Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire

Sally Zgheib

▶ **To cite this version:**

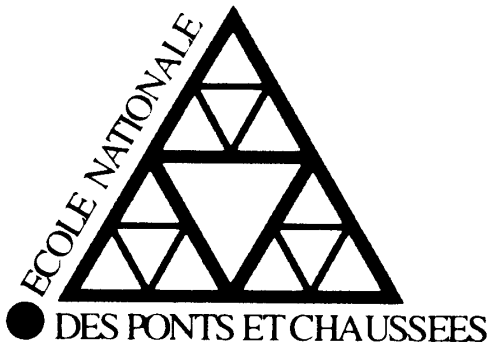
Sally Zgheib. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Hydrologie. Ecole des Ponts ParisTech, 2009. Français. NNT : 2009ENPC0909 . pastel-00554932

HAL Id: pastel-00554932
https://pastel.hal.science/pastel-00554932

Submitted on 11 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

FLUX ET SOURCES DES POLLUANTS PRIORITAIRES DANS LES EAUX URBAINES EN LIEN AVEC L'USAGE DU TERRITOIRE

par

Sally ZGHEIB

Thèse soutenue le 7 décembre 2009, devant le jury composé de :

Mme Véronique RUBAN	Rapporteur
M. Philippe GARRIGUES	Rapporteur
M. Stéphane GARNAUD	Examinateur
M. Régis MOILLERON	Directeur de thèse
M. Ghassan CHEBBO	Co-directeur de thèse

A mes parents,
A mes sœurs,
A mon frère

Remerciements

Après trois ans de recherche scientifique… je voudrais profiter, chers lecteurs, de ces lignes pour remercier toutes les personnes qui ont fait de cette expérience un très bon souvenir.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse qui m'ont fait confiance. Merci pour la grande liberté qu'ils m'ont laissée afin de réaliser ce travail, tout en restant à l'écoute et en veillant à ce que cette thèse se déroule dans de bonnes conditions.
Monsieur Régis Moilleron, mon directeur de thèse, qui m'a encouragée, pour ses conseils avisés et son suivi de près de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour sa disponibilité pour répondre à mes interrogations et mes incertitudes, pour le temps consacré aux corrections du manuscrit (même durant ses vacances !), son enthousiasme, sa gentillesse et sa bonne humeur.
Monsieur Ghassan Chebbo, mon co-directeur de thèse, pour ses idées scientifiques enrichissantes, son soutien, ses encouragements, sa bonne humeur et sa gentillesse. Je lui suis reconnaissance de l'opportunité qu'il m'a offerte pour découvrir le domaine de l'hydrologie urbaine, qui était loin de ma formation « médicale » à la base.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : Madame Véronique Ruban et Monsieur Philippe Guarrigues, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir y participer en tant que rapporteurs, ainsi que Monsieur Stéphane Garnaud qui a accepté de participer à l'évaluation de ce travail.

Ce travail de recherche n'a été possible que grâce au soutien financier et humain de plusieurs partenaires du programme de recherche OPUR : 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 (DEA93) et la direction des services de l'eau et de l'assainissement du Val de Marne (DSEA94).

Un stage de Licence, puis un stage de Master et enfin…une thèse de Doctorat…Tout un rêve qui s'est concrétisé au CEREVE. J'adresse mes remerciement aux directeurs successifs du Leesu (anciennement CEREVE), Messieurs Jean-Marie Mouchel et Bruno Tassin pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et pour m'avoir permis d'y travailler dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens à remercier la cellule technique pour sa participation active au travail expérimental de cette thèse. Un grand merci à Monsieur Mohamed Saad, pour ses conseils techniques qui ont été d'un grand support pour réussir la tâche lourde du terrain, pour son aide dans l'encadrement des stagiaires, dans les analyses… mais surtout pour son soutien et ses qualités humaines.
Merci beaucoup à Monsieur Florent Leroy, pour ses idées promptes à résoudre les problèmes sur le terrain, son enthousiasme, sa bonne humeur et son amitié.
Enfin, je remercie Mademoiselle Catherine Lorgeoux pour l'aide apportée dans l'encadrement de mes stagiaires sur les aspects analytiques et sa gentillesse.

Je souhaite remercier mes deux compagnonnes de route Céline Lacour (bonne chance pour ta nouvelle vie professionnelle) et Adèle Bressy (bon courage et à très bientôt futur docteur !) pour les bons moments et surtout pour leurs encouragements au quotidien lors de la phase de rédaction.
Merci à mes collègues du bureau pour l'ambiance chaleureuse et la bonne humeur qui règnent dans le bureau « P114 » : Pauline Robert (qui a partagé mon bureau durant les premières années, merci pour ton amitié !), puis Ali Hannouche (merci pour tes encouragements quotidiens et bonne chance pour l'avenir !) et Antoine Van de Voorde (merci pour ta gentillesse et aussi bonne chance !).
Je souhaite bonne chance et bonne continuation pour l'avenir à tous les doctorants du laboratoire : Anne Belbéoc'h, Emilie Rioust, Darine Geara, Solène Gilbert, Claire Boussard, Guido Petrucci,…

Je tiens à remercier Eddy El Tabbach et Bruno Lemaire pour les intéressantes discussions, leur gentillesse et leurs encouragements ainsi qu'à tous les chercheurs du Leesu : Marie Christine Gromaire (mon directeur de stage de Licence et de Master, merci de m'avoir transmis ta passion pour la recherche !), Daniel Thévenot, Brigitte Vinçon-Leite, Gilles Varrault, Johnny Gasperi, José-Fréderic Deroubaix, Martin Seidl, Jean-Claude Deutsch, Françoise Lucas, Ioulia Tchiguirinskaia, Daniel Schertzer…et autres que je n'aurai pas encore cités !

Je n'oublie pas les anciennes doctorantes du Leesu avec lesquelles j'ai partagé de très bons moments : Sarah Jung, Laetitia Moulin, Céline Bonhomme, Eleni Chouli…

Je voudrais dire merci aux secrétaires sympathiques du Leesu qui m'ont facilité toutes les démarches administratives. Merci à Madame Patricia Caenbergs pour son aide dans l'envoi de mes cartons d'échantillons et sa gentillesse.
Merci à Madame Annick Piazza, pour être une véritable amie et même une « mère », elle a si souvent trouvé les mots justes pour m'encourager et me remonter le moral. Enfin, merci aussi à Catherine Charleux, pour son amitié, sa bonne humeur, sa gentillesse et pour nos discussions, certes, qui vont me manquer. C'était un vrai plaisir de vous côtoyer au quotidien ! Vous avez rendu mon séjour si agréable en France !

Je remercie Madame Lina Hureiki, mon ancienne enseignante à l'Université Libanaise, pour ses conseils, ses encouragements et son amitié.

Ensuite, un grand merci à Lara Koborsy, Joëlle Hakim, Lina Bouhaya et Jessy Kfoury pour leur encouragement et leur soutien moral…simplement pour leur amitié. Je pense également à mes amis : Maha Farahat, Joanna Bodgi, Ahmad El Hajj, Bassel Seif El Dine… et tous mes compatriotes qui m'ont accompagné durant ces années.

Mille mercis à Zeinab Khanafer et Rayane Wehbé, non seulement des amies mais également des vraies sœurs. Je les remercie pour leur présence de tous les instants (difficiles et joyeux), pour leur soutien, leurs encouragements, les bons plats préparés et/ou emportés du Liban…

Les mots ne suffisent pas pour remercier ma sœur Hala. Son amitié, ses encouragements et sa bonne humeur, contagieuse au quotidien, m'ont permis de mener à bien ce travail. Je lui souhaite bonne chance pour son avenir personnel et professionnel. Je suis très fière de toi Halhoul !

