP.

Le travail présenté dans cet article est effectué dans le cadre du projet ESPRIT (Évaluation des substances prioritaires dans les rejets inhérents au temps de pluie) qui constitue une des actions du projet Rhodanos « Traitement des eaux » du pôle de compétitivité Axelera « Chimie et environnement ». L'objectif général d'ESPRIT est de quantifier et de modéliser les flux de substances prioritaires dans les RUTP (Becouze *et al.*, 2008). Cet article présente principalement la description du prototype d'échantillonneur des retombées atmosphériques que nous avons développé pour les besoins de notre étude. Il présente également quelques uns des premiers résultats de l'analyse des métaux en phase dissoute dans les retombées atmosphériques.

## DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE L'ECHANTILLONNEUR

L'échantillonneur permet la collecte des retombées atmosphériques sèches et humides au moyen de deux bacs séparés fonctionnant en alternance, dont l'ouverture et la fermeture sont automatisées et pilotées en fonction des informations pluviométriques fournies par un pluviographe installé sur site.

### Emplacement des dispositifs

Les prototypes ont été développés et installés sur les sites de Chassieu et Ecully, sur le territoire du Grand Lyon. Ces sites instrumentés font partie de l'Observatoire des Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU, [www.othu.org](http://www.othu.org)) dans l'agglomération lyonnaise équipés de station de mesure. Le site de Chassieu (185 ha, zone industrielle, réseau séparatif pluvial) se trouve à l'Est de Lyon et le site d'Ecully (245 ha, zone résidentielle, réseau unitaire) se situe dans l'Ouest lyonnais.

## Description

La **Figure A-1** schématise les composants de l'échantillonneur et la **Figure A-2** présente une photo du prototype installé à Chassieu. L'échantillonneur comprend deux bacs en

polyéthylène (800× 600× 220 mm) : le premier collecte les retombées atmosphériques sèches, l'autre les retombées humides. Nous les appellerons par la suite respectivement bac sec et bac humide. Leurs surfaces collectrices ont été recouvertes de téflon pour empêcher les éventuelles interactions (relargage, adsorption, ...) entre le polyéthylène et les substances (notamment organiques) contenues dans les retombées atmosphériques. Les bacs sont montés sur un support en aluminium fixé au sol et haut d'environ 1.5 m pour éviter de collecter des éclaboussures de la pluie arrivant au sol. Leur fermeture est assurée par des volets roulants électriques étanches, équipé chacun d'une alimentation électrique (6 Volts – 600 Ampères). Un inverseur a été intégré au circuit électrique du système pour empêcher l'ouverture simultanée des deux bacs. La collecte des échantillons est effectuée au moyen d'un tuyau en téflon muni d'un robinet. Enfin, un pluviographe à pesée (OTT Pluvio 200) complète le système et fournit les informations pluviométriques nécessaires à la commande automatisée de l'échantillonneur. La commande du système est assurée par un automate OTT LogoSens DataLoger relié à la centrale d'acquisition de données.

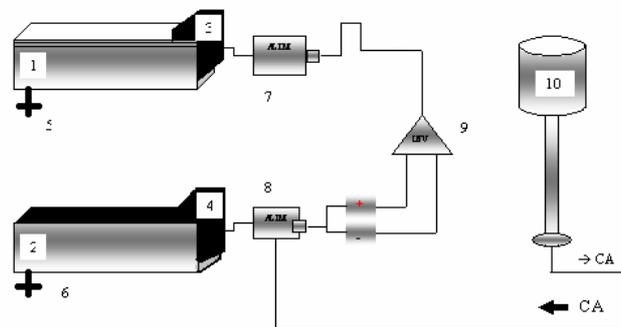


Figure A-1. Composants du prototype de collecte des retombées atmosphériques (CA = centrale d'acquisition; 1-2 = bacs sec et humide; 3-4 = volets roulants respectivement en position ouverte et fermée; 5-6 = dispositif de collecte des échantillons; 7-8 = alimentations électriques; 9 = inverseur électrique; 10 = pluviographe à pesée)

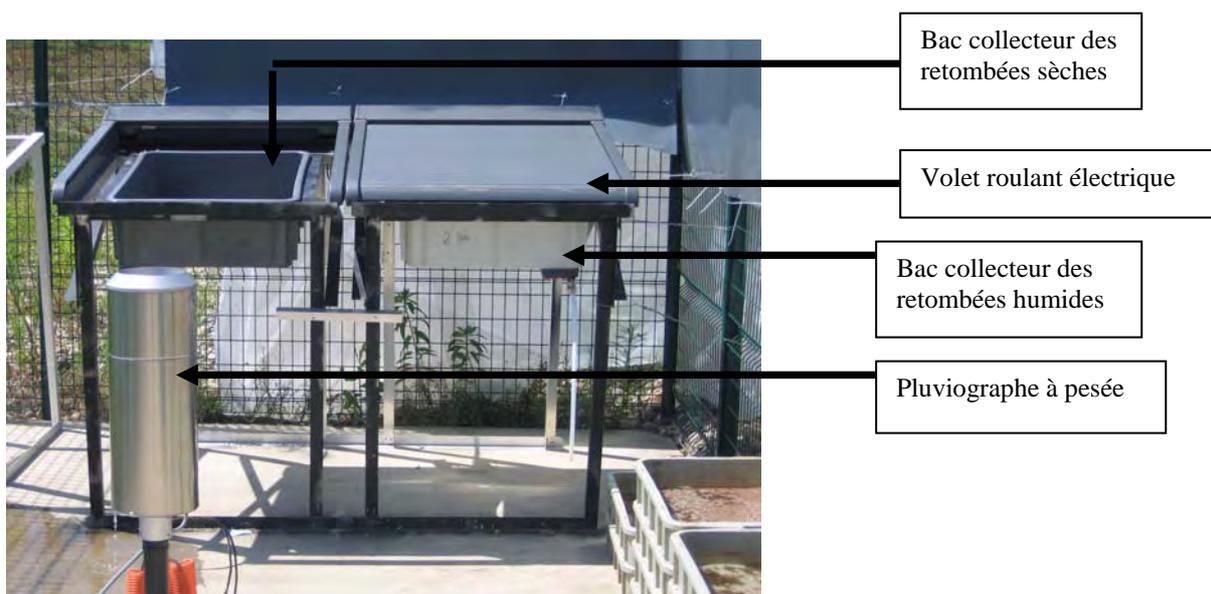


Figure A-2. Prototype d'échantillonneur des retombées atmosphériques en mode temps sec à Chassieu

## Fonctionnement

Les informations pluviométriques (intensités de pluie) enregistrées par le pluviographe sont envoyées à une centrale d'acquisition. Un automate analyse ensuite ces informations et vérifie si l'intensité de la pluie est supérieure à un seuil minimum fixé comme caractéristique du temps de pluie. Ce seuil a été fixé à 0.1 mm/h. Si ce seuil est atteint ou dépassé, l'automate envoie une commande de mise en mode actif du système qui correspond à l'ouverture du bac humide et à la fermeture du bac sec. Sinon, le système reste en mode inactif correspondant au bac sec ouvert et au bac humide fermé.

## Programmation du système

Par convention, on considère qu'on est en période pluvieuse à partir d'une intensité de pluie supérieure ou égale à 0.1 mm/h. Plusieurs étapes décrites ci-dessous ont été nécessaires à la programmation du système.

### *Conversion de la masse de pluie en intensité de pluie*

A partir des pluviographes installés sur les sites d'étude, on peut acquérir les informations pluviométriques de deux façons différentes: i) en continu sous forme de masse de pluie au pas constant d'une minute et ii) en discontinu sous forme d'intensité de pluie à la minute. Ce dernier mode est dit discontinu car seules sont enregistrées les intensités de pluie (en mm/min) supérieures à 0. Nous avons choisi le mode continu pour l'acquisition des données pluviométriques. L'équation 1 permet de convertir les masses de pluie en intensités de pluie :

$I_p = \frac{\Delta M}{\Delta t \times \rho \times S_p}$	(1)
--	-----

avec  $I_p$  = intensité de pluie (mm/min) ;  $\Delta M$  = différence de masse entre deux pas successifs (g) ;  $\Delta t$  = durée entre deux pas successifs (min) ;  $\rho$  = masse volumique de l'eau (10 g/mm<sup>3</sup>) et  $S_p$  = surface collectrice du pluviographe (2000 mm<sup>2</sup>).

### *Recherche d'un pas optimum de scrutation*

Il s'agit de trouver le pas de temps optimum auquel il faut calculer l'intensité de la pluie et la comparer à l'intensité minimum caractéristique du temps de pluie. Idéalement, ce pas de temps doit être le plus faible possible. En effet, plus il est élevé, plus le risque de manquer le début des pluies augmente. L'intensité minimum caractéristique du temps de pluie au pas de scrutation considéré se calcule par l'équation 2 :

$I_{ms} = \frac{P_s \times I_{\min}}{UT}$	(2)
---	-----

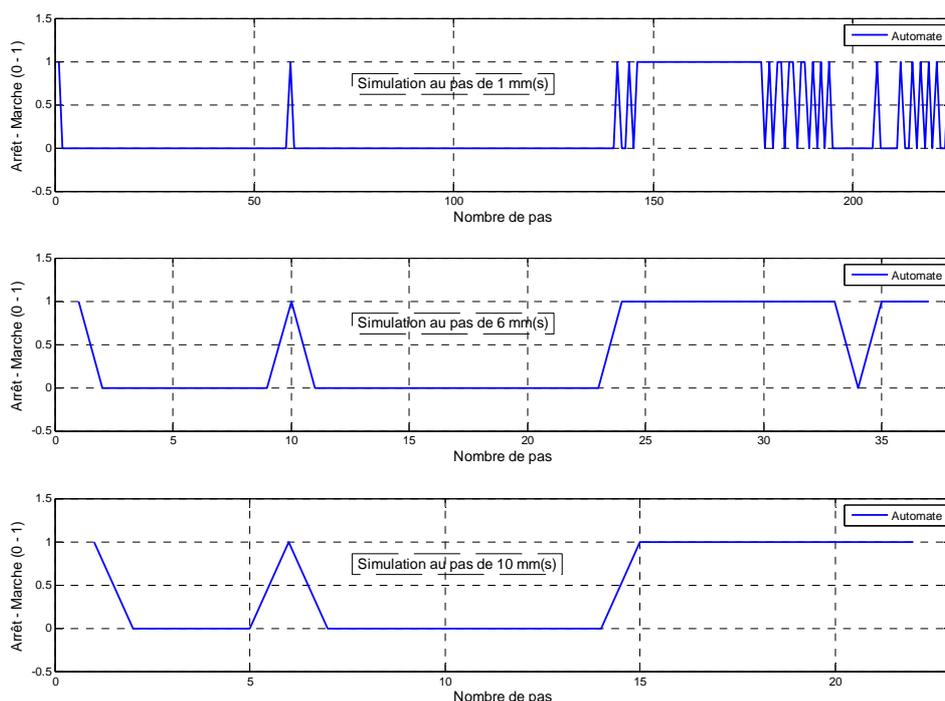


Figure A-3. Résultats des simulations du fonctionnement de l'échantillonneur pour la détermination d'un pas optimum de scrutation

avec  $I_{ms}$  = intensité minimum caractéristique de la pluie au pas de scrutation considéré (mm/min) ;  $I_{min}$  = intensité minimum caractéristique de pluie au pas de 1 min (mm/min) et  $UT$  = unité de temps utilisée (min).

