

Polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines : identification et concentrations

■ S. ZGHEIB¹, R. MOILLERON², M. SAAD¹, G. CHEBBO^{1,3}

Mots-clés : bassin versant, eaux de ruissellement, polluants prioritaires, screening, phases dissoute et particulaire
Keywords: catchment, runoff, priority pollutants, screening, dissolved and particulate phases

Introduction

Le développement des agglomérations urbaines a modifié durablement le cycle de l'eau et a généré divers polluants. Le type de polluants produits au sein du tissu urbain est à relier aux aménagements des bassins versants (BV) et aux activités qui s'y déroulent, qui sont autant de sources diffuses. Ces polluants sont susceptibles d'être transférés vers le milieu récepteur par l'intermédiaire des eaux pluviales. D'où l'importance d'évaluer leurs concentrations dans le milieu urbain et plus spécifiquement dans les eaux pluviales qui sont, dans la majeure partie des cas, rejetées dans le milieu récepteur sans traitement.

La réglementation européenne, par l'intermédiaire de la directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CE [EC, 2000], impose aux pays européens membres d'atteindre un bon état écologique d'ici 2015, en réduisant et en éliminant (par la décision n° 2455/2001/CE [EC, 2001]) 33 substances prioritaires (ou groupes de substances). Ces dernières ont été choisies sans prendre en considération celles qui sont spécifiques du milieu urbain. Aussi, Zgheib et ses collaborateurs ont identifié une liste de 88 polluants regroupant des polluants minéraux et organiques susceptibles d'être présents à des concentrations non négligeables dans les eaux urbaines [ZGHEIB *et al.*, 2008]. Cet article fournit les premiers éléments sur :

– l'identification des polluants prioritaires dans le milieu urbain, à l'aide d'une recherche ciblée, et l'éva-

luation de leurs concentrations simultanément dans les phases dissoute et particulaire dans des échantillons d'eaux pluviales urbaines. Ces dernières sont récupérées à l'exutoire de trois BV situés dans Paris et sa proche banlieue avec différentes occupations du sol ;

– une évaluation du taux de dilution nécessaire de ces polluants avant leur rejet dans le milieu naturel pour atteindre des concentrations inférieures aux normes de qualité environnementale fixées par la circulaire française du 7 mai 2007.

1. Matériels et méthodes

1.1. Sites expérimentaux et équipement

Les échantillons d'eaux pluviales sont collectés à l'exutoire de trois bassins versants drainés en séparatif et situés dans Paris et sa banlieue. Ils présentent un gradient d'urbanisation croissant (*tableau 1*). Ils sont équipés d'un pluviomètre, d'un débitmètre et de deux préleveurs automatiques de 12 litres chacun, de marque Bühler 1029 (Hach-Lange). Ces préleveurs sont réfrigérés (4 °C) et présentent les mêmes caractéristiques, mais sont configurés chacun d'une façon à limiter les contaminations dues au matériel de prélèvement (adsorption ou relargage de contaminants) :

– les échantillons destinés à l'analyse des composés organiques sont récupérés dans des flacons en verre avec un tuyau d'aspiration en téflon (Tygon SE 200) ;
– les échantillons destinés à l'analyse des métaux sont récupérés dans des flacons en plastiques avec un tuyau d'aspiration en PVC.

L'asservissement des préleveurs dépend des caractéristiques de chaque site. Dans tous les cas, un échantillon moyen de l'événement pluvieux est constitué pour être ensuite analysé.

1 Université Paris-Est – Cereve, UMR-MA 102 – AgroParisTech – École nationale des ponts et chaussées – France.

2 Université Paris-Est – Cereve, UMR-MA 102 – AgroParisTech – Université Paris 12 – France.

3 Faculté de génie – Université libanaise – Liban.

Site	Surface (ha)	Coefficient d'imperméabilisation	Occupation du sol	Asservissement
Sucy-en-Brie (94)	261	27 %	Pavillonnaire	Débit
Noisy-le-Grand (93)	230	65 %	Urbain dense en banlieue	Seuil de hauteur d'eau
Tolbiac Masséna (75)	130	80 %	Urbain très dense	Seuil de hauteur d'eau

Tableau I. Sites expérimentaux

1.2. Choix et analyses des polluants

Cette recherche consiste en un balayage (ou *screening*) quantitatif, simultanément sur les phases dissoute et particulaire, de 88 polluants urbains (65 substances organiques individuelles, huit métaux et 15 composés organiques volatils) [ZGHEIB *et al.*, 2008]. Ces polluants sont choisis sur la base de la liste des substances de la directive 76/464/CEE, de la liste des polluants prioritaires de la DCE qui renferment deux sortes de substances : les substances prioritaires présentant un risque significatif pour ou *via* l'environnement aquatique et pour lesquelles les objectifs sont de réduire progressivement les rejets, les émissions et les pertes alors que celles pour lesquelles les rejets doivent être arrêtés ou supprimés constituent le groupe des substances dangereuses prioritaires qui

sont caractérisées par leur toxicité, leur persistance et leur bioaccumulation. En plus des substances réglementées, d'autres substances identifiées comme polluants urbains ont été ajoutées en se basant sur la liste CHIAT du programme de recherche européen Daywater [ERIKSSON *et al.*, 2007] et la liste des 16 hydrocarbures polycycliques (HAP) de l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA), entre autres.