J'adresse mes plus profonds remerciements à ma famille, plus particulièrement à mes grands-parents adorés, à mon parrain Tony, à ma marraine Nany et à ma tante Jamoula pour leur amour qui m'a toujours accompagné…

Pour finir, c'est à mes parents, mes sœurs et mon frère que je pense. Leur amitié, leurs encouragements, leur soutien, leurs conseils judicieux et surtout leur grand amour m'ont permis de surmonter toutes sortes de difficultés. Ils ont crû en moi. Ils ont su être toujours présents malgré les distances. Et si j'ai réussi aujourd'hui c'est grâce à eux. Ce travail leur est dédié…

A vous tous…

Sally

Résumé

FLUX ET SOURCES DES POLLUANTS PRIORITAIRES DANS LES EAUX URBAINES EN LIEN AVEC L'USAGE DU TERRITOIRE

Afin de répondre aux objectifs de la directive cadre sur l'eau (DCE 2000/60/CE) fixés par la réglementation européenne, la majorité des études se sont concentrées sur l'évaluation de la qualité des rejets industriels, des eaux usées traitées…Rares sont les études réalisées sur les eaux pluviales. Ces dernières peuvent être rejetées sans traitement dans les cours d'eau et donc avoir un impact sur l'écosystème aquatique. Ainsi, ce travail s'est intéressé, sur des bassins versant urbanisés ayant un gradient d'urbanisation allant du pavillonnaire à l'urbain dense, à la pollution des eaux pluviales puis une comparaison avec les eaux usées a été entreprise. Cette évaluation s'est traduite par la mise en place d'une liste de 88 polluants urbains à suivre dans le cadre de l'évaluation de la qualité des eaux urbaines. Puis, une méthodologie d'analyse, nommée « screening » a été développée. Elle permet une mesure des polluants urbains sous les formes particulaire et dissoute. Une notion souvent absente dans la littérature mais d'une grande importance pour les gestionnaires des réseaux d'assainissement et des stations d'épuration et de dépollution des eaux pluviales. Ce travail a ainsi permis :

- La caractérisation fine de la pollution des différents types de matrices urbaines (eaux usées de temps sec de réseaux unitaire et séparatif (n=8), eaux pluviales du réseau séparatif (n=20), dépôts du réseau unitaire (n=2) et retombées atmosphériques (n=5), en termes d'occurrence, de répartition de la pollution entre les phases dissoute et particulaire, de teneurs (mg/kg.ms), de concentrations totales (µg/L) et de flux (g/ha actif) des 88 polluants urbains ;
- La comparaison de la pollution des eaux pluviales à l'exutoire de bassins versants d'occupation du sol différente ;
- L'évaluation à l'échelle d'un bassin versant pavillonnaire de la contribution des retombées atmosphériques à la pollution des eaux pluviales ;
- L'estimation de la dangerosité des eaux pluviales à l'aide d'une approche simplifiée d'évaluation de leur impact sur le milieu récepteur avec ou sans traitement de la phase particulaire par les stations de dépollution des eaux pluviales ;
- La comparaison novatrice, sur un même échantillon, des méthodes d'analyse « standard » (conduite sur la phase totale, soit l'échantillon brut) avec notre méthode dite « screening », appliquées sur les phases dissoute et particulaire, pour 88 polluants dans un laboratoire accrédité COFRAC.

Les résultats mettent en évidence la problématique de la pollution des eaux urbaines par 66 substances chimiques sur les 88 recherchées. Les eaux pluviales strictes sont contaminées par 12 substances prioritaires, 8 substances dangereuses prioritaires de la DCE et 35 polluants urbains plus spécifiques. La pollution est essentiellement particulaire pour les HAP, les PCB, les organoétains, les métaux alors qu'elle est mieux répartie entre les deux phases pour les phtalates, les pesticides et les alkylphénols. Le ruissellement est le principal contributeur de cette pollution à l'exutoire des bassins versants pluviaux. Les polluants générés par le milieu urbain sont comparables indépendamment de l'occupation du sol exceptés pour les pesticides sur le site pavillonnaire et les COV sur le site urbain dense, plus abondants. Le rejet direct des eaux pluviales nécessite, pour certaines substances, une dilution de 10 à 1000 par le milieu récepteur pour respecter les normes de qualité environnementale. Pour les eaux usées, les polluants sont, en majorité, véhiculés sous les deux formes dissoute et particulaire à l'exception des PCB qui sont à 100 % particulaires. Enfin, l'analyse de ces polluants sur l'échantillon brut (MES de 71 à 380 mg/L) sous-estime fortement les concentrations des substances dans les eaux avec une prise en compte médiocre de la fraction particulaire de la pollution.

Mots Clés : Eaux pluviales, eaux usées, eaux de ruissellement, screening, pollution particulaire, pollution dissoute, polluants urbains, occupation du sol, réglementation sur l'eau, comparaison analytique, réseau d'assainissement séparatif, réseau d'assainissement unitaire, qualité des eaux.

Abstract

FLUXES AND SOURCES OF PRIORITY POLLUTANTS IN URBAN WATER ASSOCIATED WITH DIFFERENT LAND USE PATTERN

To meet the objectives of the Water Framework Directive (WFD 2000/60/EC) set by European legislation, most studies have focused on assessing the quality of industrial and treated wastewater discharges... Limited information is available regarding priority substances in stormwater. Stormwater may be discharged untreated into rivers and thus have an impact on the aquatic ecosystem. So, this work focused on the pollution of stormwater in urbanized watersheds with different gradient of urbanization, from residential to dense urban then a comparison with wastewaters was undertaken. This evaluation resulted in the establishment of a list of 88 urban pollutants to be followed in assessing the quality of urban water. Then, an analysis methodology, called "screening" has been developed. It allows measurement of urban pollutants in the particulate and dissolved forms. A concept often absent in the literature but of great importance for managers of sewerage and sewage treatment plants. This work has enabled:

- A detailed urban pollution characterisation (wastewater from separate and combined sewers systems (n = 8), stormwater from separate sewer (n = 20), combined sewers deposits (n = 2) and atmospheric deposition (n = 5)), by studying the occurrence, the distribution between dissolved/ particulate fractions, the pollution loads on particles (mg/kg. dw), the event mean concentrations (µg/L) and the flow (g/ha active) of the 88 urban pollutants;
- A comparison of the stormwater pollution by priority pollutants at the outlet of three watersheds having different land use pattern;
- An assessment of the atmospheric deposition contribution to the stormwater pollution on a residential suburb watershed;
- The estimate of the dangerousness of stormwater using a simplified approach for assessment of their impact on the receiving environment with or without treatment of the particulate phase;
- An innovative analytical comparison, for the 88 pollutants, done on the same sample by a certified COFRAC laboratory, between the classical procedure (carried out on bulk sample analysis) and our screening methodology (carried out on both the dissolved and the particulate fractions).

Our results highlight the problem of urban water pollution by 66 chemicals out of 88. Stormwater is contaminated by 12 priority substances and 8 priority hazardous substances of the WFD and 35 other urban pollutants. Pollution is mainly particulate for PAHs, PCBs, organotins and metals, while pollution is distributed between both phases for phthalates, pesticides and alkylphenols. Runoff is the main contributor to pollution at the outlet of storm sewer. The pollutants generated by urban areas are comparable regardless of the land use except for pesticides on the residential site and VOC on the dense urban site, where they are the more abundant. The direct discharge of stormwater requires, for certain substances, a dilution of 10 to 1000 with the receiving waters to meet environmental quality standards. For wastewater, pollutants are in majority, conveyed in both dissolved and particulate forms except for PCBs that are 100% particulate. Finally, analysis of these pollutants on the bulk sample (TSS 71 to 380 mg/L) significantly underestimates the concentrations of these substances in water due to a poor estimation of the particulate fraction.

Keywords: Stormwater, wastewater, runoff, screening, particulate pollution, dissolved pollution, urban pollutants, land use pattern, water regulations, analytical comparison, separate sewer system, combined sewer system, water quality.

Publications et Communications

Ces trois années de recherche scientifique ont fait l'objet de plusieurs publications et communications. Une distinction internationale, « Hromadka award 2008 », délivrée par le Wessex Institue of Technology, lors de la participation à la conférence « Water Pollution 2008 » en Espagne en Juin 2008, a été obtenue.

Articles publiés avec comité de lecture

1. **Zgheib S.**, Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Les polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines : Identification & Concentrations*. Techniques Sciences et Méthodes, N°7/8, pp.68-77, 2009.
2. **Zgheib S.**, Gromaire M.C., Lorgeoux C., Saad M., Chebbo G., *Sterols: a tracer of organic origin in combined sewers*. Water Science and Technology, Vol. 57, N°11, pp.1705-1712, 2008.
3. **Zgheib S.**, Moilleron R., Chebbo G., *Screening of priority pollutants in urban stormwater: innovative methodology*. Water Pollution IX. Modelling, Monitoring and Management. (Series: WIT Transactions on Ecology and the Environment), Wit Press, Vol. 111, pp. 235-244, 2008.