Sur plusieurs pluies de caractéristiques différentes (durée, intensité moyenne, etc.), cette procédure de recherche du pas optimum de scrutation a été testée. La Figure 3 montre l'exemple d'une pluie analysée avec différents pas de scrutation. Les caractéristiques de cette pluie sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques de la pluie du 01/04/07 enregistrée sur le site de Chassieu (Dp = durée de la pluie; Imoy = intensité moyenne de la pluie; Imax = intensité max de la pluie;

Ht = hauteur cumulée de la pluie; DTS = durée de temps sec précédent la pluie)

Date de début	lieu	Dp (h)	Imoy (mm/h)	Imax (mm/h)	Ht (mm)	DTS (h)
01/04/07 09:09	Chassieu	03h44	1.50	20.4	5.6	6h58

La Figure 3 doit être lue de la façon suivante : 0 correspond à l'état inactif du système (bac sec ouvert) et 1 à son état actif (bas humide ouvert). On observe que plus le pas de scrutation est petit, plus fréquente est l'ouverture du bac humide. Cette ouverture fréquente risque d'entraîner l'usure mécanique prématurée des volets roulants. Or nous avons indiqué plus haut que le pas de scrutation devrait idéalement être petit. Il nous faut donc trouver un asservissement des bacs plus élaboré.

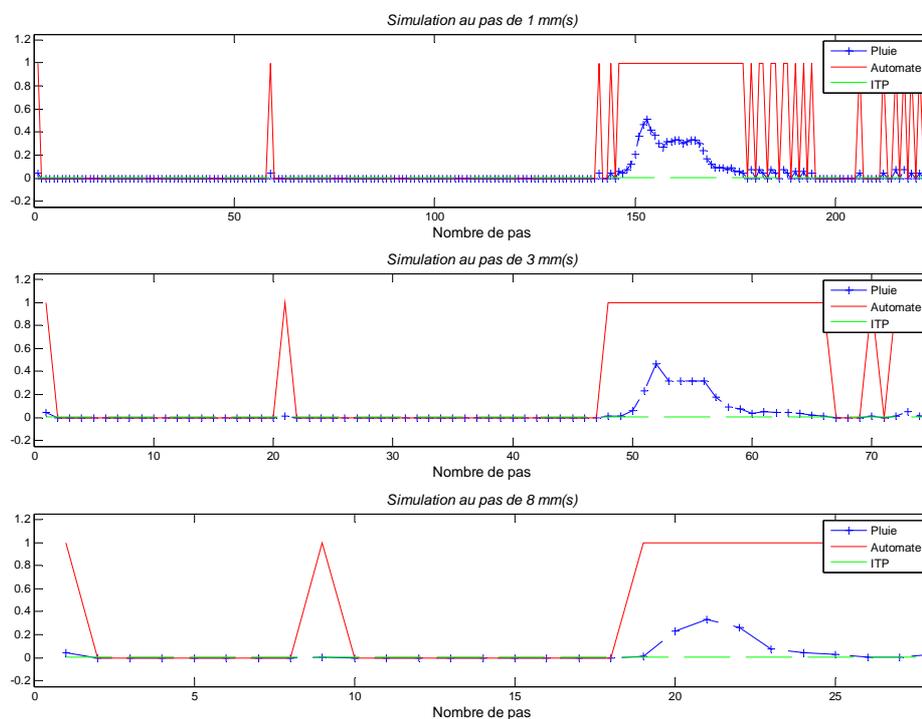
### Simulation de fonctionnement du dispositif

Pour résoudre la difficulté évoquée ci-dessus, la notion de pas primaire et secondaire de scrutation a été introduite dans le modèle de fonctionnement. Elle consiste à scruter les intensités de pluie avec un pas de scrutation petit (pas primaire) tant que l'on est période sèche (intensité  $< 0.1$  mm/h). Lorsqu'une pluie commence, le système passe à l'état actif et on augmente la durée du pas de scrutation (pas secondaire). La Figure A-4 montre le résultat de la simulation du fonctionnement de l'échantillonneur avec ce mode de scrutation, à nouveau pour la pluie du 01/04/07 décrite dans le Tableau 1.

Sur chaque graphique de la Figure A-4, on distingue 3 courbes: la courbe discontinue avec une croix montre l'évolution de l'intensité de pluie au cours du temps, la courbe pleine continue montre les états du système (actif ou inactif) et la courbe horizontale discontinue correspond à l'intensité minimale de temps de pluie. L'augmentation du pas de scrutation après le début de la pluie diminue le nombre des ouvertures répétées des volets roulants au cours de l'événement pluvieux.

### Conclusion de la simulation du fonctionnement du système

Au vu des résultats de simulation, l'échantillonneur a été configuré avec un pas primaire de 1 minute et un pas secondaire 15 minutes. On estime qu'un pas secondaire de durée raisonnablement longue (de 10 à 30 min) ne devrait pas affecter la qualité des échantillons de retombées humides, même s'il ne pleut pas (le bac humide reste ouvert pendant toute la durée du pas secondaire).



**Figure A-4.** Simulation du fonctionnement de l'échantillonneur après introduction des pas de scrutation primaire (1 min) et secondaire (1, 3 et 8 min)

### Contrôle du volume d'eau de pluie dans le bac humide

Pour effectuer ce contrôle, on procède à la mesure volumétrique de la pluie tombée dans les bacs humide et sec à la fin de chaque événement pluvieux. Le volume collecté le cas échéant dans le bac sec correspond à la fraction de la pluie qui n'est pas tombée dans le bac humide car, sauf dysfonctionnement, les deux bacs ne peuvent pas être ouverts simultanément. Le Tableau 2 montre les volumes mesurés dans les deux bacs et les proportions de volume de pluie manquant dans le bac humide. Ces résultats sont ceux de l'événement pluvieux du 02/07/2007 enregistré sur les sites de Chassieu et Ecully. On peut en conclure qu'au minimum 95 % du volume total de la pluie tombent dans le bac humide au cours d'un événement pluvieux, ce qui est très satisfaisant. Le volume de pluie manquant dans le bac humide se calcule par la relation donnée par l'équation 3 :

$$V_m = \frac{V_s}{(V_h + V_s)} \times 100 \quad (3)$$

avec  $V_m$  = fraction du volume de pluie manquant dans le bac humide (%);  $V_s$  = volume de pluie collecté dans le bac sec (L) et  $V_h$  = volume de pluie collecté dans le bac humide (L).

**Tableau 2.** Résultats du contrôle de volume d'eau pluie collectée dans les bacs humides

Date pluie	Lieu	$V_h$ (L)	$V_s$ (L)	$V_m$
02/07/08	Chassieu	9.7	0.516	5
02/07/08	Ecully	17	0.860	0.4

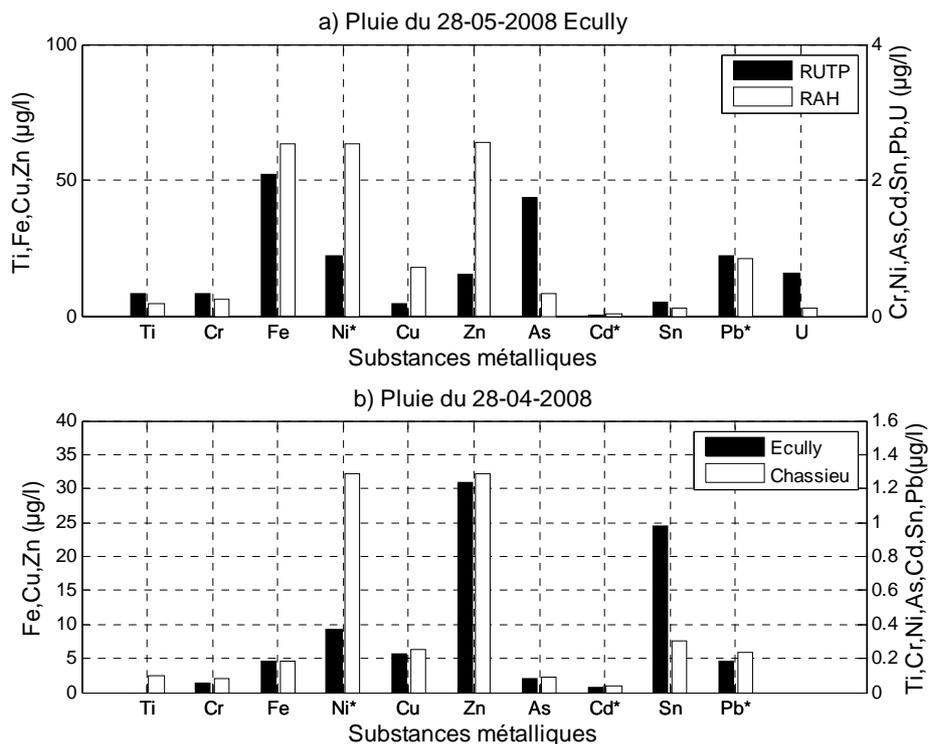
### COLLECTE DES ECHANTILLONS ET ENTRETIEN DE L'ECHANTILLONNEUR

Deux flaconnages sont utilisés pour la collecte des échantillons: i) l'échantillon destiné au dosage des substances organiques est collecté dans des flacons en verre ambré et ii) l'échantillon destiné au dosage des métaux est collecté dans des flacons en polyéthylène. La période d'échantillonnage des retombées humides est événementielle et celle des retombées sèches est en moyenne de trois semaines. Avant de collecter les échantillons de retombées sèches, on y ajoute un volume connu d'eau ultra pure MilliQ facilitant la collecte.

L'entretien de l'échantillonneur consiste principalement à nettoyer les bacs après chaque collecte d'échantillons et à faire des blancs de prélèvement. Le nettoyage est effectué à l'aide d'une brosse, de savon et d'eau du robinet sous pression. Une fois nettoyés, les bacs sont rincés à l'eau MilliQ. Pour constituer un blanc des bacs, on utilise une eau de propriétés relativement proches de celle d'une eau de pluie. Dans notre cas, nous utilisons l'eau d'EVIAN qui a un pH proche de celui des eaux de pluie (4-5). On verse cette eau dans les bacs propres pendant 24 heures avant analyse. L'analyse de ces blancs n'a montré aucune contamination par le matériau des bacs.