Les 15 composés volatils ne sont analysés que sur la phase totale de l'échantillon pour éviter toute perte de substances volatiles lors de la filtration. Alors que les 73 autres substances sont analysées à la fois sur la phase dissoute et particulaire.

L'échantillon moyen est filtré pour séparer les deux phases. La phase dissoute est directement analysée

Famille	Substances prioritaires	Substances dangereuses prioritaires	Polluants urbains	Méthodes d'analyse
Métaux	2	2	4	ICP-AES
Organoétains	–	1	2	CG-SM
HAP	3	5	8	CG-SM-SM ou CL-Fluo/UV
Alkylphénols	1	2	2	CG-SM-SM
Pesticides	10	2	12	CG-SM ou UPLC/SM/SM
Phtalates	1	–	–	CG-SM
PCB	–	–	8	CG-SM-SM
Chlorobenzènes	3	2	–	CG-SM
Chlorophénols	1	–	1	CG-SM-SM
PBDE	–	1	2	CG-DCE
COV	6	1	–	CG-SM
BTEX	1	–	4	CG-SM
Autres	–	1	–	CG-DCE
Σ des polluants	28	17	43	

BTEX : hydrocarbures mono-aromatiques ; COV : composés aromatiques volatils ; HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques ; PBDE : polybromodiphényléthers.

Tableau II. Méthodes d'analyses des polluants

alors que la phase particulaire est congelée, lyophilisée, pesée puis analysée. Les analyses sont effectuées par un laboratoire accrédité par le Comité français d'accréditation (Cofrac) choisi parmi une douzaine de laboratoires ayant participé à l'action 3RSDE [ZGHEIB *et al.*, 2008]. Les méthodes d'analyses utilisées suivent généralement les normes existantes au niveau français (Afnor) ou international (EN ou ISO) (tableau II).

1.3. Méthodologie d'évaluation de l'impact des eaux pluviales sur le milieu récepteur

En application des exigences des directives européennes relatives aux rejets de substances dangereuses et à la protection du milieu aquatique, la direction de l'eau du ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire (MEEDDAT) a publié la circulaire 2007/23 en mai 2007 définissant, pour chacune des 41 substances du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau, les valeurs à utiliser pour l'évaluation du bon état chimique des masses d'eau en France. Il s'agit de valeurs réglementaires pour certaines et de valeurs guides pour d'autres appelées normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p). En effet, ces NQE_p sont définies pour des analyses effectuées sur la phase totale de l'échantillon [D+P] pour la plupart des substances. L'exception réside dans le cas des métaux où les NQE_p sont définies pour l'analyse de la phase dissoute après filtration à 0,45 µm.

Afin de pouvoir comparer les résultats du *screening* pour chacune de ces substances aux NQE_p, la concentration totale [D+P] a été calculée à partir de la concentration dissoute [D] et de la concentration particulaire [P]. Cette dernière est calculée à partir de la

teneur particulaire [P*] en µg/g et de la concentration en MES :

$$[D+P] (\mu\text{g/l}) = [D] (\mu\text{g/l}) + [P] (\mu\text{g/l}) \text{ où } [P] = [P^*] (\mu\text{g/g}) \times \text{MES (g/l)}.$$

Dans le cas où la concentration dissoute ou particulaire est inférieure à la limite de quantification (LQ), nous considérons dans le calcul que la substance est absente et nous attribuons à la concentration correspondante la valeur zéro. Ce qui signifie que la concentration totale de l'échantillon sera égale à la valeur trouvée pour le dissous ou celle trouvée pour le particulaire. Nous sous-estimons donc l'impact du rejet.

En fonction de la sensibilité du milieu récepteur et de la concentration des substances dans les eaux pluviales, leur rejet direct dans le milieu aquatique peut engendrer un impact. Nous cherchons dans le cadre de cette étude à estimer cet impact par une approche simplifiée : la valeur maximale de la concentration totale [D+P] rejetée pour une substance est comparée à sa NQE_p lorsqu'elle existe. Il s'agit donc d'une approche qui donne, à titre indicatif, le taux de dilution nécessaire dans le milieu récepteur pour éviter un impact de la substance en question. Le taux de dilution est calculé de la façon suivante :

$$\text{Taux de dilution} = [D+P]/\text{NQE}_p$$

1.4. Caractéristiques des événements pluvieux étudiés

L'objectif de cette étude est de fournir des éléments sur la présence et l'ordre de grandeur des concentrations des polluants prioritaires dans les eaux pluviales. Parmi plusieurs échantillons récupérés, nous présentons pour chacun des sites les résultats obtenus pour un seul événement dont les caractéristiques sont récapitulées dans le *tableau III*. Ces caractéristiques s'appuient sur les données pluviométriques.