Actes de colloques nationaux et internationaux

1. **Zgheib S.,** Moilleron R., Chebbo G., *Analysis of urban stormwater priority pollutants : comparaison of dissolved –particulate vs bulk sample approaches*. Xenobiotics in the Urban Water Cycle , XENOWAC 2009, Paphos, Chypres, 8p, CD-Rom, 11-13 Mars 2009.
2. **Zgheib S.,** Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Suivi des polluants prioritaires urbains dans les phases dissoutes et particulaires des eaux pluviales*. Journées plénières Eau et Environnement, Lille, France, 27-28 Novembre 2008.
3. **Zgheib S.,** Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Les polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines : Identification & Concentrations*. JDHU, 3ème journées doctorales en hydrologie urbaine, pp. 79-86, Nancy, France, 14-15 Octobre 2008.
4. **Zgheib S.,** Moilleron R., Chebbo G., A*ssessment of urban priority contaminants in stormwater at the outlet of three catchments with different land use.* 2nd Euchems Chemistry Congress, Chemistry: The Global Science, Torino, Italy, abstract, 16-20 Septembre 2008.
5. **Zgheib S.,** Moilleron R., Chebbo G., *Screening of priority pollutants in urban stormwater: innovative methodology*. Water Pollution 2008, 9th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Water Pollution, Alicante, Espagne, 9-11 Juin 2008.
6. **Zgheib S.,** Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Monitoring of urban stormwater pollutants in both particulate and dissolved phases in separate sewers*. Urban waters: Ressource or Risk? 7th World Wide Workshop for Young Environmental Scientists, pp. 179-188, Paris, France, Mai 2008.
7. **Zgheib S.,** Gromaire M.C., Lorgeoux C., Saad M., Chebbo G**.,** *Sterols: a tracer of organic origin in combined sewers***.** 5th International Conference on Sewer Processes and Networks, Delft, Netherlands, 28-31 Aout 2007.

Articles en préparation

1. **Zgheib S.,** Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Partition of priority pollutants between dissolved and particulate phases: what about urban stormwater catchments? Papier en préparation.*
2. **Zgheib S.**, Moilleron R., Saad M., Chebbo G., *Comparison of dissolved-particulate vs. whole water sample analyses for urban stormwater priority pollutants. Papier en préparation.*

Sommaire

Sommaire *1*

Notations *7*

Introduction générale *9*

PARTIE I. Synthèse Bibliographique *17*

Chapitre 1 - Repères historiques de la pollution et de la réglementation de la qualité des eaux en milieu urbain *19*

I. Pollution de l'eau **20**
I.1 Substances polluantes pour l'eau 20
I.2 Bref historique de l'assainissement dans les villes 21

II. Réglementation de l'eau à travers le monde **23**
II.1 Etats-Unis 23
II.2 Union Européenne 24
II.3 France 33

III. Conclusion **38**

Chapitre 2 - Etat de connaissance des sources, du transport et des concentrations des polluants prioritaires dans les rejets urbains *41*

I. Sources de polluants en milieu urbain en temps de pluie **41**
I.1 Circulation des polluants en milieu urbain en temps de pluie 42
I.2 Emissions des polluants métalliques et organiques en milieu urbain 44

II. Les programmes de recherche européens **48**
II.1 DayWater (2002-2005) 49
II.2 SOCOPSE (2006-2009) 52
II.3 ScorePP (2006-2009) 54

III. Programmes Français d'évaluation de la qualité des rejets **57**
III.1 Limiter les sources ponctuelles de pollution 58
III.2 Evaluer la pollution en milieu urbain : les observatoires en hydrologie urbaine 60

IV. Occurrence des polluants prioritaires en milieu urbain **63**
IV.1 EUTS et EUTP en réseau unitaire 64
IV.2 Rejets de STEP urbaines 64
IV.3 Milieu récepteur 66

V. Concentrations des polluants prioritaires en milieu urbain **67**
V.1 Suivis simultanés de plusieurs familles de substances chimiques 67
V.2 Suivis de certaines familles de polluants chimiques 72

VI. Conclusion **78**

PARTIE II. Screening des polluants urbains 79

Chapitre 3 - Contexte expérimental 81

I. Choix des sites expérimentaux 81

II. Présentation et équipement des sites expérimentaux 82
II.1 ZAC Paris Rive Gauche 83
II.2 Noisy-le-Grand 85
II.3 Sucy-en-Brie 87
II.4 Clichy 90

III. Critères d'installations des préleveurs automatiques 91

Chapitre 4 - Méthodologie du screening 95

I. Sélection des polluants urbains 96

II. Intérêt de la séparation de la phase dissoute et particulairee 100

III. Recherche d'un laboratoire prestataire accrédité 102
III.1 Elaboration d'un cahier des charges 103
III.2 Soumission du cahier des charges 104
III.3 Analyse des appels d'offre 105

IV. Méthodologie de séparation et d'analyse de la phase dissoute et particulaire 108
IV.1 Echantillonnage 108
IV.2 Protocoles analytiques utilisés lors du screening 115
IV.3 Analyse complémentaires au Leesu 124

V. Comparaison entre les limites de quantification (LQ) du screening et les normes de qualité environnementale provisoire (NQEp) 128
V.1 Méthodologie 128
V.2 Cas des COV 130
V.3 Cas de la phase dissoute (D) 130
V.4 Cas de la phase particulaire (P) 131
V.5 Conclusion 132

VI. Description des campagnes de mesure 134
VI.1 Campagnes de temps de pluie 134
VI.2 Campagnes de temps sec 138

VII. Conclusion sur la méthodologie du screening 139

Chapitre 5 - Quelle(s) méthode(s) pour l'analyse des polluants organiques : Totale (T) ou Dissous / Particulaire (D/P) ? 141

I. Caractéristiques générales 142
I.1 Quels échantillons ? 142
I.2 Quelles méthodes ? 143
I.3 Quels Polluants ? 143
I.4 Méthode de traitement des données 144

II. Organoétains 145
II.1 Eaux pluviales 145
II.2 Eaux usées 147
II.3 Conclusion 148

III. HAP 148
III.1 Eaux pluviales 148
III.2 Eaux usées 149

IV. PCB 150

V. Alkylphénols 151
V.1 Eaux pluviales 151
V.2 Eaux usées 152
V.3 Conclusion 153

VI. Chlorophénols 153

VII. Pesticides 154
VII.1 1er groupe : simazine, diuron, métaldéhyde, isoproturon & DEA 154
VII.2 2e groupe : AMPA, glyphosate, aminotriazole, endrine & aldrine 157

VIII. DEHP 160
VIII.1 Eaux pluviales 160
VIII.2 Eaux usées 160

IX. Conclusion 161

PARTIE III. Caractérisation des eaux urbaines 163

Chapitre 6 - Occurrence des polluants dans les matrices urbaines 165

I. Méthodologie 165

II. Occurrence des polluants dans les eaux pluviales 166
II.1 Substances quantifiées en fonction du site 168
II.2 Substances détectées occasionnellement 170
II.3 Conclusion sur l'occurrence des polluants dans les EP 171

III. Occurrence dans les eaux usées 175
III.1 Eaux usées unitaires 175
III.2 Eaux usées collectées en réseau séparatif 178
III.3 Synthèse sur l'occurrence des substances dans les eaux usées 180

IV. Occurrence dans les dépôts de réseaux unitaires 180

V. Comparaison entre les différentes matrices urbaines 181

VI. Conclusion sur les occurrences dans les matrices urbaines 182

Chapitre 7- Répartition de la pollution dans les eaux urbaines entre phases dissoute et particulaire 187

I. Quel polluant ? Quelle phase ? Phase dissoute ou phase particulaire ? 187
I.1 Eaux pluviales 188
I.2 Eaux usées de temps sec 189

II. Méthodologie 190

III. Métaux 191

IV. Organoétains 193

V. HAP 194

VI. PCB 196

VII. Alkylphénols 196

VIII. Pesticides 198

IX. DEHP 199

X. Conclusion sur la répartition dissous-particulaire des polluants 200

XI. Teneurs observées dans les eaux urbaines 201

XI.1 Teneurs pour les eaux pluviales 201
XI.2 Teneurs pour les eaux usées de temps sec et dans les dépôts du réseau unitaire 207
XI.3 Comparaison entre les teneurs pour les EP et les EUTS 212

XII. Conclusion 212

Chapitre 8 – Polluants dans les eaux urbaines : concentrations et impact sur le milieu récepteur 215

I. Méthodologie 215

II. Paramètres globaux 216

III. Métaux 218

IV. Organoétains 220

V. HAP 222

VI. PCB 230

VII. Alkylphénols et chlorophénols 232

VIII. Phtalates 234

IX. Pesticides 236

X. COV 238

XI. Impact sur le milieu récepteur des rejets d'eaux pluviales 240
XI.1 Méthodologie 240
XI.2 Cas des eaux pluviales 242
XI.3 Efficacité du traitement de la pollution particulaire 243

XII. Conclusion 246

Chapitre 9 - Sources et flux des polluants dans les eaux pluviales à l'exutoire des réseaux séparatifs 249

I. Méthodologie 249

II. Paramètres globaux 251

III. Organoétains 254

IV. HAP 255

V. PCB 260

VI. Alkylphénols 262

VII. DEHP 264

VIII. Pesticides 265

IX. Métaux 267

X. Conclusion 268

Conclusion générale & Perspectives 273

Références Bibilographiques 281

Liste des figures 297

Liste des tableaux 301

Annexes ***303***
Annexe 1 – Listes des polluants ***305***
Annexe 2 – Cahier des charges ***309***
Annexe 3 - Analyses sur les phases particulaires, dissoutes et totales des polluants urbains ***323***
Annexe 4 – Comparaison D/P vs T ***325***
Annexe 5 – Occurrence des polluants ***335***
Annexe 6 – Facteur de dilution par site ***343***
Annexes 7 – Lexique ***347***