### PREMIERS RESULTATS SUR LES METAUX EN PHASE DISSOUTE

Ce paragraphe présente quelques uns des premiers résultats obtenus sur les métaux en phase dissoute dans les retombées humides. Les analyses sont effectuées par ICP-MS sur les fractions dissoutes après filtration à 0.45  $\mu\text{m}$  sur filtre PVDF, selon les protocoles présentés en détail dans Becouze *et al.* (2008).



**Figure A-5.** Comparaisons des concentrations métalliques en phase dissoute dans les retombées atmosphériques humides avec les concentrations observées dans les RUTP à Ecully (en haut) et dans les retombées humides à Ecully et Chassieu (en bas)

La Figure A-5 montre les concentrations de quelques métaux analysés en phase dissoute. Elles apparaissent toutes supérieures aux limites de quantification respectives. Elles sont du même niveau, voire supérieures (pour Fe, Ni, Cu et Zn) à celles mesurées dans la fraction dissoute des RUTP (Figure A-5 en haut). Sauf pour le nickel et l'étain, les concentrations dans les retombées humides varient peu d'un site à l'autre pour un même événement pluvieux (Figure A-5 en bas).

## CONCLUSION

Le prototype d'échantillonneur permet la collecte automatique des retombées atmosphériques sèches et humides. L'automatisation de son fonctionnement est réalisée grâce à l'analyse en temps réel d'informations pluviométriques (intensité de pluie) fournies par un pluviographe à pesée installé sur site. Le recouvrement des surfaces collectrices des bacs en polyéthylène par du téflon permet d'assurer la non perturbation des échantillons récoltés. Le contrôle volumique a montré que pour un événement pluvieux 95 % au moins du volume d'une pluie sont collectés dans le bac humide.

Les premières analyses ont fournis des résultats intéressants sur les métaux en phase dissoute. Les campagnes d'échantillonnage se poursuivent : les nouvelles données obtenues permettront d'estimer les contributions des retombées atmosphériques sèches et humides aux flux polluants des RUTP et d'élaborer des modèles de calcul de ces flux.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'action de recherche ESPRIT du projet RHODANOS du pôle de compétitivité Axelera « Chimie Environnement ». Les partenaires sont : INSA-Lyon (coord.), Cemagref-Lyon, SCA-CNRS, Suez Environnement, SDEI et le Grand Lyon. Le projet est financé par la Région Rhône-Alpes, le Grand Lyon, le FCE - Fonds de Compétitivité des Entreprises, Suez Environnement et l'ANRT. Site internet : [www.esprit-rhodanos.fr](http://www.esprit-rhodanos.fr)

## REFERENCES

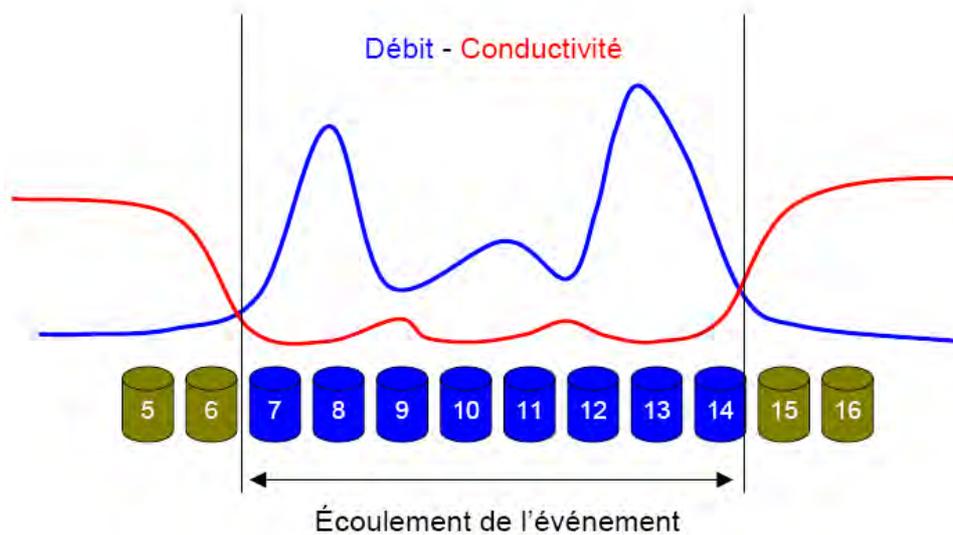
- Azimi S. (2004). Sources flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Île-de-France. Thèse de doctorat : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2004, 273 p. + annexes.
- Arelco ARC (2004). CIP10 - Capteur individuel de poussières. Fontenais-sous-Bois (France) : Société Arelco ARC, notice technique, décembre 2004, 34 p. (disponible sur : [http://www.sante-securite.com/CIP10\\_M\\_Fr.pdf](http://www.sante-securite.com/CIP10_M_Fr.pdf))
- Becouze C., Dembélé A., Bertrand-Krajewski J.-L., Coquery M., Cren C. (2008). Évaluation des flux de polluants prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie. *Actes des JDHU 2008 - Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine*, Nancy, France, 14-15 octobre 2008, 8 p.
- EC (2000). Directive of European Parliament of the Council n° 2000/60/EC establishing a framework for community action in the field of water policy. Luxembourg (Luxembourg): European Union, 23 October 2000.
- Krom M. D., Gang P., Mortimer R. (1999). Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: sources, fluxes, and possible impact. *Limnol. Oceanogr.*, 44(7), 1683-1692.
- Rossini P. (2005). Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy. *Science of the Total Environment*, 349, 190-200.



## B. ANNEXE B. COMPOSITION MANUELLE DES ECHANTILLONS MOYENS EVENEMENTIELS DES RUTP

Cette annexe illustre la composition manuelle d'un échantillon moyen événementiel des RUTP. Il s'agit de l'échantillon dans lequel sont analysées les concentrations moyennes événementielles des polluants qu'il contient.

Supposons qu'on dispose d'un préleveur équipé de 24 flacons de 1 L pour échantillonner un événement pluvieux. Le mode de prélèvement programmé est celui à pas de temps et à volume constants, respectivement 3 min et 10 mL. 10 prélèvements sont effectués pour chaque flaçon. Le temps de remplissage d'un flaçon est donc de 30 min ( $10 \times 3$ ). A la fin de l'écoulement de l'événement, l'analyse des mesurages du débit et de la conductivité a montré que seuls les flacons numérotés de 7 à 14 ont été remplis pour un effluent correspondant au temps de pluie que l'on cherche à étudier. (Figure B-1). Les volumes écoulés durant le remplissage de ces flacons 7 à 14 sont donnés dans le Tableau B-1.



**Figure B-1.** Analyse des mesurages de débit et de conductivité pour identifier la période et les flacons correspondant aux critères d'un écoulement par temps de pluie.

**Tableau B-1.** Volumes écoulés  $V_i$  ( $m^3$ ) durant les remplissages des flacons correspondant à l'écoulement de l'événement et contribution volumiques  $Cv_i$  associées.

N° flaçon	7	8	9	10	11	12	13	14
$V_i$ ( $m^3$ )	250	300	110	210	190	280	400	360
$Cv_i$ (L)	0.625	0.750	0.275	0.525	0.475	0.70	1.000	0.900

La contribution volumique  $Cv_i$  d'un flaçon  $i$  à l'échantillon moyen événementiel est calculée par la relation suivante :

$$Cv_i = (Np \times Vp) \frac{V_i}{\max(V_i)}$$

avec  $Cv_i$  (L) la contribution volumique du flacon  $i$  à l'échantillon moyen événementiel,  $Np$  le nombre de prélèvements par flacon,  $Vp$  (L) le volume par prélèvement et  $V_i$  ( $m^3$ ) le volume écoulé pendant le remplissage du flacon  $i$ .

Pour cet événement pluvieux, le volume total de l'échantillon moyen événementiel constitué est de 5.25 L, soit environ 3 millièmes du volume total écoulé (2100  $m^3$ ).

### C. ANNEXE C. EXEMPLE DE RESULTATS DE MODELISATION POUR DEUX METAUX NON PRIORITAIRES (ZINC ET RUBIDIUM)

Les résultats de modélisation des flux de métaux présentés dans le texte principal concernent uniquement 3 métaux prioritaires (Cd, Ni et Pb). Or plusieurs autres métaux ont été mesurés. Cette annexe décrit les résultats de modélisation pour deux d'entre eux, Zn et Rb, pour les sites de Chassieu et Ecully. Ces résultats concernent les concentrations moyennes et les flux événementiels.

#### C.1 Concentrations moyennes événementielles (CME)

Les résultats présentés ici concernent les modèles de régression et le nouveau modèle empirique dont l'équation est donnée par (C-1). Les modèles et les méthodes de calage sont décrits dans le texte principal, au Chapitre 16 et au paragraphe 17.3.2. Pour rappel, voici les expressions générales des modèles de régression étudiés : linéaire (C-2), log-linéaire (C-3) et inverses (C-4).

$$EMC = [b_1 \ln(X)(X \leq \lambda)] + \left[ b_2 \times \left( \frac{1}{X} + 1 \right) (X > \lambda) \right] \quad (C-1)$$

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^p (b_i X_i) \quad (C-2)$$

$$Y = b_0 \prod_{i=1}^p X_i^{b_i} \quad (C-3)$$

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^p \left( \frac{b_i}{X_i} \right) \quad (C-4)$$

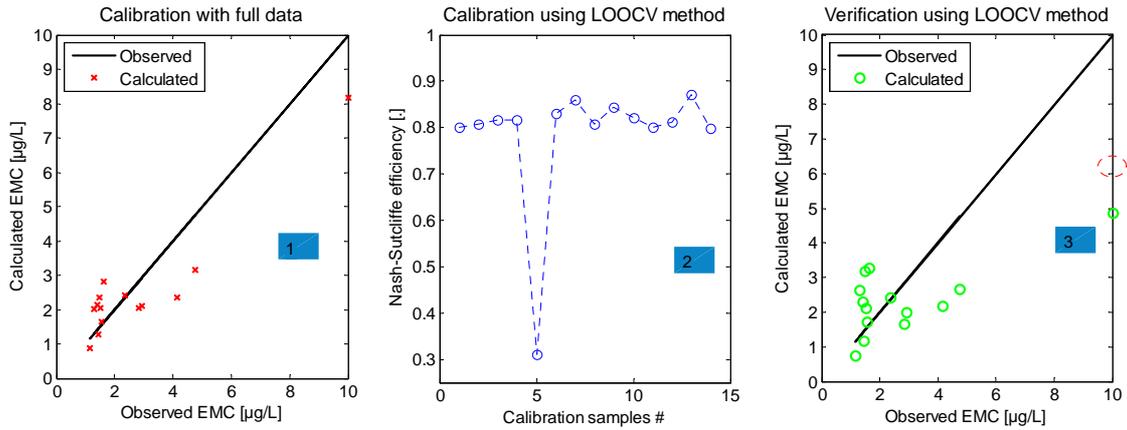
avec  $EMC$  la concentration moyenne événementielle en  $\mu\text{g/L}$ , pour le modèle empirique,  $X = TP \times ADWP$  avec  $TP$  en mm et  $ADWP$  en jours,  $\lambda$  la valeur seuil de  $X$  séparant les deux comportements des  $CME$ ,  $Y$  la variable à modéliser,  $b_0$  la constante pour les modèles de régression,  $b_i$  les paramètres du modèle,  $X_i$  les prédicteurs des modèles de régression et  $p$  le nombre de ces prédicteurs.