Site	Date	Hauteur H	I moyenne	I maximale	Durée D	DTS
		(mm)	(mm/h)	(mm/h)	(h:min)	(h:min)
Pavillonnaire	4 juin 2008	1,4	2,8	4,8	00:30	04:33
Urbain dense	21 avril 2008	5,4	1,3	7,2	04:02	19:33
Urbain très dense	27 mai 2008	12,8	3,9	24	03:16	00:43

Hauteur : hauteur totale de précipitation ; durée : durée totale de l'épisode pluvieux ; I moyenne : H/D ; I maximale : intensité maximale sur la durée de remplissage d'un auget ; DTS : durée de temps sec précédant l'événement.

Tableau III. Caractéristiques des événements pluvieux échantillonnés

Les informations sur les polluants prioritaires dans les eaux pluviales sont rares. Aussi, nous présentons dans cet article des données relatives aux ordres de grandeur des concentrations, sans chercher à les relier aux caractéristiques des événements pluvieux. Ce dernier point sera abordé plus spécifiquement lorsque suffisamment d'événements auront été étudiés sur chaque site.

2. Résultats et discussions

2.1. Identification des polluants prioritaires dans les eaux pluviales

Le *screening* des polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines récupérées à l'exutoire de trois bassins versants présentant un gradient d'urbanisation croissant, allant du pavillonnaire à l'urbain très dense, a permis de classer les 88 polluants recherchés en trois groupes (*tableau IV*) : les polluants toujours présents quelle que soit l'occupation du sol, les polluants détectés au moins une fois sur l'un des sites et, finalement, les polluants jamais détectés.

En conséquence, 29 substances individuelles appartenant à six familles chimiques ont été décelées sur tous les sites. Les sources urbaines de ces polluants sont assez diffuses (transport routier, chauffage urbain, activités agricoles, matériaux de construction...). À ces 29 substances, s'ajoutent 17 substances supplémentaires (appartenant à trois familles chimiques) et dont la présence dans les eaux pluviales est moins systématique. Ce qui aboutit à un total de 46 polluants (parmi les 88 recherchés). Les autres substances n'ont été détectées sur aucun des trois sites, car leurs concentrations dans les eaux pluviales sont inférieures aux limites de quantification et/ou de détection, et sont donc non décelables.

2.2. Nombre et type de substances quantifiées dans les eaux pluviales urbaines

52 % des substances recherchées (soit 46 substances) ont été quantifiées au moins une fois dans un des trois échantillons sur l'une des phases analysées. La répartition des polluants urbains en fonction de la phase analysée est la suivante : 40 % (soit 29 substances sur 73) dans la phase dissoute, 45 % (soit 33 substances sur 73) dans la phase particulaire et 13 % (soit 2 substances sur 15) dans la phase totale

(*tableau V*). En effet, les composés organiques volatils (COV) ont été analysés sur l'échantillon brut. Par ailleurs, le nombre des substances quantifiées dans la phase dissoute des eaux pluviales des sites urbains denses est inférieur à celui des substances quantifiées dans la phase particulaire.

Enfin, le *screening* montre que les eaux pluviales urbaines renferment 43 % des polluants prioritaires (soit 12 substances sur 28), 41 % des polluants dangereux prioritaires (soit 7 substances sur 17) et 63 % des polluants classés urbains (soit 27 substances sur 43).

2.3. Ordre de concentrations des polluants prioritaires dans les eaux pluviales

Parmi les 88 substances recherchées, 72 substances possèdent des NQEp, dont 45 ayant des LQ inférieures aux NQEp. Cela signifie que 63 % des substances sont quantifiées avec des valeurs inférieures à celles fixées par la circulaire 2007/23, alors que pour 37 % des substances, le risque de sous-estimation reste présent, sauf si elles présentent des concentrations quantifiables dans l'échantillon. Les concentrations dissoutes [D], particulières [P], ainsi que les concentrations totales calculées [D+P] sont présentées dans le *tableau VI*. Il s'agit des concentrations minimales et maximales de chaque polluant et dans chacune des phases analysées. Seule la concentration totale maximale est comparée à la NQEp. Cette comparaison permet d'évaluer un taux de dilution nécessaire pour éviter un impact du polluant vis-à-vis du milieu récepteur.

Le nombre d'études portant sur les concentrations des polluants prioritaires dans les eaux pluviales est très limité, d'où la difficulté de comparer nos résultats à ceux de la littérature. Les sources probables des polluants trouvés dans les EP sont synthétisées dans le *tableau IV*. Toutefois, elles restent diffuses dans le milieu urbain.

Le *screening* a révélé que les eaux pluviales contiennent neuf familles de substances chimiques : les métaux, les organoétains, les HAP, les PCB, les alkylphénols, les chlorophénols, les pesticides, les phtalates et certains volatils. La présence ou l'absence de ces substances devrait être confirmée avec l'analyse d'échantillons supplémentaires sur chaque site.