Notations

D	Concentration dissoute en µg/L
D+P	Concentration totale calculée à partir de la somme des concentrations dissoute et particulaire en µg/L
P*	Teneur en µg/g
P	Concentration particulaire en µg/L
T	Concentration totale en µg/L
4-C-3-MP	4-chloro-3-méthylphénol
4-NP	4-(para)-nonylphénol
4-OP	4-n-octylphénol
4-TBP	Para-ter-butylphénol
4T-OP	Para-tert-octylphénol
A	Anthracène
Ace	Acénaphtène
ACP	Analyse en composante principale
Acyl	Acénaphtylène
AMPA	Acide alpha-amino-3-hydroxy-5-méthyl-4-isoxazolepropionic
ANR	Agence nationale de la recherche
AP	Alkylphénol
B(a)A	Benzo[*a*]anthracène
B(a)P	Benzo[*a*]pyrène
B(b)F	Benzo[*b*]fluoranthène
B(k)F	Benzo[*k*]fluoranthène
BP	Benzo[*g,h,i*]pérylène
BV	Bassin versant
CE	Commission européenne
Chry	Chrysène
CO	Couche organique
COST	Coopération européenne dans le domaine de la recherche scientifique et technique
COV	Composés organiques volatils
COHV	Composés organiques halogénés volatils
CP	Chlorophénol
CSTEE	Comité scientifique toxicité, écotoxicité et environnement
CWA	Clean water act
D(a,h)A	Dibenzo[*a,h*]anthracène
DBT	Dibutylétain
DCE	Directive cadre sur l'eau
DDD	2,2-Bis-(4-chlorophényl)-1,1-dichloroéthane
DDE	2,2-Bis-(4-chlorophényl)-1,1-dichloroéthene
DDT	2,2-Bis-(4-chlorophényl)-1,1,1-trichloroéthane
DEA	Déséthylatrazine
DEA 93	Direction de l'eau et d'assainissement du département de la Seine Saint-Denis
DEHP	Di(2-éthylhexyl)phtalate
DES	Déséthylsimazine

DG	dépôt grossier
DO	Déversoir d'orage
DSEA94	Direction des services de l'eau et d'assainissement du Val-de-Marne
EP	Eaux pluviales
ER	Eaux de ruissellement
ERU	Eau résiduaire urbaine
EU	Eaux usées
EUTP	Eaux usées de temps de pluie
EUTS	Eaux usées de temps sec
EUTS-séparatif	Eaux usées de temps sec issu d'un réseau séparatif
EUTS-unitaire	Eaux usées de temps sec issu d'un réseau unitaire
F	Fluorène
Fluo	Fluoranthène
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IP	Indeno[*1,2,3-c,d*]pyrène
IPPC	Prévention et réduction intégrées de la pollution
LD	Limite de détection
Leesu	Laboratoire eau, environnement et systèmes urbains
LQ	Limite de quantification
max	Valeur maximale
MBT	Monobutylétain
méd.	Valeur médiane
MEEDDAT	Ministère de l'écologie de l'énergie du développement durable et de l'aménagement du territoire
MEEDDEM	Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer (anciennemnt MEEDDAT)
MES	Matières en suspension
min	Valeur minimale
moy	Valeur moyenne
n	Nombre d'échantillons
N	Naphtalène
NP	Nonylphénols ramifiés
NQE	Normes qualité environnementale
NQE-MA	Normes qualité environnementale pour une concentration moyenne annuelle
NQEp	Normes qualité environnementale provisoire
OPUR	Observatoire des polluants urbains
P	Phénanthrène
PBDE	Polybromodiphényléther
P_t	Phosphore total
PBT	Persistance, bioaccumulation et toxicité
Pt	Platine
PC	Pentachlorophénol
PCB	Polychlorobiphényles
PNUE	Programme des nations unies pour l'environnement
Pyr	Pyrène
RT	Retombées atmosphériques totales
RUTP	Rejets urbains de temps de pluie
sdp	Substances dangereuses prioritaires
SIAAP	Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne
sp	Substances prioritaires
STEP	Stations d'épuration
TBT	Tributylétain
US-EPA	Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis
ZAC	Zone d'Aménagement Concertée

INTRODUCTION GENERALE

« Quand on ne sait pas, on ne se pose pas trop de questions, mais quand on commence à disposer d'un début d'explication, on veut à tout prix tout savoir, tout comprendre »

Bernard Werber

Introduction générale

L'eau a toujours figuré au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'Homme. Cependant, la raréfaction de cette ressource, la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXI^{ème} siècle. Une dégradation fortement liée, non seulement aux pathogènes biologiques, mais également aux produits chimiques fabriqués par l'Homme. Leur présence dans l'environnement, et plus particulièrement dans l'eau, est un phénomène sans précédent dans l'histoire de l'humanité par leur quantité et leur diversité. Ils sont responsables de cas de pollution de plus en plus importants et récurrents rendant très difficile voire impossible la préservation de la qualité des écosystèmes. Cependant, une prise de conscience du risque lié à l'utilisation des substances chimiques s'est développée suite à de nombreuses études scientifiques portant sur leur identification, leur comportement, leur transfert et leur devenir dans l'environnement. Elle a aussi conduit à l'adoption et à la mise en œuvre de plusieurs textes réglementaires fixant, depuis 1970, des objectifs pour limiter, diminuer et même supprimer certains de ces polluants chimiques considérés comme « toxiques » ou « prioritaires » par le Clean Water Act aux Etats Unis, « prioritaires » ou « dangereuses prioritaires » par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) « substances émergentes » et/ou « substances pertinentes » en France. Toutes ces différentes terminologies sont utilisées dans le cadre du suivi de la qualité des eaux.

Néanmoins, les sources d'introduction de polluants dans le milieu naturel sont diverses. Elles peuvent être ponctuelles ou diffuses. La pollution par les sources ponctuelles a masqué, pendant longtemps, celle causée par les rejets urbains de temps de pluie (RUTP)[1]. La prise en compte de ces derniers s'est développée avec les progrès de l'épuration des eaux résiduaires industrielles et domestiques. La pollution générée par le temps de pluie est issue de sources potentielles diffuses et multiples à relier aux différents types d'activités d'une métropole, de l'habitat au transport ainsi qu'aux émissions polluantes dans l'atmosphère (industries, automobiles). C'est une pollution mobilisée par la pluie et plus particulièrement au cours de son ruissellement. Elle est aussi très

[1] Ces rejets constituent « l'ensemble des rejets se produisant par temps de pluie à l'interface du système d'assainissement d'une agglomération et du milieu récepteur » (Chebbo *et al.* 1995), c'est à dire les rejets à l'exutoire des collecteurs strictement pluviaux, les surverses des collecteurs unitaires, les rejets au cours de la pluie des stations d'épuration.

variable puisqu'elle est liée à un phénomène aléatoire « la pluie » et à l'importance de son intensité (Burton and Pitt 2002b). De nombreuses études consacrées à la pollution des RUTP, menées depuis 1970, ont confirmé l'importance de cette pollution et son impact sur les milieux aquatiques (Chebbo 1992; Saget 1994; Gromaire-Mertz 1998; Burton and Pitt 2002b). Les résultats obtenus, ont certes permis d'acquérir des informations sur les caractéristiques des RUTP notamment en polluants globaux (MES, DCO, BDO, NTK…) mais délivrent rarement des indications sur les polluants organiques et prioritaires. De plus, la majorité des études s'est focalisée sur la qualité des RUTP en réseau unitaire alors que celles étudiant la qualité des eaux pluviales issues de réseaux séparatifs sont restées plus rares (à l'exception des études de l'US EPA (Burton and Pitt 2002a)). En effet, il existe pour les premiers une directive européenne relative aux eaux urbaines résiduaires (directive 91/271/CE du 21 mai 1991), qui impose un traitement des surverses unitaires pour les événements non exceptionnels. Tandis qu'aucun texte règlementaire européen ou français ne vise directement la qualité des rejets d'eaux pluviales. Ces dernières rejoignent le milieu récepteur, en général, sans aucun traitement. Une connaissance de leur qualité s'avère nécessaire pour la reconquête du milieu naturel en relation avec les prescriptions de la DCE. Enfin, la mise en œuvre de cette législation implique la définition de réseaux de surveillance dont l'efficacité est basée sur la fiabilité des données analytiques acquises et la capacité de fournir des concentrations pour les substances avec des limites de quantification inférieures aux normes de qualité environnementales (NQE). Actuellement, les analyses sont effectuées, dans un cadre réglementaire, sur la phase totale voire la phase dissoute de l'échantillon sans prendre véritablement en considération les particules. Plusieurs études récentes (Coquery *et al.* 2005; Lepom *et al.* 2009; Vignati *et al.* 2009) s'interrogent sur la « qualité » des résultats obtenus pour les polluants fixés sur les particules. Une concentration inférieure à la limite de détection d'une substance prioritaire dans un échantillon analysé par un laboratoire accrédité, serait-elle une conséquence d'une sous-estimation par la méthode standardisée ? De plus, la connaissance de la pollution liée aux particules est d'ailleurs une notion de premier ordre lors des procédés de traitement des eaux, qui reste lacunaire jusqu'à présent dans la littérature pour les polluants prioritaires. La répartition des contaminants entre phases dissoute et particulaire permettrait d'orienter les stratégies de gestion (et de traitement) des eaux et de mieux comprendre le devenir des contaminants dans le milieu récepteur.