Sauf pour Rb dissous à Chassieu, aucun modèle de régression performant n'a été obtenu pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles de ces deux métaux.

Pour Rb dissous à Chassieu, le modèle de régression performant obtenu est donné par (C-5) et les résultats sont montrés Figure C-1. Les valeurs des quatre paramètres ( $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$ ) de ce modèle valent respectivement 0.099, 6.462, -3.055 et 2.473. D'autre part, la valeur de  $NS$  vaut 0.80 pour le calage avec l'ensemble des observations (graphique 1), 0.78 pour la moyenne des calages par LOOCV (*Leave-One-Out Cross Validation*) (graphique 2) et 0.37 pour la vérification par LOOCV.

$$Y = \prod (b_0, I_{mean}^{b_1}, TP^{b_2}, RD^{b_3}) \quad (C-5)$$

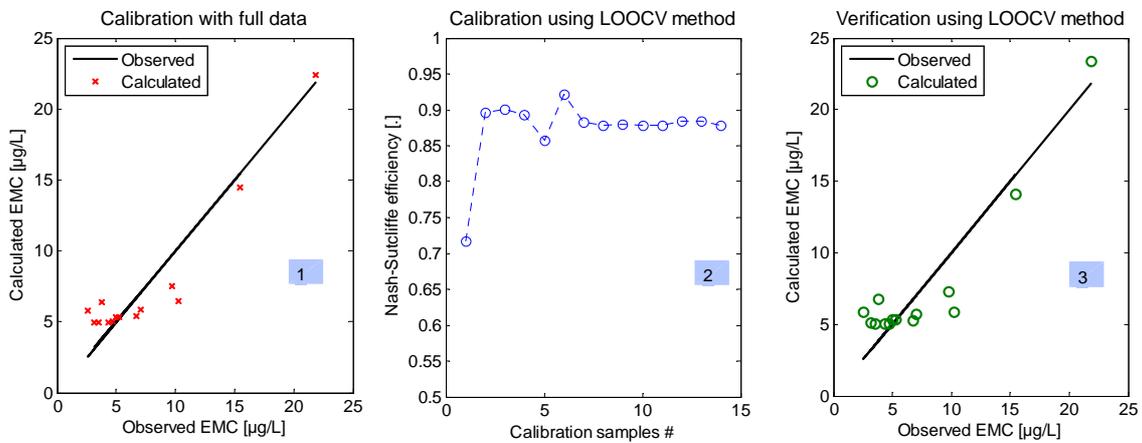
avec  $I_{mean}$  l'intensité moyenne de la pluie (mm/h),  $TP$  (mm) la hauteur totale précipitée,  $RD$  (h) la durée de la pluie et  $b_i$  ( $i = 0:3$ ) les paramètres de calage.



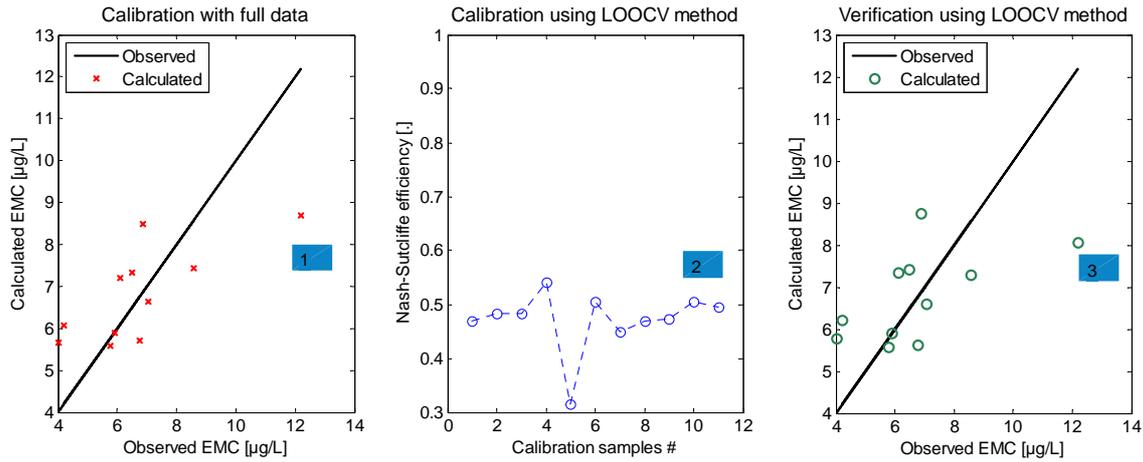
**Figure C-1.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (C-5) pour les CME en Rb dissous à Chassieu

Avec le modèle empirique, des performances satisfaisantes ont été obtenues pour les deux métaux pour les deux sites.

Les Figure C-2 et Figure C-3 montrent les résultats pour Rb total respectivement à Chassieu et Ecully.



**Figure C-2.** Résultats d'évaluation du nouveau modèle empirique pour les CME en Rb total à Chassieu



**Figure C-3.** Résultats d'évaluation du nouveau modèle empirique pour les CME en Rb total à Ecully

Les performances correspondantes sont données Tableau C-1. Elles sont plus élevées à Chassieu qu'à Ecully.

**Tableau C-1.** Performances du modèle empirique de concentrations moyennes événementielles en Rb total à Chassieu et Ecully.

	Values of Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification (LOOCV)
	Full data	Mean LOOCV	
Chassieu	0.88	0.87	0.85
Ecully	0.52	0.52	0.37

## C.2 Flux événementiels – *event fluxes (EFs)*

### C.2.1 Rappel descriptif des modèles

Les résultats présentés ici concernent les modèles de régression, les versions originale et modifiée du modèle conceptuel Chen et Adams (2006) et un nouveau modèle conceptuel (voir présentation des différents modèles dans le texte principale, aux paragraphes 18.2.2 et 18.2.3). Les équations (C-6), (C-7) et (C-8) indiquent respectivement le module d'accumulation de la version originale du modèle conceptuel de Chen et Adams, celui de sa version modifiée et le module de transfert des polluants commun aux deux versions.

$$M = \frac{b_0}{b_1} \times (1 - e^{-b_1 ADWP}) + M_0 e^{-b_1 ADWP} \quad (C-6)$$

$$M_{bis} = \ln(ADWP) + C_s \quad (C-7)$$

$$EMF = M(1 - e^{-b_2 TP}) \quad (C-8)$$

avec  $M$  la masse accumulée (kg/ha actif),  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  et  $C_s$  les paramètres de calage.

Les équations (C-9), (C-10) et (C-11) montrent pour le nouveau modèle conceptuel, les quatre modules d'accumulation, le flux total accumulé et le module de transfert.

$$\begin{cases} F_{DA} = \ln(ADWP) + C_1 \\ F_{CT} = C_2 - e^{-ADWP} \\ F_{AT} = C_3 - e^{-ADWP} \\ F_{RW} = \phi - e^{-\phi I_{mean}} \end{cases} \quad (C-9)$$

$$F_T = F_{DA} + F_{CT} + F_{RW} + F_{AT} \quad (C-10)$$

$$EMF = F_T (1 - e^{-C_4 TP}) \quad (C-11)$$

avec  $F_{DA}$  le flux issu des retombées atmosphériques sèches (kg/ha actif),  $F_{CT}$  le flux issu de la production du bassin versant (kg/ha actif),  $F_{RW}$  le flux dans les eaux météoriques (kg/ha actif),  $F_{AT}$  le flux issu du lissivage de l'atmosphère par les eaux météoriques (kg/ha actif),  $C_1$  une constante d'intégration,  $C_2$  le flux maximal d'un polluant produit par le bassin versant (kg/ha actif),  $C_3$  le flux maximal issu des particules en suspension dans l'atmosphère (kg/ha actif),  $\phi$  un paramètre qui traduit le flux maximal des polluants dans les eaux météoriques (kg/ha actif),  $I_{mean}$  intensité moyenne de la pluie (mm/h),  $F_T$  le flux total des polluants (kg/ha actif),  $ADWP$  la durée de temps sec (jours),  $TP$  la hauteur précipitée (mm) et  $C_4$  le paramètre du modèle de transfert.

### C.2.2 Résultats

Des modèles de régression performants ont été obtenus pour les flux événementiels des deux métaux pour les deux sites.

Les modèles de régression (C-12), (C-13), (C-14) et (C-15) sont des exemples de modèles performants, respectivement pour Zn et Rb totaux à Chassieu et pour Zn et Rb totaux à Ecully.

$$EF = b_0 \times TP^{b_1} \times RD^{b_2} \quad (C-12)$$

$$EF = b_0 \times TP^{b_1} \times ADWP^{b_2} \quad (C-13)$$

$$EF = b_0 \times I_{max}^{b_1} \times TP^{b_2} \times ADWP^{b_3} \quad (C-14)$$

$$EF = b_0 \times TP^{b_1} \times ADWP^{b_2} \quad (C-15)$$

Les modèles de régression pour Rb total sont identiques pour les deux sites.

Les performances des modèles sont données respectivement dans les Tableau C-2 à Tableau C-5. Les performances des modèles conceptuels sont en général assez satisfaisantes pour les flux de Zn et Rb totaux des deux sites.