	Famille	Substances	Sources	Références
Substances détectées sur tous les sites urbains	Métaux	Pb, Cu, Zn	Matériaux de construction (peintures, toitures, gouttières), transport routier (pneus, combustion du fuel, freins, peintures et marquage du sol)	DAVIS <i>et al.</i> , 2001 ; SORME <i>et al.</i> , 2002 ; GROMAIRE-MERTZ, 1998 ; RULE <i>et al.</i> , 2006b
	Organoétains	Monobutylétain, dibutylétain	Additifs des pesticides, traitement de bois, gamme de matériaux de construction, stabilisateurs PVC, biocides, répulsifs des rongeurs, poussières de maison (libérés des tapis, des systèmes de ventilation et de chauffage, des peintures...)	FROMME <i>et al.</i> , 2005
	HAP	Benzo[a]pyrène, benzo[a]fluoranthène, benzo[ghi]pérylène, benzo[k]fluoranthène, indénol[1,2,3-cd]pyrène, anthracène, naphthalène, fluoranthène, acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène, acénaphthène	Incinération, chauffage, combustion du carburant, fuites d'huile de moteur, essence, trafic routier...	POLKOWSKA <i>et al.</i> , 2000 ; GRYNKIEWICZ <i>et al.</i> , 2002 ; RULE <i>et al.</i> , 2006a
	Alkylphénols	Nonylphénols, para-tert-octylphénol, 4-ter-butylphénol	Nettoyage de surface urbaine, détergents, certains matériaux de construction, additifs de carburants, lavages de voitures	RULE <i>et al.</i> , 2006a
	Pesticides (année d'interdiction en France)	Aminotriazole (2003), glyphosate, AMPA, diuron (2002)	Herbicides : usages liés au désherbage (jardins, cours, trottoirs, parcs, bordures de voiries et des voies ferrées)	KOLPIN <i>et al.</i> , 2006
	Phthalates	Di (2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)	Plastifiants, applications diverses liées aux matériaux non polymères (peintures, encres, céramiques, colles, vernis)	RULE <i>et al.</i> , 2006a
	COV	Chlorure de méthylène et tétrachloroéthylène	Industrie	
	PCB	PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153, PCB180	Transformateurs pyralènes, retombées atmosphériques	CHEVREUIL <i>et al.</i> , 1996 ; ROSSI <i>et al.</i> , 2004
	Chlorophénols	Pentachlorophénol	Traitement de bâtiment d'intérêt historique, traitement de bois	RULE <i>et al.</i> , 2006a
	Organoétains	Tributylétain	Additifs des pesticides, traitement de bois, gamme de matériaux de construction, stabilisateurs PVC	
Substances détectées au moins une fois sur un des sites	Pesticides	Déséthylatrazine, déséthylsimazine, simazine (1998), isoproturon, déséthylatrazine	Herbicides	
	Pesticides	Métaldéhyde	Molluscicide	
	Alkylphénols	4-n-octylphénol		
	Métaux	Cd, Hg, Ni, Pt, Cr		
	PBDE	Penta, octa, déca-bromodiphényléther	Retardateurs de flamme, matériaux de construction (matériaux de remplissage en mousse, panneaux isolants, mousse d'isolation, tubes, panneaux pour murs et sols, feuilles en matière plastique, résines, etc.)	DARNERUD <i>et al.</i> , 2001
	PCB	PCB 194	Transformateurs pyralènes	
	Chlorophénols	4-chloro-3-méthylphénol		
	Alkylphénols	4-(para)-nonylphénol	Additifs de retardateurs de flamme dans des peintures, plastifiants secondaires (remplacement des DEHP), plastifiants dans caoutchoucs et les peintures de maçonneries	
	Chloroalcanes	Chloroalcanes C10-C13	Épandage agricole	
	Pesticides (année d'interdiction en France)	Alchlor (1991), aldrine (1994), endrine (1994), dieldrine (1994), DDT-2,4', DDT-4,4' (1992), isodrine (1992), alpha endosulfan (2002), beta endosulfan, gamma isomère - lindane (1992), alpha hexachlorocyclohexane (1989), chlorfenvinphos (2007), chlorpyrifos, trifluraline, atrazine (2003)	Industrie Retardateurs de flamme, fongicide, utilisés en combinaison avec les PCB dans les fluides diélectriques	RULE <i>et al.</i> , 2006a
Substances jamais détectées	Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène, pentachlorobenzène		
	COHV, BTEX	1,2,4 trichlorobenzène, 1,2,3 trichlorobenzène, 1,3,5 trichlorobenzène, benzène, éthylbenzène, isopropylbenzène, toluène, xylènes (Somme o,m,p), 1,2 dichloroéthane, hexachlorobutadiène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, trichloroéthylène	Industrie	

Tableau IV. Source et présence des polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines

	Phase dissoute	Phase particulaire	Phase totale	Substances prioritaires	Substances dangereuses prioritaires	Polluants urbains
Recherchées	73	73	15	28	17	43
Quantifiées	29	33	2	12	7	27

Tableau V. Nombre des substances quantifiées

Parmi les **métaux**, nous distinguons la présence du plomb (Pb), du cuivre (Cu) et du zinc (Zn) dans la phase particulaire, avec le zinc ayant la concentration la plus élevée (Zn > Cu > Pb). En revanche, seul le zinc a été observé dans la phase dissoute lors de ces premières investigations avec une concentration maximale de l'ordre de 130 µg/l. Les autres métaux (Hg, Pt, Cd, Cr et Ni) n'ont pas été détectés.