Ce doctorat est réalisé au Leesu (Laboratoire eau environnement systèmes urbains, ex-Cereve), dans le cadre du programme de recherche OPUR (Observatoire des polluants urbains) en île de France. Ce programme, initié en Ile de France en 1994, vise à améliorer les connaissances sur les sources, les flux et les mécanismes de génération et de transport des polluants dans les bassins urbanisés. Les recherches menées lors de la première phase de ce programme (1994-2000), intitulée « génération et transport de la pollution des rejets urbains de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire », et la deuxième phase (2001-2006), intitulée « évolution spatiale des

caractéristiques et des origines des polluants dans un réseau d'assainissement unitaire », se sont focalisées sur les zones urbaines denses drainées par des réseaux d'assainissement unitaires, avec une application au cas de Paris *intra-muros*. Elles ont mis en évidence l'importance de la contamination des RUTP et la nature des polluants qu'ils peuvent véhiculer (métaux et HAP plus particulièrement) (Saget 1994; Gromaire-Mertz 1998; Garnaud 1999; Rocher *et al.* 2004b). Face aux nouvelles interrogations sur la qualité des eaux pluviales, issues de réseaux pluviaux stricts, dans des zones périurbaines moins denses, la troisième phase d'OPUR a été initiée en 2006 et vise à étendre, d'une part, la zone d'investigation à la banlieue parisienne et, d'autre part, à élargir le panel de polluants, pour couvrir les polluants prioritaires pour lesquels les données sont actuellement très rares voire inexistantes dans les RUTP.

Cette thèse s'intègre dans la phase 3 du programme OPUR et étudie une panoplie de polluants urbains parmi lesquels figurent les polluants prioritaires. Ce travail souhaite fournir de nouvelles informations sur la qualité des eaux pluviales strictes à l'exutoire de bassins versants urbanisés et sur celle des eaux usées de temps sec issues de réseau séparatif et de réseau unitaire. Les principaux objectifs sont :

- La mise en place d'une méthodologie permettant de quantifier les polluants prioritaires et urbains dans les eaux urbaines, à la fois sur les phases dissoute et particulaire. La démarche porte sur l'établissement d'une collaboration avec un laboratoire accrédité afin d'évaluer la potentialité de ces organismes à conduire des analyses de ce type ;
- La comparaison des méthodes d'analyses de la phase totale (méthode dite « standard ») avec la méthode d'analyse séparée des phases dissoute et particulaire ;
- L'étude de la répartition de la pollution entre les phases particulaire et dissoute des polluants prioritaires dans différents types de matrices urbaines :
    - Les eaux pluviales en réseau d'assainissement séparatif avant leur rejet dans le milieu naturel ou leur traitement par les SDEP (station de dépollution des eaux pluviales) ;
    - Les eaux usées de temps sec de réseaux d'assainissement unitaire et séparatif avant leur traitement en STEP (station d'épuration).
- La caractérisation des eaux pluviales du réseau séparatif pour différents types d'occupations du sol (pavillonnaire, urbain dense et urbain très dense) et l'étude de leur variabilité spatiale ;
- L'estimation de la contribution des retombées atmosphériques et du ruissellement de chaussées en relation avec le type d'occupation du sol à la pollution des eaux pluviales à l'exutoire de ces réseaux ;

- L'évaluation du risque des eaux pluviales lors de leur rejet en milieu naturel sans traitement.

Ce présent document discute les aspects généraux de la pollution des eaux urbaines par les polluants prioritaires. Il s'organise autour de quatre parties. La **Partie 1** constitue une étude bibliographique qui comporte successivement un historique de la pollution, de l'assainissement de l'eau dans les villes et les principaux textes règlementaires visant la qualité du milieu récepteur (**Chapitre 1**). L'état de l'art sur les connaissances des sources, du transport et des concentrations des polluants dans l'eau à travers le monde est présenté sous forme d'un panorama des principaux programmes de recherche s'intéressant au suivi et à la réduction de la pollution au niveau européen et français (**Chapitre 2**).

La **Partie 2** est consacrée au contexte expérimental. Le cadre technique est décrit dans le **chapitre 3** donnant les détails sur le choix, les caractéristiques et la mise en place des sites expérimentaux et leurs équipements. Le **chapitre 4** s'intéresse au choix des polluants urbains pour établir une liste convenable de polluants pouvant être générés par les eaux pluviales urbaines. Puis il présente le développement d'une méthodologie de mesure de ces polluants à la fois sur les phases dissoute et particulaire. Le **chapitre 5** clôture la partie 2 par une validation de la méthodologie développée en la comparant à la méthode standard appliquée en routine dans les laboratoires accrédités COFRAC.

La **Partie 3** aborde la caractérisation de la pollution des eaux urbaines. Le **chapitre 6** apporte des informations sur l'occurrence des polluants dans les différentes matrices (eaux pluviales, eaux usées et dépôts), pour différentes types d'occupation du sol (pavillonnaire, urbain dense et urbain très dense). Le **chapitre 7** fournit les répartitions des polluants dans les phases dissoute /particulaire et leurs teneurs particulaires. Le **chapitre 8** évalue les concentrations de ces polluants et leur impact potentiel sur le milieu récepteur. Une estimation des flux est décrite dans le **chapitre 9**. Cette thèse se termine par une synthèse des résultats les plus importants qui ont été obtenus et sur les perspectives qu'ils ouvrent pour les recherches futures.

Au cours de la phase 3 du programme OPUR, trois thèses, dont celle-ci, s'intéressent aux polluants organiques. Les deux autres thèses en cours sont :

- la thèse d'Adèle Bressy (2006-2010) qui porte sur l'effet de la gestion en amont des eaux pluviales et sur leur contamination par les métaux, HAP, PCB et alkylphénols ;
- la thèse de Solène Gilbert (2008-2011) qui se concentre sur l'efficacité des stations de dépollution des eaux pluviales sur l'abattement des PBDE et des alkylphénols.

Bien que chacune de ces thèses traite une problématique spécifique, elles visent toutes à évaluer la qualité des eaux pluviales. Cette thèse se situe en amont puisqu'elle permet d'évaluer un large spectre de polluants sur plusieurs types de matrices urbaines et pour plusieurs types d'occupation

du sol. Ce qui implique des recherches sur certaines familles de polluants non suivies jusqu'à maintenant dans les eaux urbaines. Les deux autres s'intéressent à un nombre limité de polluants permettant alors d'appréhender l'efficacité de gestion et de traitement des eaux pluviales.

PARTIE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

« Quand il s'agit d'histoire ancienne, on ne peut pas faire d'histoire parce qu'on manque de références. Quand il s'agit d'histoire moderne, on ne peut pas faire d'histoire, parce qu'on regorge de références »

Charles Péguy

Chapitre 1 - Repères historiques de la pollution et de la réglementation de la qualité des eaux en milieu urbain

Le terme « pollution », dans son sens actuel, est récent. En effet, le *Petit Larousse* de 1958, le définit comme une profanation, une souillure ; ce n'est qu'avec le *Robert* de 1970 que « pollution » est associée à la notion de rendre malsain, dangereux. De ce fait, lorsqu'il se produit des dommages pour la nature par l'introduction de substances xénobiotiques, on parle de *pollution de l'environnement* (angl. *environnemental pollution*).