**Tableau C-2.** Performances des modèles étudiés pour la prédiction des flux événementiels de Zn total à Chassieu

Models	Values of the Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification (LOOCV)
	Full data	Mean LOOCV	
Regression model	0.96	0.96	0.92
Chen and Adams model (original version)	0.92	0.93	0.47
Chen and Adams model (modified version)	0.91	0.91	0.87
New conceptual model	0.91	0.91	0.88

**Tableau C-3.** Performances des modèles évalués pour la prédiction des flux événementiels de Rb total à Chassieu

Models	Values of the Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification (LOOCV)
	Full data	Mean LOOCV	
Regression model	0.85	0.85	0.56
Chen and Adams model (original version)	0.96	0.96	0.90
Chen and Adams model (modified version)	0.82	0.81	0.77
New conceptual model	0.91	0.91	0.87

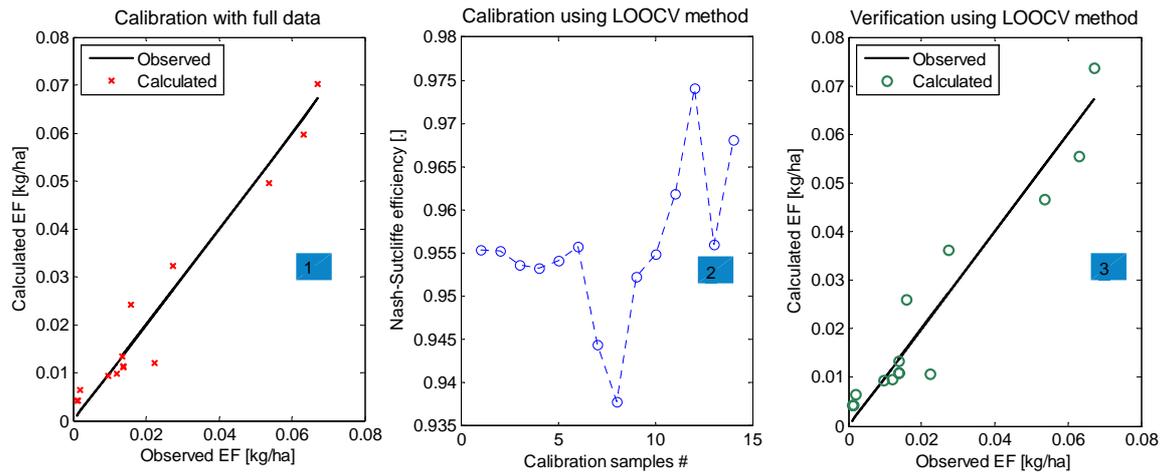
**Tableau C-4.** Performances des modèles étudiés pour la prédiction des flux événementiels de Zn total à Ecully

Models	Values of the Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification (LOOCV)
	Full data	Mean LOOCV	
Regression model	0.86	0.85	0.53
Chen and Adams model (original version)	0.59	0.62	0.29
Chen and Adams model (modified version)	0.50	0.54	-1.89
New conceptual model	0.59	0.63	-0.13

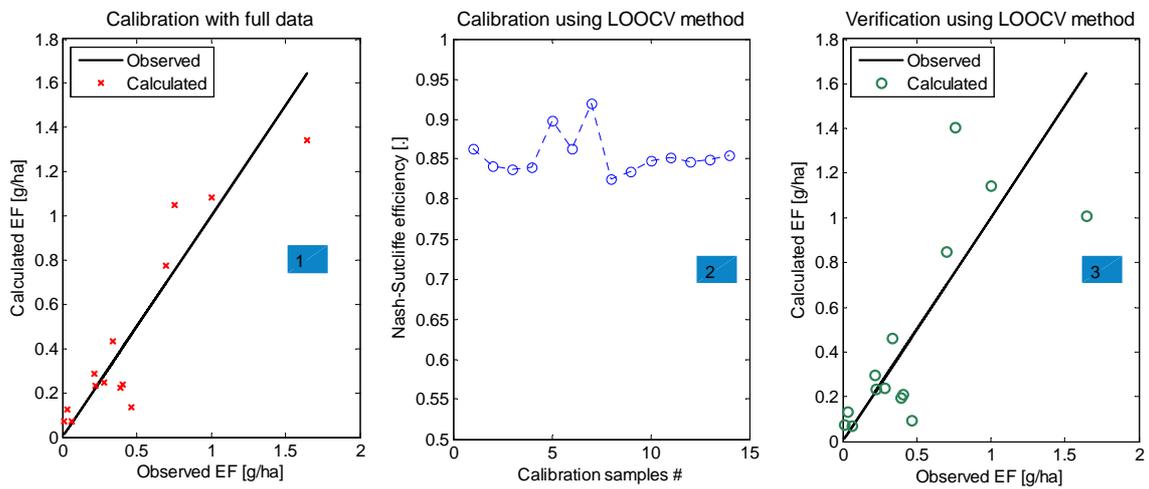
**Tableau C-5.** Performances des modèles étudiés pour la prédiction des flux événementiels de Rb total à Ecully

Models	Values of the Nash-Sutcliffe coefficient		
	Calibration		Verification (LOOCV)
	Full data	Mean LOOCV	
Regression model	0.84	0.84	0.60
Chen and Adams model (original version)	0.90	0.90	0.60
Chen and Adams model (modified version)	0.65	0.68	-1.06
New conceptual model	0.78	0.79	0.34

Les Figure C-4 à Figure C-9 montrent d'autres résultats obtenus pour Chassieu, les Figure C-10, à Figure C-15 pour Ecully.



**Figure C-4.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (C-12) pour les EFs de Zn total à Chassieu



**Figure C-5.** Résultats d'évaluation du modèle de régression (C-13) pour les EFS de Rb total à Chassieu

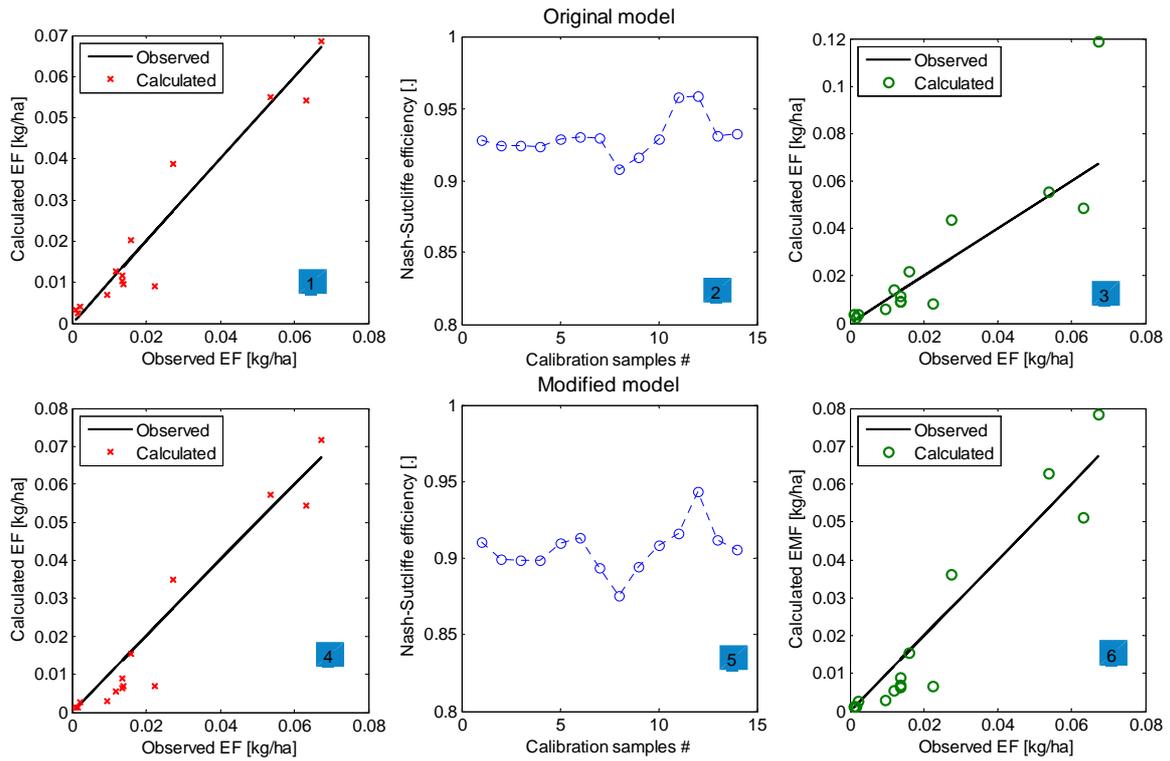


Figure C-6. Résultats d'évaluation du modèle conceptuel de Chen et Adams pour Zn total à Chassieu

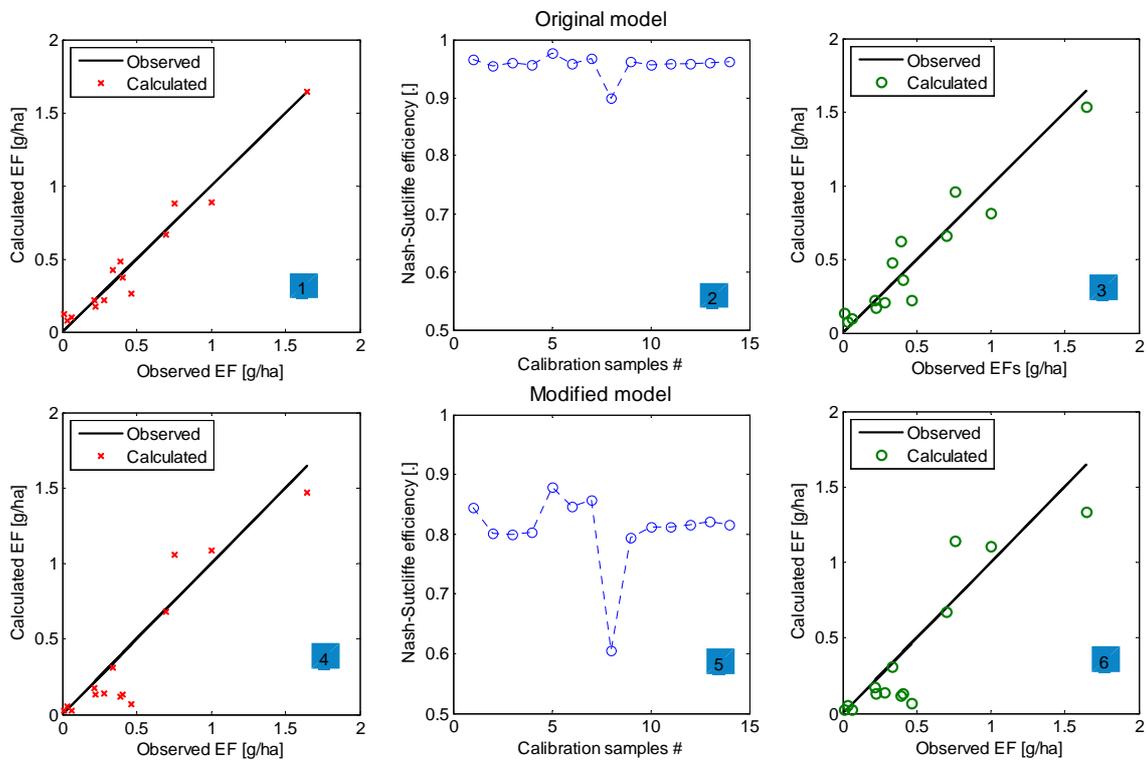


Figure C-7. Résultats d'évaluation du modèle conceptuel de Chen et Adams pour Rb total à Chassieu