Trois **organoétains** ont été quantifiés (le tributyl- (TBT), le dibutyl- (DBT) et le monobutyl- (MBT)) plus spécifiquement dans la phase particulaire. Seul le MBT a été détecté en phase dissoute dans l'échantillon récupéré sur la zone urbaine dense avec une concentration de 0,03 µg/l.

Les 16 **HAP** ont été observés. Seul le dibenzo[*a,h*]anthracène est absent de la phase dissoute. La présence de HAP dissous diffère d'un échantillon à l'autre. En effet, naphthalène, fluorène, phénanthrène, fluoranthène et pyrène ont été évalués sur tous les sites et présentent les concentrations les plus élevées. Ce qui est en accord avec des observations précédentes sur des échantillons d'eaux pluviales en Angleterre [RULE *et al.*, 2006a].

Malgré l'arrêt de leur utilisation depuis 1987 en France, les **PCB** ont été détectés sur la phase particulaire des eaux pluviales urbaines. Ils présentent des concentrations inférieures aux limites de quantification dans la phase dissoute. Parmi les huit PCB recherchés, seul le congénère 194 n'a pas été détecté. Les sources de PCB sont diffuses [ROSSI *et al.*, 2004] et le lessivage des dépôts atmosphériques contribue à la pollution des eaux pluviales en PCB [CHEVREUIL *et al.*, 1996].

Trois **alkylphénols** ont été quantifiés à la fois dans les phases dissoute et particulaire. L'ordre croissant de leur présence est : nonylphénol, 4-ter-butyl-phénol et

para-tert-octylphénol. Le 4-n-octylphénol a été quantifié une seule fois à la teneur de 0,17 µg/g sur le site urbain dense. L'occurrence des nonylphénols dans tous les échantillons d'EP serait due à leur utilisation en tant qu'additifs dans les détergents appliqués pour le lavage des voitures [RULE *et al.*, 2006a]. Les concentrations mesurées dans la phase dissoute sont inférieures à celles observées par RULE et coll. [2006a]. Mais les données restent rares sur les contaminations en alkylphénols dans les eaux pluviales.

Parmi les 24 **pesticides** recherchés, neuf pesticides seulement ont été détectés : huit herbicides et un molluscicide (métaldéhyde). L'absence des autres pesticides peut s'expliquer par l'arrêt de leur utilisation dans le milieu urbain. Le diuron, l'aminotriazole, le glyphosate et son produit de dégradation (AMPA) ont été détectés à la fois sur les phases dissoute et particulaire de tous les sites. Certains pesticides sont seulement présents sur le site pavillonnaire (la simazine et son produit de dégradation, la déséthylsimazine). Malgré l'arrêt de son usage depuis 1998 dans les zones urbaines, sa présence est considérée comme accidentelle – les gens ayant des stocks continueraient de l'utiliser [BLANCHOU *et al.*, 2004]. Par ailleurs, les échantillons d'EP ont été collectés durant la période d'application de ces pesticides : le lessivage par les eaux de ruissellement expliquerait leur transfert vers les eaux pluviales à l'exutoire du BV [KOLPIN *et al.*, 2006].

Le **pentachlorophénol** n'a été observé que sur l'échantillon provenant du site pavillonnaire. C'est un biocide. RULE et coll. ne l'ont trouvé dans aucun de leurs échantillons d'eaux usées ou d'eaux pluviales en Angleterre, la raison évoquée serait une utilisation et une production très limitées [2006a].

Le **DEHP** est présent dans tous les échantillons d'EP. Les concentrations (D+P) trouvées sont cependant