Au niveau mondial, l'intérêt pour la pollution de l'environnement s'est traduit par des « sommets de la Terre » ayant lieu tous les dix ans. Ce sont des rencontres entre dirigeants mondiaux qui constituent une occasion pour se pencher sur l'état de l'environnement de la planète, et pour définir les moyens de stimuler le développement durable au niveau mondial. Trois sommets se sont tenus jusqu'à maintenant, le quatrième aura lieu en 2012 :

- Le premier sommet de la terre a eu lieu à Stockholm en Suède du 5 au 16 juin 1972. Cette « Conférence des Nations Unies sur l'environnement humain » (CNUEH) a placé pour la première fois les questions écologiques au rang de préoccupations internationales. Elle a abouti à la création du programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) pour améliorer les conditions de vie et chercher à lier le développement et l'environnement ;

- Le deuxième sommet de la terre a eu lieu à Rio de Janeiro du 3 au 14 juin 1992 sous l'égide de l'Organisation des Nations Unies. De cette « Conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement » (CNUED), deux grandes préoccupations sont ressorties : (1) la détérioration de l'environnement et la capacité des écosystèmes à entretenir la vie, et (2) les progrès économiques et la nécessité de protéger l'environnement ;

- Le troisième sommet de la terre a eu lieu à Johannesburg du 26 août au 4 septembre 2002 toujours sous l'égide des Nations Unies « Sommet mondial sur le développement durable » (SMDD). Ce sommet constituait une occasion de faire le bilan et de compléter le programme lancé lors du Sommet de Rio ; il était axé autour du développement durable. L'eau (évolution des ressources en eau, nécessité d'une consommation rationnelle, assainissement de l'eau...) était parmi les thèmes prioritaires traités.

D'ailleurs, pour étudier la pollution de l'environnement, il faut tenir compte de trois types de pollution : la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau. La nature de cette pollution peut être chimique ou biologique. Nous nous focaliserons, ici, sur la pollution chimique de l'eau et plus spécifiquement celle résultant du milieu urbain. Quelles sont les substances chimiques responsables de la pollution de l'eau ? Comment l'Homme a-t-il essayé d'assainir l'eau en ville ? Les réponses à ces deux questions constitueront la première partie de ce chapitre.

Afin de mieux gérer la pollution chimique de l'eau plusieurs lois de portée internationale, européenne et française ont été adoptées. Elles ont dressé des listes de substances considérées comme dangereuses, toxiques, prioritaires, pertinentes, etc. Il en résulte donc plusieurs définitions du terme de « polluant » responsable de la dégradation de la qualité de l'eau. Ces textes règlementaires et leur évolution depuis 1970 constituent le cœur de la deuxième partie de ce chapitre.

I. Pollution de l'eau

I.1 Substances polluantes pour l'eau

L'Homme est une partie intégrante des écosystèmes terrestres. Pour répondre à ses besoins sans cesse plus importants en termes alimentaire et sanitaire, il a synthétisé volontairement toutes sortes de molécules de plus en plus complexes, comme les médicaments à usage médical ou vétérinaire, les produits phytosanitaires, les plastifiants, etc. Ses activités ont généré ou augmenté la présence naturelle d'autres contaminants, sans réelle maîtrise de leur gestion. *In fine*, il a modifié les cycles naturels, comme celui de l'eau, en dégradant sa qualité et en cherchant à canaliser son écoulement.

On entend par *substances polluantes pour l'eau* celles qui rendent l'eau impropre à sa consommation ou qui dégradent certaines de ses propriétés (Bliefert and Perraud 2001). Parmi ces composés, outre certains composés biologiquement dégradables comme les substances nutritives, on compte aussi de nombreux polluants difficilement voire pas dégradables, par exemple ceux qui contiennent des huiles minérales, des résidus de pesticides, des métaux ou des hydrocarbures halogénés. Dans le cas idéal, les déchets organiques se décomposent par autoépuration biologique jusqu'à minéralisation complète pour finir sous forme de substances inorganiques. D'autres polluants, introduits dans l'environnement par l'industrie, sont pratiquement réfractaires à toute forme de dégradation par voie biologique (les PCB, les PBDE…). Leur teneur augmente dans les eaux, les sédiments et les organismes aquatiques.

Plus récemment la dangerosité de certains nouveaux polluants, dits *substances émergentes,* a été prise en considération par les toxicologues et les pouvoirs publics. D'après François Ramade (communication personnelle), ce sont généralement des substances nouvellement commercialisées

et qui présentent un certain degré de nocivité pour l'environnement ou, au contraire, des substances anciennes dont la dangerosité pour l'environnement aquatique a été sous-estimée. Il existe encore un manque de connaissance sur les niveaux d'exposition et/ou sur leur toxicité pour les eaux (ex. substances pharmaceutiques, nouveaux pesticides et leur produit de dégradation, surfactants, etc.).

I.2 Bref historique de l'assainissement dans les villes

Les relations entre l'eau et la ville sont très anciennes et complexes. Au cours des siècles, l'Homme a toujours cherché à construire les villes à proximité d'une rivière ou d'un fleuve afin de pouvoir facilement exploiter et bénéficier de ces ressources. L'aménagement du territoire est ensuite devenu une de ses préoccupations. L'urbanisation et l'industrialisation sont devenues plus prégnantes avec l'augmentation de la population. L'eau a toujours été considérée comme un « élément de (sur)vie ». Pour cette raison, l'Homme a, depuis l'origine de l'habitat, imaginé différentes techniques susceptibles de lui permettre de maîtriser son environnement pour avoir une eau de qualité. L'assainissement urbain, compris au sens large (assainir = rendre sain), constitue l'une de ces techniques qui n'a cessé d'évoluer au cours du temps. L'objectif premier était d'améliorer la salubrité des agglomérations, en évacuant le plus rapidement possible les eaux usées vers le milieu naturel (Chocat and Eurydice92 1997). Au Moyen Age, dans les grandes villes, d'Europe occidentale par exemple Paris, les habitants bénéficiaient de l'eau de rivière et rejetaient les eaux usées dans de petits ruisseaux servant d'égouts à ciel ouvert y compris pour les eaux pluviales, c'était l'époque du « tout à la rue ». Suite à la grande peste de 1348, le premier règlement de police pour l'assainissement de la ville est publié en 1350 (Figure 1). A cette époque, les fleuves, les ruisseaux et les lacs étaient utilisés comme moyens de transport des déchets : des manufactures de laine, des laveries, des tanneries, des forgerons etc. avaient souvent le droit de rejeter leurs déchets dans les fleuves, pendant la nuit (il s'agissait des déchets liquides comprenant par exemple des colorants pour les textiles, des substances servant à la préparation des cuirs ou des acides et des bases pour le traitement des surfaces de métaux) ; des droits similaires étaient octroyés aux teintureries et aux abattoirs. Les problèmes d'environnement ont eu très tôt des conséquences sur la planification au niveau des villes. Ainsi par exemple, les élus de la ville de Paris, en 1366, imposaient aux bouchers et aux tanneurs de s'installer en dehors de l'agglomération, et en aval du fleuve, et d'évacuer les déchets loin de la ville. Leurs rejets ne devaient plus contaminer leur propre ville (Bliefert and Perraud 2001). Des lois identiques n'ont été mises en place à Philadelphie et à New York que 400 ans plus tard.

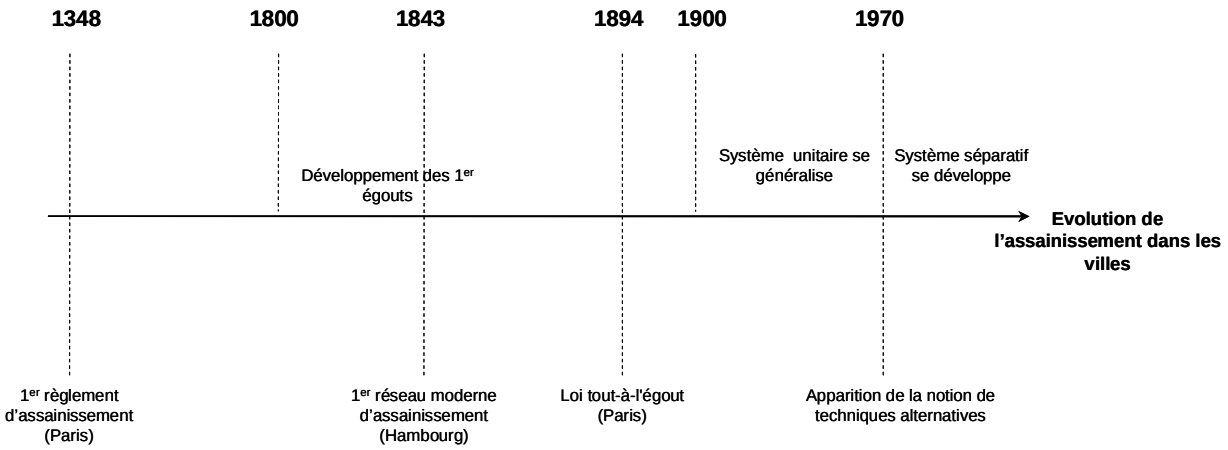


Figure 1. Histoire de l'assainissement dans les villes

Ce mode de gestion des eaux usées connaîtra en Europe une véritable révolution à partir du milieu du XVIIIe siècle avec le développement des premiers égouts entre 1800 à 1850. Suite aux grandes épidémies de choléra (1832 à Paris, 1848 à Londres, 1849 à New York), les hygiénistes définissent les principes fondateurs du réseau d'assainissement et imposent son usage. Ainsi, le premier réseau « moderne » d'assainissement est construit à Hambourg en 1843. En France, avec la loi sur le « tout-à-l'égout » à Paris (1894), le système d'assainissement se généralise à l'ensemble de la France dès le début du 20ème siècle. Les premiers réseaux sont de type unitaire, ce qui donnera satisfaction pendant une quarantaine d'années.