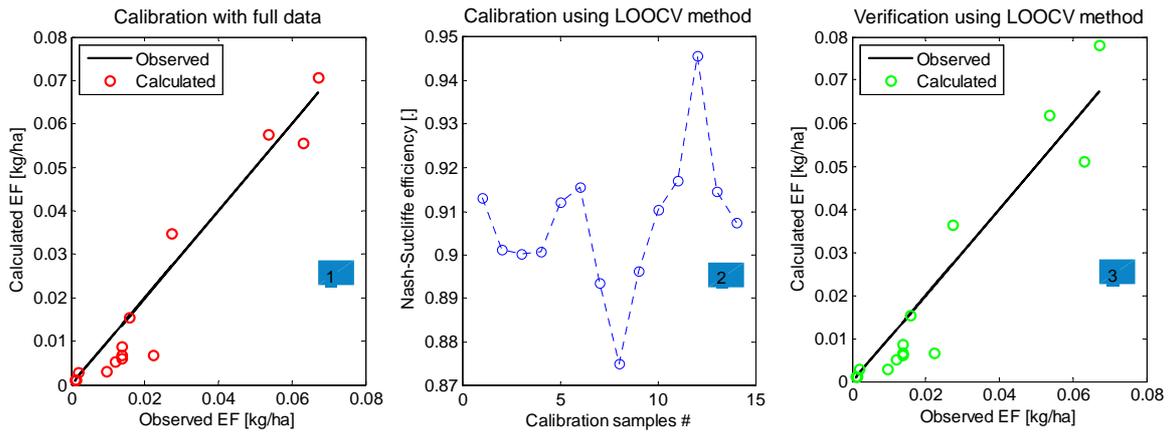


Figure C-8. Résultats d'évaluation du nouveau model conceptuel pour Zn total à Chassieu

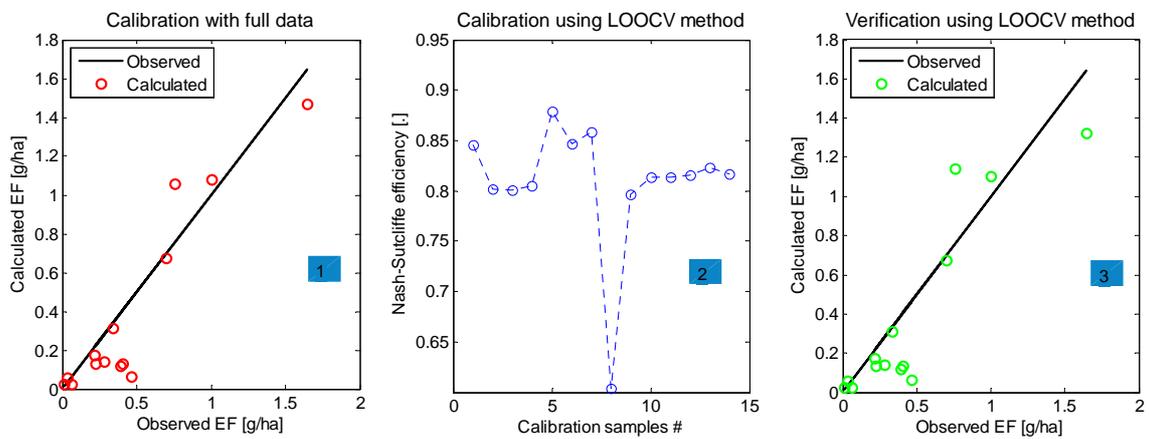


Figure C-9. Résultats d'évaluation du nouveau model conceptuel pour Rb total à Chassieu

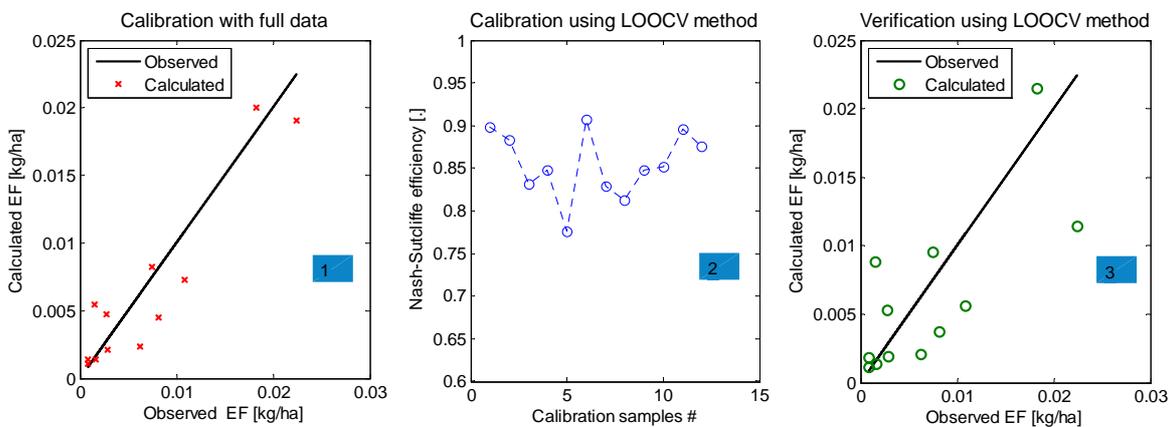


Figure C-10. Résultats d'évaluation du modèle de régression (C-14) pour les EFs de Zn total à Ecully

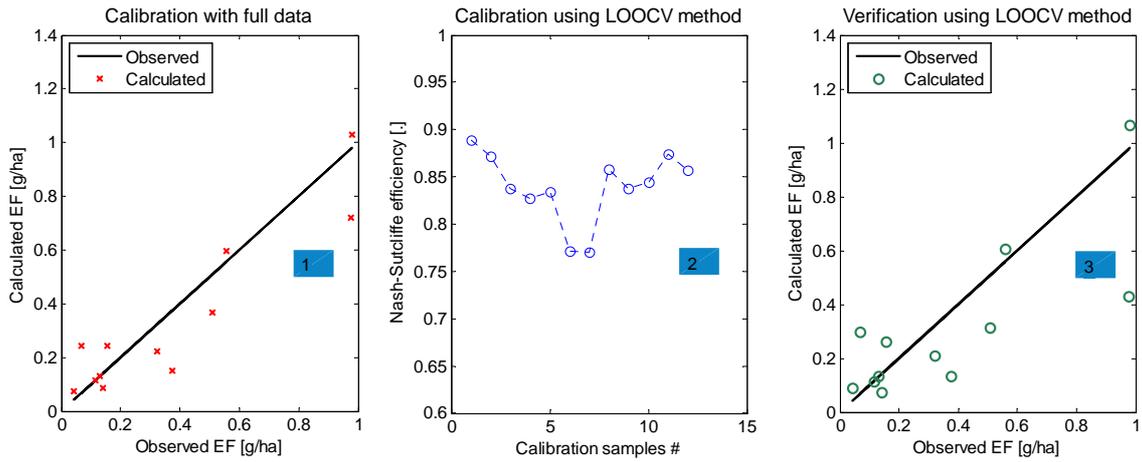


Figure C-11. Résultats d'évaluation du modèle de régression (C-15) pour les EFs de Rb total à Ecully

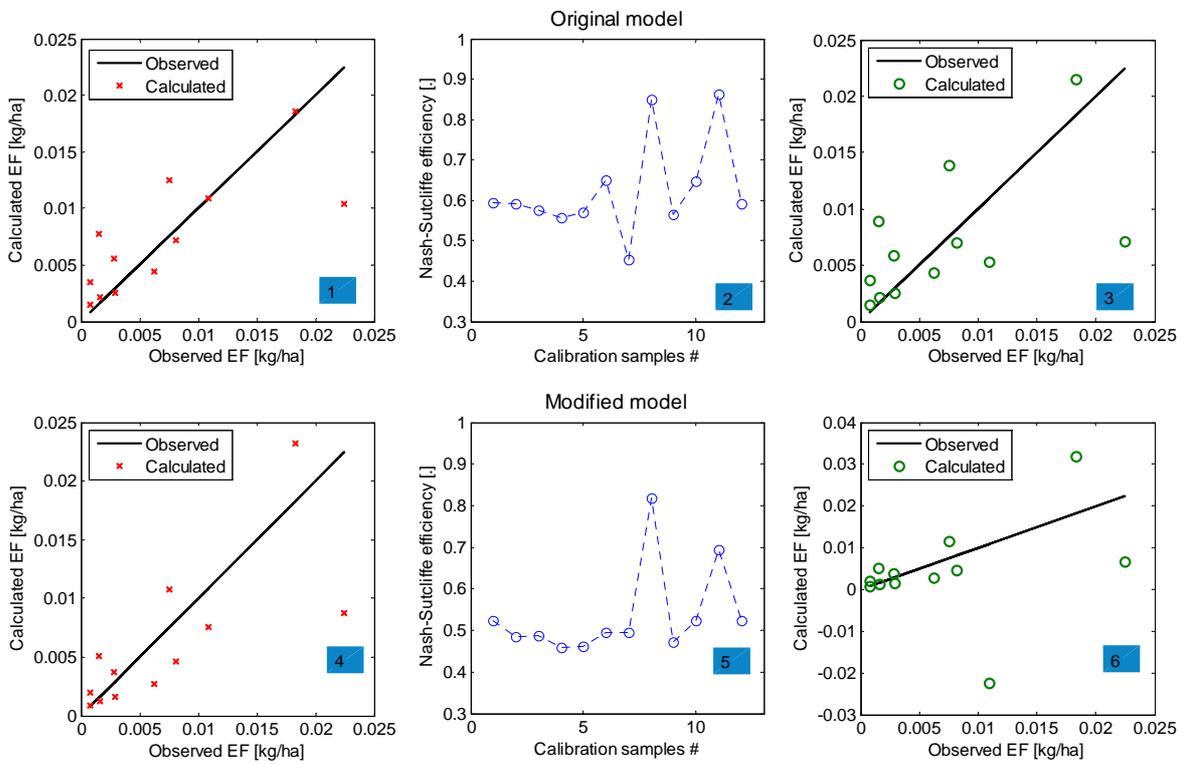
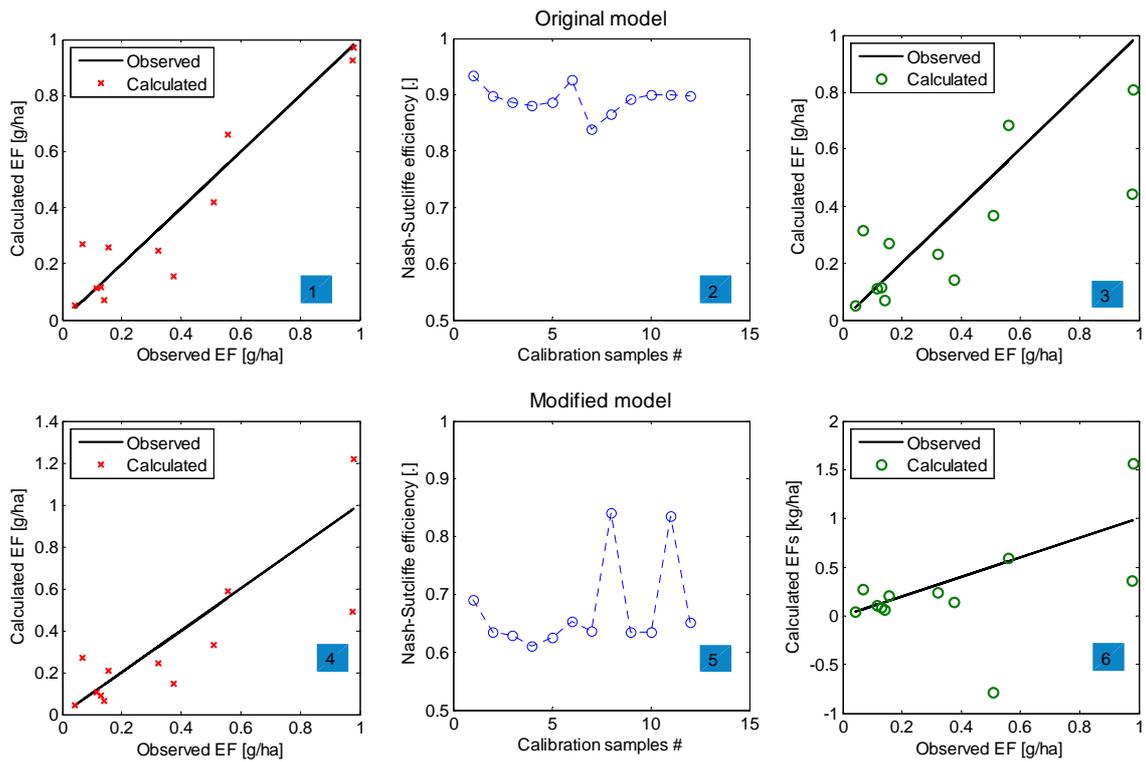
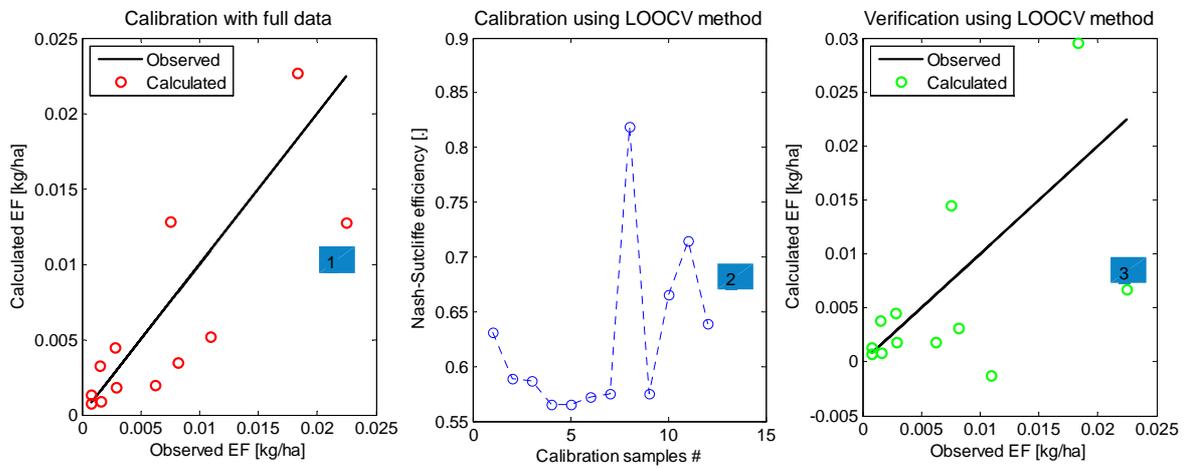