Famille	Polluants	LQ dissous (µg/l)	LQ particulaire (µg/g)	Phase dissoute [D] (µg/l)	Phase particulaire [P] (µg/g)	Phase totale [D+P] (µg/l)	NOEP (µg/l)	Dmax
Métaux	Plomb	10	16,7	<10	28-217	13-28	7,2 (totale)	4 (totale)
	Cuivre	10	30	<10	50-90	0,03-0,06	1,4 (dissoute)	-
	Zinc	20	30	50-130	183-198	160-280	7,8 (dissoute)	17 (dissoute)
	MBT	0,05	0,13	<0,05 - 0,03**	0,3-1,2	0,128**	-	-
Organochlorés	DBT	0,05	0,13	<0,05	0,27-0,36	0,16-0,24	-	-
	TBT	0,05	0,13	<0,05	0,31-1,2	0,21-0,72	0,000 2	3 600
HAP	Naphtalène	0,02	0,02	0,02-0,48	<0,02-0,28	0,09-0,48	2,4	0,2
	Acénaaphthène	0,02	0,02	0,06*	<0,02-0,04	0,01-0,06	0,7	0,1
	Acénaaphthylène	0,005	0,02	0,008	<0,02-0,1	0,04-0,07	0,4	0,2
	Fluorène	0,005	0,02	0,008-0,038	0,06-0,14	0,05-0,12	0,3	0,4
	Phénaanthrène	0,02	0,02	0,025-0,46	0,68-0,91	0,63-0,87	0,11	7,9
	Anthracène	0,01	0,02	0,1*	0,06-1,2	0,06-0,80	0,1	8,0
	Fluoranthène	0,05	0,02	0,013-0,53	1,1-1,6	0,87-1,19	0,1	11,9
	Pyrène	0,02	0,02	0,015-3,20	0,9-1,7	0,94-3,74	0,024	156
	Benzo[<i>a</i>]anthracène	0,005	0,02	0,007*	0,38-0,56	0,27-0,34	0,005	69
	Chrysène	0,02	0,02	0,041*	0,54-1,8	0,37-1,21	0,006	201
	Benzo[<i>a</i>]pyrène	0,005	0,02	0,005*	0,44-0,68	0,31-0,46	0,05	9,1
	Benzo[<i>k</i>]fluoranthène	0,01	0,02	0,063*	0,32-0,52	0,23-0,35	0,03	11,6
	Benzo[<i>b</i>]fluoranthène	0,01	0,02	0,16*	0,73-1,7	0,60-1,14	0,03	38
	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracène	0,005	0,02	<0,05	0,13-0,3	0,08-0,20	0,000 06	3 350
	Benzo[<i>g,h,i</i>]pérylène	0,01	0,02	0,038*	0,55-1,4	0,37-0,94	0,002	469
	Indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène	0,01	0,02	0,014*	0,48-1	0,30-0,67	0,002	335
PCB	PCB 28	0,03	0,01	<0,03	<0,01-0,14	0,013-0,014	0,001	14
	PCB 52	0,03	0,01	<0,03	<0,01-0,02	0-0,007	0,001	7
	PCB 101	0,03	0,01	<0,03	<0,01-0,01	0-0,007	0,001	7
	PCB 118	0,03	0,01	<0,03	<0,01-0,01	0-0,007	0,001	7
	PCB 138	0,03	0,01	<0,03	<0,01-0,03	0,020-0,021	0,001	21
	PCB 153	0,03	0,01	<0,03	<0,01-0,04	0,020-0,028	0,001	28
	PCB 180	0,03	0,01	<0,03	<0,01-0,03	0,014-0,020	0,001	20
	PCB 194	0,03	0,01	<0,03	<0,01	0	0,001	0
	Nonylphénols	0,10	0,10	0,34-0,67	1,1-13	1,15-9,9	0,3	33
	4-(para)-nonylphénol	0,05	0,10	<0,05	<0,1	-	-	-
	Para-ter-octylphénol	0,05	0,10	0,05-0,06	<0,10-0,24	0,05-0,22	-	-
	4-ter-butyl phénol	0,05	0,10	0,08-0,11	<0,10-0,15	0,1-0,22	-	-
	4-n-octylphénol	0,05	0,10	<0,05	<0,1-0,17	0,12*	0,1	1,2
	Pesticides	Déséthylatrazine (DEA)	0,01	0,05	<0,01-0,01	<0,05	0,01**	-
Déséthylsimazine		0,01	0,05	<0,01-0,02	<0,05	0,02*	-	-
Simazine		0,01	0,05	<0,01-0,02	<0,05	0,02*	1	0,02
Diuron		0,02	0,05	0,32-0,44	<0,05-0,1	0,33-0,44	0,2	2
Isoproturon		0,01	0,05	<0,01-0,01	<0,05	0,01**	0,3	0,03
Métaldéhyde		0,02	0,05	<0,02-0,2	<0,05	0,20*	-	-
Aminotriazole		0,05	0,13	0,07-0,5	0,14-1	0,20-0,78	-	-
Glyphosate		0,05	0,13	0,83-9,4	0,4-2,6	0,83-11	-	-
AMPA		0,05	0,13	0,51-1,8	1-2,6	0,51-3,36	-	-
Pentachlorophénol		0,10	0,20	0,10	<0,2	0,1	2	0,05
Phthalates	DEHP	5	5	2,2-8,3	98-260	78-176	1,3	136
	Tétrachloroéthylène	0,5 (totale)	-	-	-	0,32***	10	0,032
Volatils	Chlorure de méthylène	2,5 (totale)	-	-	-	1,5**	20	0,075

*site pavillonnaire ; **site urbain dense ; ***urbain très dense ; - : pas de valeur ; Dmax : dilution maximale nécessaire pour atteindre les NEQp ; NEQp : normes de qualité environnementale fixées par la circulaire 2007/23 du 7 mai 2007 en France, LQ : limite de quantification.