Le concept « hygiéniste » fut suivi, au cours de la première moitié du 20ème siècle, par le concept « hydraulique ». En France, il fut marqué par la production de la Circulaire Générale 1333 de 1949 qui introduisit, en particulier, une approche originale du calcul des apports pluviaux urbains due à l'académicien Albert Caquot. A la fin des années 1950, la révolution des modes de production agricole et la croissance de la production industrielle entraînèrent une véritable explosion de la démographie urbaine des pays industrialisés. A la fin des années 1960 ces conséquences devinrent un peu partout évidentes, et avec elles leur cortège de nuisances de tous ordres : inondations fréquentes, dysfonctionnements permanents des ouvrages de collecte, de transport et de traitement, pollutions graves des milieux récepteurs fragiles. Cette situation fut ainsi à l'origine de l'émergence de l'hydrologie urbaine scientifique.

Dans le milieu des années 1970, parallèlement au développement de l'habitat à la périphérie des grandes villes dans les pays développés, l'accroissement de l'imperméabilisation nécessite une extension des réseaux secondaires de collecte pour éviter les débordements et les inondations en temps de pluie. Ainsi, le bassin de rétention est apparu comme une alternative au réseau dans les considérations techniques en France. Il s'agit alors d'un changement de philosophie complet en ce qui concerne les eaux pluviales urbaines. Il y a un passage d'un objectif d'évacuation des eaux le plus vite et le plus loin des agglomérations, à un objectif de rétention de ces eaux au plus près de

leur production (Chocat and Eurydice92 1997). Ceci a conduit à l'essor de techniques alternatives comme le stockage et l'infiltration, et à la notion de gestion en temps réel des systèmes d'assainissement par temps de pluie à l'aide des techniques généralement employées en métrologie radar et dans les procédés industriels. A l'orée des années 1960, la dégradation de la qualité de l'eau devient une réalité observable. Les usines et les villes sont rendues responsables de la pollution de l'eau. Il devint nécessaire d'établir une règlementation pour lutter contre cette pollution.

II. Réglementation de l'eau à travers le monde

Dans les sections suivantes, nous présenterons d'une façon succincte l'évolution de la réglementation environnementale, et plus particulièrement celle concernant l'eau, pour les Etats-Unis et d'une façon plus détaillée pour l'union européenne et la France.

II.1 Etats-Unis

Aux Etats-Unis, l'année 1970 a été marquée par la naissance du premier mouvement moderne, symbolisée par la première fête de la journée de la terre « Earth Day » le 22 avril, démontrant un intérêt pour la pollution de l'eau, de l'air et la préservation de la nature (Ausubel *et al.* 1995). Cette année est aussi marquée par la création de l'Agence de Protection de l'Environnement aux Etats-Unis (US-EPA), porteuse de deux programmes fédéraux sur la santé publique (Health Education and Welfare National Air Pollution Control Administration (NAPCA)) et la qualité des eaux (Federal Water Quality Administration (FWQA)).

II.1.1 Le Clean Water Act (CWA)

La première loi fédérale dite « Clean Water Act » (CWA), adoptée en 1972, établit les bases pour limiter les rejets de polluants dans les eaux. La section 307 de cette loi arrête une liste de polluants prioritaires pour lesquels l'US-EPA définit des critères de qualité pour les eaux et fixe des limites pour les rejets industriels. La liste de polluants prioritaires a été établie et suivi en 1977. Elle regroupe 126 substances chimiques individuelles (113 substances organiques et 13 substances inorganiques) pour lesquelles l'US-EPA a publié également des méthodes d'analyse. Les révisions de cette liste sont restées relativement peu nombreuses depuis sa mise en place. A l'exception de la révision de 1981 pour laquelle deux polluants furent retirés de la liste en raison de leur faible solubilité dans l'eau et leur volatilité très élevée (dichlorodifluorométhane et trichlorofluorométhane) et un autre (bis(chlorométhyl) éther) à cause de sa courte durée de demi-vie dans l'eau (30 secondes).

Dans le Clean Water Act, une liste des 65 polluants toxiques est référencée au paragraphe 307(a)(1) (« Code of Federal Regulations : 40 CFR 401.15 »). Trois critères différencient la liste des polluants toxiques et la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA :

- Un polluant toxique peut désigner un groupe chimique de substances et non pas une substance individuelle ;
- Pour certains polluants toxiques, il n'existe pas de méthode d'analyse normalisée contrairement aux polluants prioritaires ;
- Certains polluants toxiques sont inclus dans la liste des polluants prioritaires lorsqu'ils sont analysables.

La loi américaine attribue également des seuils à d'autres paramètres dits « polluants classiques » comme les matières en suspension (MES) et la demande biologique en oxygène (DBO), les coliformes fécaux, les graisses et le pH.

II.1.2 Quid des eaux pluviales aux Etats Unis ?

L'EPA, sous l'égide du CWA, a prohibé la décharge des polluants directement dans les eaux de surface sauf si le NPDES (National Pollutant Discharge Elimination System) accorde une autorisation. C'est un programme mis en œuvre dans le cadre du CWA en 1972. Il vise à règlementer les rejets ponctuels de chaque Etat pour préserver, protéger et restituer la qualité des eaux des rivières, des lacs et des ruisseaux. Il concernait, dans un premier temps, les rejets industriels et les rejets issus des stations d'épuration municipales. Les rejets d'eaux pluviales étaient plutôt limités aux zones industrielles. Il exigeait leur traitement dans les installations produisant des produits chimiques, y compris la fabrication de produits chimiques organiques industriels. Ce traitement devrait supprimer une grande partie des flux de polluants classiques, tels que les MES et la DBO, ainsi que des polluants toxiques, tels que certains métaux et composés organiques.

Mais les EP urbaines peuvent aussi générer des polluants. Elles sont l'une des causes majeures de pollutions des eaux des Etats-Unis (Pitt *et al*. 1995; Burton and Pitt 2002b). C'est pour cette raison que l'EPA a adopté deux phases de NDPES, en 1990 et 1999. Elle a étendu la règlementation pour exiger une demande d'autorisation de rejets des EP issues : (1) des chantiers de construction ; (2) des zones urbaines supérieures ou égales à 100 000 habitants assainies en réseaux d'EP séparatifs. Elle a mis en œuvre des programmes et des pratiques pour contrôler la pollution liée aux eaux pluviales urbaines.

II.2 Union Européenne

Les ressources en eau de surface ou souterraines, doivent être protégées. C'est dans ce contexte que les premières actions ont été engagées au niveau des différents pays de l'Union Européenne (Figure 2).

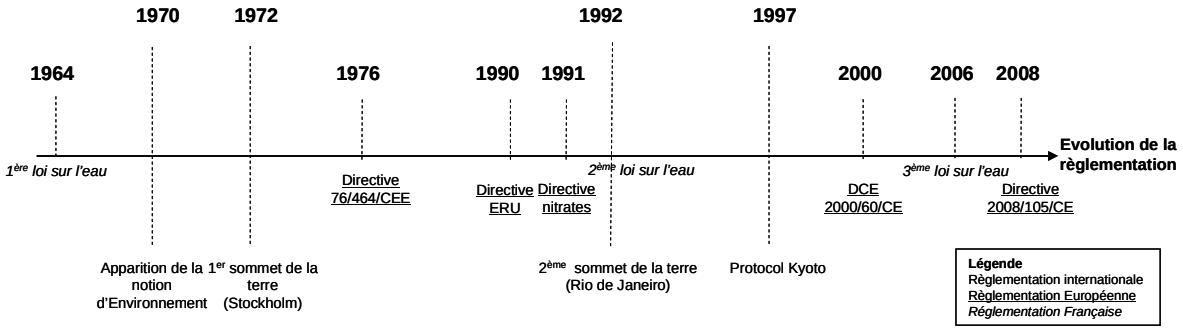
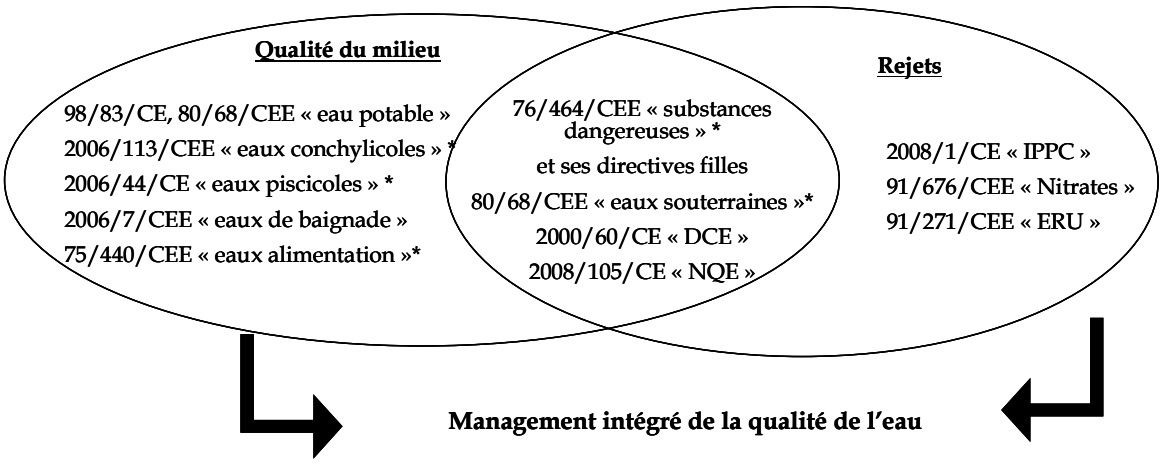