Figure C-12. Résultats d'évaluation du modèle conceptuel de Chen et Adams pour Zn total à Ecully



**Figure C-13.** Résultats d'évaluation du model conceptuel de Chen et Adams pour Rb total à Ecully



**Figure C-14.** Résultats d'évaluation du nouveau model conceptuel pour Zn total à Ecully

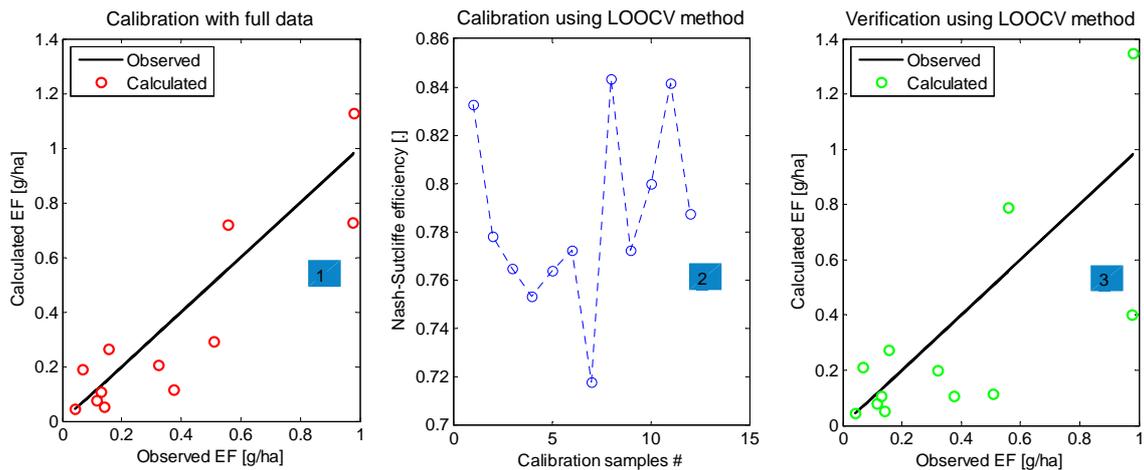


Figure C-15. Résultats d'évaluation du nouveau modèle conceptuel pour Rb total à Ecully

### C.3 Conclusion

Seul le nouveau modèle empirique a donné des performances assez satisfaisantes pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles en Zn et Rb dans les RUTP à Chassieu et Ecully.

En revanche, les modèles de régression, les versions originale et modifiée du modèle conceptuel de Chen et Adams ainsi que le nouveau modèle conceptuel ont tous donné des performances satisfaisantes pour la prédiction des flux événementiels de Zn et Rb dans les RUTP pour les deux sites.

Ces résultats confirment qu'il semble plus *facile* d'obtenir un modèle performant pour la prédiction des masses ou flux événementiels que pour celle des concentrations moyennes événementielles.



## D. ANNEXE D. EVALUATION DE LA CONCENTRATION CARACTERISTIQUE DE SITE (CMS) PAR SIMULATIONS DE MONTE CARLO

### D.1 Description théorique

Dans notre étude, aucun modèle performant, selon nos critères, n'a pu être obtenu pour la prédiction des concentrations moyennes événementielles (CME) de certains polluants.

Une solution alternative pour l'évaluation des CME de ces polluants pourrait consister à utiliser un modèle de concentration caractéristique de site (CMS). On a vu dans le texte principal qu'il existe différentes manières d'évaluer la CMS d'un polluant (voir texte principale au § 14.3.1). Ici, nous proposons la méthode de la moyenne des CME pondérées par les volumes événementiels écoulés. Nous évaluons ensuite la variance de la CMS par simulations de Monte Carlo (MC). L'arbre programmatique de la procédure appliquée est donné Figure D-1.

Pour la génération des échantillons nécessaires à l'application de la méthode de MC :

- chaque EMC a été considérée comme la moyenne d'une distribution normale d'écart type égal à 25 % de sa valeur et
- chaque volume événementiel a été considéré comme élément d'une distribution rectangulaire dont les bornes inférieure et supérieure valent respectivement la valeur mesurée moins 10 % et plus 10 %.

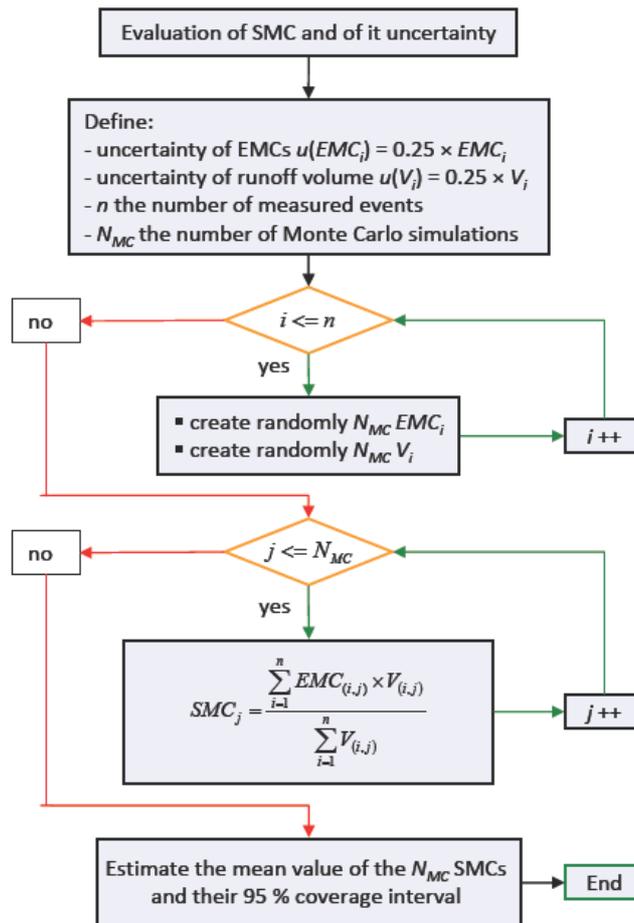


Figure D-1. Procédure d'évaluation de la CMS d'un polluant dans les RUTP [SMC = site mean concentration].

## D.2 Exemple de résultat

Les Figure D-2 et Figure D-3 montrent les résultats pour Cd total à Chassieu et Ecully. Pour chaque figure, le graphique à gauche représente la distribution des probabilités et le graphique à droite, l'histogramme des SMC.

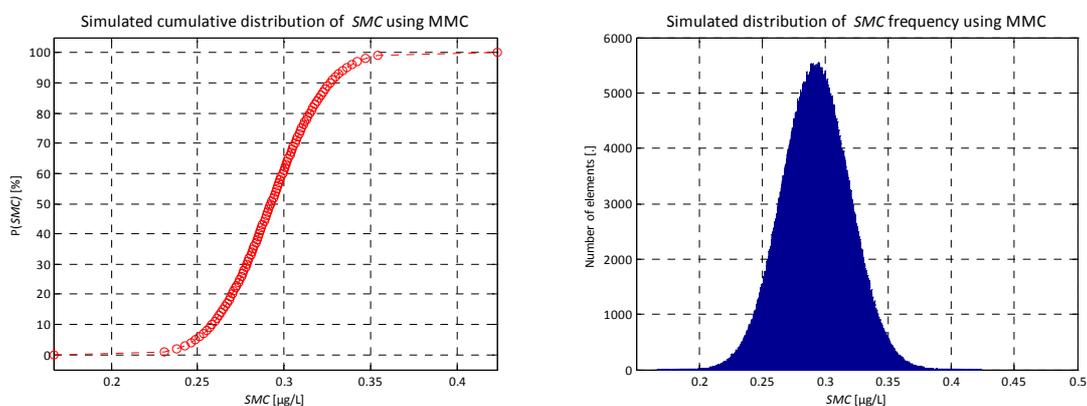


Figure D-2. Distribution de la probabilité (à gauche) et histogramme (à droite) de la CMS en Cd total à Chassieu.