Tableau VI. Concentrations minimales et maximales des polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines

Dilution	Polluants	Total
D < 1	Prioritaires : naphthalène, pentachlorophénol, tétrachloroéthylène, chlorure de méthylène, simazine, isoproturon Autres : acénaphène, acénaphylène, fluorène, phénanthrène	10
1 < D < 10	Prioritaires : Pb, anthracène, diuron Dangereuses prioritaires : benzo[a]pyrène Autres : 4-n-octylphénol, PCB52, PCB101, PCB118	8
10 < D < 100	Prioritaires : fluoranthène Dangereuses prioritaires : benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, nonylphénols Autres : Zn, benzo[a]anthracène, PCB28, PCB138, PCB153, PCB180	10
D > 100	Prioritaires : DEHP Dangereuses prioritaires : TBT, benzo[g,h,i]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène Autres : pyrène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène	7

Tableau VII. Classement des polluants suivant le facteur de dilution nécessaire vis-à-vis du milieu récepteur

dix fois plus élevées que celles observées par RULE et coll. [2006a], qui ont mené leurs analyses sur l'échantillon brut. Cette approche pourrait conduire à un biais analytique lié à une sous-estimation du DEHP. Ainsi, il existe un réel intérêt à analyser séparément les phases dissoutes et particulaires. Les premières investigations que nous avons réalisées en comparant les résultats obtenus en analysant pour un même événement l'échantillon brut, d'une part, et les phases dissoute et particulaire, d'autre part, pour l'ensemble des 88 substances recherchées dans cette étude, le confirment [ZGHEIB *et al.*, 2009].

Deux composés volatils seulement ont été détectés. Leur source est essentiellement industrielle.

2.4. Importance de la pollution des eaux pluviales urbaines

Afin d'identifier les substances potentiellement polluantes, nous avons suivi une approche simplifiée pour évaluer le taux de dilution nécessaire pour que les concentrations de ces substances soient inférieures aux NQEp. Les polluants ont été classés en quatre groupes (tableau VII). Ces groupes ont été constitués uniquement pour les substances ayant des NQEp ($n = 35$ substances), et toute autre molécule ne possédant pas une NQEp a été exclue malgré sa présence. Parmi ces polluants, il en existe dix pour lesquels le facteur de dilution est inférieur à 1 (dont certains pesticides classés comme substances prioritaires : la simazine et l'isoproturon) et dont l'impact serait *a priori* faible, alors que 17 substances

nécessiteraient une dilution d'un facteur supérieur à 10, voire 100 pour atteindre les normes de qualité environnementale provisoires. Parmi ces substances, les PCB présents à des concentrations supérieures aux NQEp affichent un facteur de dilution maximal compris entre 10 et 100 selon le congénère considéré.

Conclusions

Cet article s'intéresse à l'évaluation de la pollution générée par les eaux pluviales urbaines qui peuvent être rejetées dans le milieu récepteur sans traitement. Les données présentées ont été obtenues à la suite d'un *screening* effectué à la fois sur les phases dissoute et particulaire de trois échantillons d'EP prélevés à l'exutoire de trois bassins versants. Nos résultats sont novateurs et montrent que les EP contiennent 43 % des polluants prioritaires, 41 % des polluants dangereux prioritaires et 63 % des polluants recherchés selon la liste définie dans des travaux précédents [ZGHEIB *et al.*, 2008]. Ces polluants appartiennent à neuf familles de substances chimiques : les métaux, les organoétains, les HAP, les PCB, les alkylphénols, les pesticides, les chlorophénols, les phtalates et les volatils (COV). Ces familles sont présentes sur tous les sites. Les différences entre les polluants générés par les sites résident, au sein de chaque famille, dans les ordres de grandeur des concentrations mesurées et l'absence de certaines substances pourrait caractériser chaque occupation du sol. Par ailleurs, un taux de dilution

de ces effluents a été évalué pour les substances quantifiées, il ressort que 17 substances nécessitent des dilutions comprises entre 10 et 100 pour atteindre les NQEp fixées dans la circulaire du 7 mai 2007. Afin de confirmer ces résultats, des échantillons supplémentaires sont en cours d'analyses et permettront de relier les résultats observés sur chaque site à l'occupation des sols.

Bibliographie

BLANCHOU H., FARRUGIA F., MOUCHEL J.M. (2004) : « Pesticide uses and transfers in urbanised catchments ». *Chemosphere*, 55 (6) : 905-913.

CHEVREUIL M., GARMOUMA M., TEIL M.J., CHESTERIKOFF A. (1996) : « Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area ». *Science of the Total Environment*, 182 (1-3) : 25-37.

DARNERUD P.O., ERIKSEN G.S., JOHANNESSEN T., LARSEN P., VILUKSELA M. (2001) : « Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, dietary exposure, and toxicology ». *Environmental Health Perspectives*, 109 (1) : 49-68.

DAVIS A.P., SHOKOUHIAN M., NI S.S. (2001) : Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, 44 (5) : 997-1009.

EC. (2000) : Directive of the European Parliament and of the Council n° 2000/60/EC establishing a framework for the community action in the field of water policy.

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 Decision 2000/60/EC.