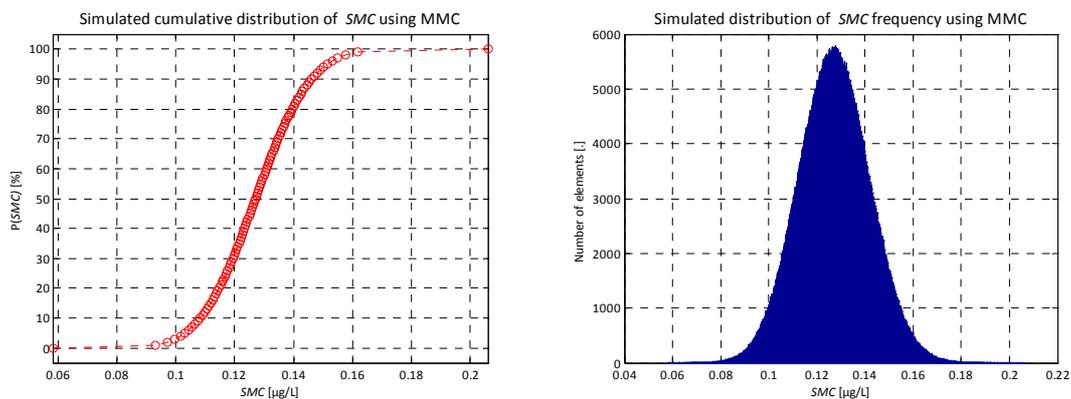


Figure D-3. Distribution de la probabilité (à gauche) et histogramme (à droite) de la CMS en Cd total à Chassieu.

## E. ANNEXE E. PUBLICATIONS LORS DE LA THESE

### E.1 Publication dans une revue internationale

Dembélé A., Bertrand-Krajewski J.-L., Barillon B. (2010). Calibration of Stormwater quality regression models: a random process? *Water Science and Technology*, 64(2), 875-882.

### E.2 Actes de conférences internationales

Dembélé A., Bertrand-Krajewski J.-L., Becouze C., Barillon B. (2010). A new empirical model for stormwater TSS event mean concentrations (EMCs). *Proceedings of the 7th International Conference on Sustainable Techniques and Strategies in Urban Water Management – Novatech 2010*, Lyon, France, 27 June - 1 July, 11 p.

Dembélé A., Bertrand-Krajewski J.-L., Barillon B., Becouze C., Cren-Olivé C., Coquery M. (2010). Priority pollutants in urban stormwater: a global overview at catchment scale. *Proceedings of the IWA World Water Congress*, Montréal, Canada, 19-24 September, 9 p.

Dembélé A., Bertrand-Krajewski J.-L., Barillon B., Becouze C., Cren-Olivé C., Coquery M., Dauthuille P. (2010). Priority pollutants in urban stormwater: from concentrations and loads analysis to modelling. *Proceedings of the Water Convention, SIWW 2010 - Singapore International Water Week*, Singapore, 28 June - 2 July, 9 p.

Dembélé A., Bertrand-Krajewski J.-L., Barillon B. (2009). Chronological evolution of calibration and sensitivity to the experimental data of calibration and test of stormwater quality regression models. *Proceeding of the 8th International Conference on Urban Drainage Modelling*, Tokyo, Japan, 7-12 September 2009.

Bertrand-Krajewski J.-L., Becouze C., Dembélé A., Coquery M., Cren-Olivé C., Barillon B., Dauthuille P., Chappier J., Grenier-Loustalot M-F., Marin P. (2008). Priority pollutants in stormwater: the ESPRIT project. *Proceedings of the 11th International Conference on Urban Drainage*, Edinburgh, UK, 31 Aug.-5 Sept., 10 p.

Becouze C., Bertrand-Krajewski J.-L., Dembélé A., Cren-Olivé C., Coquery M. (2009). Preliminary assessment of fluxes of priority pollutants in stormwater discharges in two urban catchments in Lyon, France. *Proceedings of the 13th IWA international conference on Diffuse Pollution and Integrated Watershed Management*, Seoul, South Korea, 12-15 October, 10 p.

Becouze C., Bertrand-Krajewski J.-L., Coquery M., Dembélé A., Cren-Olivé C. (2009). Preliminary assessment of fluxes of priority pollutants in stormwater discharges in two urban catchments in Lyon, France. *EMEC 10 - 10th European Meeting on Environmental Chemistry*, Limoges, France, 2-5 December.

Becouze C., Bertrand-Krajewski J.-L., Coquery M., Dembélé A., Cren-Olivé C. (2009). Assessment of fluxes of priority pollutants in stormwater discharges in two urban catchments in Lyon, France. *Geophysical Research Abstracts*, vol 11, abstract n° EGU2009-11867, 1 p.

### E.3 Publications dans une revue nationale

Dembélé A., Becouze C., Cren-Olivé C., Bertrand-Krajewski J.-L., Barillon B., Coquery M. (2009). Evaluation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains de temps de

pluie aux exutoires de deux bassins versants et dans les retombées atmosphériques. *Techniques Sciences et Méthodes*, 60-76.

#### E.4 Autres conférences nationales

- Dembélé A., Becouze C., Bertrand-Krajewski J.-L., Barillon B., Coquery M., Cren C. (2008). Prototype de collecte des retombées atmosphériques sèches et humides : description du dispositif, mode de fonctionnement et premiers résultats pour les métaux dissous. *Actes des JDHU 2008 – 3<sup>e</sup> Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine*, Nancy, France, 14-15 octobre, 95-102.
- Becouze C., Bertrand-Krajewski J.-L., Dembélé A., Cren-Olivé C., Coquery M. (2009). Evaluation des flux de substances prioritaires de la DCE dans les rejets urbains par temps de pluie et les retombées atmosphériques. *Actes des 27<sup>èmes</sup> Rencontres Universitaires de Génie Civil, AUGC*, Saint-Malo, France, 3-5 juin, 16 p.
- Bertrand-Krajewski J.-L., Becouze C., Dembélé A., Coquery M., Cren-Olivé C. (2008). Les flux de polluants prioritaires de la DCE dans les eaux pluviales urbaines. *Conférence à l'espace Agora Rhône-Alpes, salon Pollutec*, Lyon, France, 2 décembre 2008.
- Becouze C., Dembélé A., Bertrand-Krajewski J.-L., Coquery M., Cren C. (2008). Évaluation des flux de polluants prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie. *JDHU 2008 – 3<sup>e</sup> Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine*, Nancy, France, 14-15 octobre, 103-110.
- Becouze C., Dembélé A., Baugros J.-B., Wiest L., Baudot R., Bertrand-Krajewski J.-L., Barillon B., Cren-Olivé C. (2009). Etude du transport de polluants prioritaires sur des sols urbains par l'analyse des retombées atmosphériques sèches. *Actes des 2<sup>e</sup> Rencontres nationales de la Recherche sur les sites et sols pollués : pollutions locales et diffuses*, Paris, France, 20-21 octobre, 6 p.

#### E.5 Publications en préparation

- Dembélé *et al.* (2010). Stormwater pollutant EMCs modelling by systematic evaluation of different regression models (for *Environmental modelling and Software*)
- Dembélé *et al.* (2010). Comparison between an empirical simple model and the regression models from systematic evaluation in the prediction stormwater pollutant EMCs (for *Water Science and Technology*)
- Dembélé *et al.* (2010). Separated and combined sewer stormwater pollutant event loads modelling (for *Water Research*)

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : DEMBELE

DATE de SOUTENANCE : 18/10/2010

Prénoms : Abel

TITRE : MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie : mesure et modélisation des flux événementiels

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 05 ISAL

Ecole doctorale : MEGA – Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique

Spécialité : Génie Civil

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

CLASSE :

#### RESUME :

Les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) constituent un vecteur significatif de polluants vers les aquifères souterrains et de surface. Au delà des polluants classiques (MES, DCO, etc.) déjà largement étudiés depuis plusieurs décennies, d'autres polluants considérés comme dangereux dont les polluants prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) sont de plus en plus souvent mesurés dans les RUTP. Leurs concentrations et leur dynamique sont encore assez mal connues. L'atteinte des objectifs de la DCE nécessite l'évaluation et la réduction des RUTP. La mesure systématique des RUTP n'est pas possible à ce jour en raison des difficultés techniques et des coûts élevés des campagnes d'échantillonnage et d'analyses chimiques. Il est donc nécessaire de disposer des modèles performants, établis à partir des données expérimentales, pour la prédiction des flux polluants des RUTP.

En tant que partie du projet ESPRIT dont l'objectif est de contribuer à l'identification, l'évaluation et la caractérisation des 41 polluants prioritaires de la DCE transportés par les RUTP, les objectifs de notre étude consiste à : i) quantifier les flux polluants des RUTP à l'échelle événementielle, ii) constituer une base de données de connaissances de ces polluants et iii) établir des modèles (statistiques, empiriques et conceptuels) prédictifs de concentrations moyennes événementielles EMCs et de flux événementiels EFs. Des outils simples sont proposés pour la mesure et la modélisation des flux polluants des RUTP dans un cadre opérationnel. Une première stratégie d'évaluation de l'impact et de la contribution des RUTP sur un cours d'eau est proposée.

MES, DCO, 25 métaux et la plupart des polluants organiques prioritaires ont été mesurés séparément dans les fractions dissoutes et particulaires d'une centaine de types d'échantillons différents à Chassieu (zone industrielle, réseau séparatif) et Ecully (zone résidentielle, réseau unitaire) : les retombées atmosphériques sèches, les eaux météoriques, les rejets de temps sec et les RUTP. Différents modèles de régression, un modèle empirique et trois modèles conceptuels ont été évalués avec trois algorithmes de calage différents pour la prédiction des EMCs et EFs de chaque polluant. Les résultats montrent que ces polluants sont présents dans ces différents échantillons et que leurs flux dans les fractions dissoute et particulaire sont très variables suivant le site et l'événement pluvieux. Des modèles performants ont été obtenus pour la plupart des polluants étudiés. Cependant, il apparaît que les performances des modèles de EFs sont plus élevées que celles des modèles de EMCs. Les modèles de régression varient suivant le site et le polluant.

#### MOTS-CLES :

Mesures, MES, DCO, polluants prioritaires, retombées atmosphériques sèches, eaux météoriques, RUTP, concentrations, flux, modélisation, calage, vérification, incertitude

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale – LGCIE

Directeur de thèse : Jean-Luc BERTRAND-KRAJEWSKI

Président de jury : Remy Gourdon

#### Composition du jury :

M. Jean-Luc BERTRAND-KRAJEWSKI	Directeur de thèse
M. Rémy GOURDON	Président
M. Bryan ELLIS	Rapporteur
M. Tim FLETCHER	Rapporteur
M. Ghassan CHEBBO	Examinateur
M. Bruno BARILLON	Examinateur
M. Thomas PELTE	Invité