ERIKSSON E., BAUN A., SCHOLÉS L., LEDIN A., AHLMAN S., REVITT M. ET AL. (2007) : « Selected stormwater priority pollutants - an European perspective ». *Science of the Total Environment*, 383 (1-3) : 41-51.

FROMME H., MATTULAT A., LAHRZ T., RÜDEN H. (2005) : « Occurrence of organotin compounds in house dust in Berlin (Germany) ». *Chemosphere*, 58 (10) : 1377-1383.

GROMAIRE-MERTZ M.C. (1998) : *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire: caractéristiques et origines*. Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées, Paris.

GRYNKIEWICZ M., POLKOWSKA Z., NAMIESNIK J. (2002) : « Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland) ». *Atmospheric Environment*, 36 (2) : 361-369.

Remerciements

Les auteurs remercient pour leur contribution financière l'agence de l'eau Seine-Normandie (AESN), le Syndicat interdépartemental de l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap), la municipalité de Paris, la direction de l'eau et de l'assainissement du département de la Seine-Saint-Denis (DEA 93) et la direction des services de l'eau et de l'assainissement du Val-de-Marne (DSEA 94).

KOLPIN D.W., THURMAN E.M., LEE E.A., MEYER M.T., FURLONG E.T., GLASSMEYER S.T., (2006) : « Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States ». *Science of the Total Environment*, 354 (2-3) : 191-197.

POLKOWSKA Z.A., KOT A., WIERGOWSKI M., WOLSKA L., WOLOWSKA K., NAMIESNIK J., (2000) : « Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland ». *Atmospheric Environment*, 34 (8) : 1233-1245.

ROSSI L., DE ALENCASTRO L., KUPPER T., TARRADELLAS J. (2004) : « Urban stormwater contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) and its importance for urban water systems in Switzerland ». *Science of the Total Environment*, 322 (1-3) : 179-189.

RULE K.L., COMBER S.D.W., ROSS D., THORNTON A., MAKROPOULOS C.K., RAUTIU R. (2006A) : « Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment-trace organic chemicals ». *Chemosphere*, 63 (4) : 581-591.

RULE K.L., COMBER S.D.W., ROSS D., THORNTON A., MAKROPOULOS C.K., RAUTIU R. (2006B) : « Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment ». *Chemosphere*, 63 (1) : 64-72.

SORME L., LAGERKVIST R. (2002) : « Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm ». *The Science of The Total Environment*, 298 (1-3) : 131-145.

ZGHEIB S., MOILLERON R., CHEBBO G. (2008) : « Screening of priority pollutants in urban stormwater: innovative methodology ». In: *Water Pollution IX. Modelling, Monitoring and Management*, Series: Wit Transactions on Ecology and the Environment (ed.), Wit Press, vol. 111, pp. 235-244.

ZGHEIB S., MOILLERON R., SAAD M., CHEBBO G. (2009) : Analysis of urban stormwater priority pollutants: comparison of dissolved-particulate vs. bulk-sample approaches. Actes du colloque *Xenowac 2009 International Conference on Xenobiotics in the Urban Water Cycle*, 11- 13 Mars 2009, Chypre, CD-ROM, 8p.

Résumé

S. ZGHEIB, R. MOILLERON, M. SAAD, G. CHEBBO

Polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines : identification et concentrations

Afin de répondre aux objectifs de la directive cadre sur l'eau (DCE) fixés par la réglementation européenne, la majorité des études se sont concentrées sur l'évaluation de la qualité des rejets industriels et des eaux usées traitées. Rares sont les études réalisées sur les eaux pluviales (EP) urbaines. Or, ces dernières peuvent être rejetées sans traitement dans les cours d'eau et donc avoir un impact sur l'écosystème aquatique. Ainsi, l'objectif de cette étude est de vérifier la présence de 88 polluants (28 substances prioritaires, 17

substances dangereuses prioritaires et 43 autres contaminants urbains) dans les EP collectées à l'exutoire de trois bassins versants situés dans Paris et sa banlieue proche. Par ailleurs, leurs concentrations sont évaluées à la fois dans les phases dissoute et particulaire. Les résultats montrent que les eaux pluviales urbaines contiennent 43 % des polluants prioritaires, 41 % des polluants dangereux prioritaires et 63 % des autres contaminants urbains recherchés.

Abstract

S. ZGHEIB, R. MOILLERON, M. SAAD, G. CHEBBO

Priority substances in urban stormwater : presence and concentration

In order to meet the regulation of the European Water Framework Directive (WFD), studies have focused on assessing the quality of industrial or wastewater effluents... But scarce are the studies dealing with urban stormwater. Stormwater can be released untreated into receiving waters and thus have an impact on aquatic ecosystems. Thus, the objective of this study was to identify the presence of 88 pollutants (28 priority substances, 17 priority

hazardous substances and 43 other urban contaminants) in stormwater. Samples were collected at the outlet of three different catchments in Paris and its nearby suburbs, with different land use pattern. Concentrations were evaluated on both the dissolved and particulate phases. Results showed that 43% of the priority pollutants, 41% of the priority hazardous pollutants and 63% of the other urban contaminants were observed in urban stormwater.