Figure 2. Dates clés pour la règlementation de l'eau

En effet, à l'orée des années 1950, l'accès à l'eau potable et à l'assainissement était peu développé en Europe. Pour y remédier, les gouvernements ont promu des politiques de grande ampleur dans le but de fournir de l'eau potable à leur population. Elles ont été complétées à partir des années 1970 par la réduction des rejets de substances toxiques et la préservation de la qualité de l'eau dans l'Union Européenne (Figure 3). Ainsi tout un panel réglementaire a été élaboré.



** Directives destinées à être abrogées par la directive cadre sur l'eau en 2013*

Figure 3. Directives pour la gestion intégrée de la qualité de l'eau

Qualité des eaux marines. L'Union Européenne s'est fixée des objectifs de protection et de réduction de la pollution des eaux marines en intégrant diverses conventions internationales : la convention OSPAR (http://www.ospar.org/) pour l'Atlantique du Nord-est (1972), la convention Helcom (1992) (http://www.helcom.fi/) pour la mer Baltique (versions antérieures en 1972 et 1974), la convention de Barcelone (http://www.unepmap.org/) pour la mer Méditerranée (1976).

Qualité des différents types d'eaux. Entre 1976 et 2006, plusieurs directives ont eu pour objet la protection des ressources et pour la production d'eau potable (directive 98/83/CE), des eaux de baignade (directive 2006/7/CE remplace la directive 76/160/CEE), des eaux piscicoles (directive 2006/44/CE remplace la directive 78/659/CEE) et des eaux conchylicoles (directive 2006/113/CE

& directive 79/923/CEE). Cette dernière directive sur la qualité requise des eaux conchylicoles sera abrogée par la directive 2000/60/CE en 2013 (Figure 3).

Règlementations des rejets dans le milieu aquatique. Dans les années 1990, d'autres directives ont été adoptées pour réglementer les sources de pollution, il en est ainsi :

- De la directive 96/61/CE de 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution (IPPC). Elle a pour objectif d'imposer une approche globale de l'environnement pour la délivrance des autorisations aux grandes installations industrielles. Celle-ci a été remplacée par la directive 2008/1/CE (15 janvier 2008) ;

- De la directive relative aux Eaux Résiduaires Urbaines (ERU) du 21 mai 1991, n°91/271/CEE, obligeant les Etats-membres à s'équiper de systèmes de collecte et de traitement des eaux usées domestiques ;

- De la directive relative aux rejets agricoles concernant la réduction de la pollution des eaux par les nitrates d'origine agricole c'est la directive « Nitrates » du 12 décembre 1991 n°91/676/CEE.

Rejets & Qualité. Plusieurs directives ont été adoptées depuis 1976 concernant à la fois la réglementation des rejets et la qualité du milieu aquatique.

- En 1976, la Communauté Européenne a adopté pour la première fois des dispositions législatives en matière de pollution chimique des eaux par la directive 76/464/CEE (ECC 1976). Plusieurs « directives filles », établissant des valeurs limites d'émission et des objectifs de qualité environnementale pour 18 polluants spécifiques, ont ensuite été adoptées entre 1982 et 1990 ;

- La directive cadre sur l'eau (DCE 2000/60/CE) (EC 2000), qui a introduit une stratégie actualisée, globale et efficace pour lutter contre la pollution chimique des eaux de surface. Elle prévoit l'abrogation de la directive 76/464/CEE en 2013, mais pas celle des « directives filles » connexes qui sont abrogées par la directive 2008/105/CE qui complète la DCE en fixant des normes de qualité environnementales (EC 2008a).

Ce travail s'intéresse à la qualité chimique des eaux urbaines entrant le milieu récepteur. Seront donc écartés, de notre étude détaillée, les textes règlementaires relatifs aux milieux industriel et agricole. Seuls les textes réglementaires des directives de 1976 et de 2000 ont défini la lutte contre la pollution chimique par la mise en place de listes des polluants et l'identification de leur présence et de leur concentration dans le milieu récepteur. La première liste (132 substances) était publiée par la directive 76/464/CEE. Puis réexaminée en 2000 par la Commission Européenne pour classer les substances par ordre de priorité donnant lieu à la liste des 33 substances prioritaires de la DCE.

II.2.1 Directive 76/464/CEE

Le terme de « pollution des milieux aquatiques » a été défini dans la directive n° 76/464/CEE, du 4 mai 1976, qui traite de la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté Européenne dans le point 2 du 1er article (ECC 1976), comme étant « *le rejet de substances ou d'énergie effectué par l'Homme dans le milieu aquatique, directement ou indirectement, et ayant des conséquences de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources vivantes et au système écologique aquatique, à porter atteinte aux agréments ou à gêner d'autres utilisations légitimes des eaux* ». C'est la première directive adoptée dans le domaine de l'eau avec pour objectif de régler le problème de la pollution des milieux aquatiques par les substances chimiques. Elle couvre les rejets dans les eaux intérieures de surface, eaux de mer territoriales, eaux intérieures du littoral et les eaux souterraines. Ces dernières cependant ont été retirées de ladite directive pour avoir une réglementation séparée : la directive 80/68/EEC en 1980 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution causée par certaines substances dangereuses.

La directive 76/464/EEC introduit dans son annexe des listes de substances (liste I et liste II) avec comme objectif d'éliminer la pollution par les substances de la liste I et de réduire celle de la liste II. Un total de 132 substances est ainsi réglementé dans la directive 76/464/EEC. **La liste I** comprend 18 substances individuelles qui font partie de familles et groupes de substances chimiques, choisis principalement sur la base de leur toxicité, de leur persistance, de leur bioaccumulation. Les valeurs limites de leurs émissions ont été fixées par la directive IPPC (EC 1996). Certaines substances de cette liste ont été réglementées dans 5 directives filles entre 1982 et 1986 fixant des valeurs limites d'émissions et des objectifs de qualités pour les rejets :

- La directive concernant les décharges de mercure par le secteur industriel d'électrolyse des chlorures alcalins (82/176/CEE) ;
- La directive 83/513/CEE pour les rejets de cadmium ;
- La directive 84/156/CEE concernant les décharges de mercure par les autres secteurs industriels que ceux de l'électrolyse des chlorures alcalins ;
- La directive 84/491/CEE pour les rejets d'hexachlorocyclohexane ;
- La directive 86/280/CE pour les substances de la liste I.

La liste II comprend les 114 autres substances pour lesquelles les Etats membres devaient établir des programmes de réduction de la pollution en accord avec l'article 7 de ladite directive. Il s'agit alors des substances «*qui ont sur le milieu aquatique un effet nuisible qui peut cependant être limité à une certaine zone et qui dépend des caractéristiques des eaux de réception et de leur localisation* ». Contrairement à la liste I, les progrès dans la réglementation de ces substances ont été très lents. Ainsi la Commission Européenne a commencé, en 1990, les procédures de condamnation contre les

Etats membres, dont la France, qui n'ont pas établi de programme de réduction de la pollution intégrant des objectifs de qualité pour certaines substances dangereuses.

Au cours des années, la directive 76/464/CEE a subi plusieurs changements. La directive 2006/11/CE du 15 février 2006 (EC 2006) a modifié la directive 76/464/CEE. Cette nouvelle version prévoit une obligation d'obtenir une autorisation pour le rejet de ces substances. Elle tient compte de l'adoption de la DCE ainsi que des conventions internationales sur la protection des cours d'eau et du milieu marin. Cette directive sera abrogée par la DCE à compter du 22 décembre 2013.

II.2.2 Directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CEE

La directive cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CEE est entrée en vigueur le 20 octobre 2000. Elle établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Elle fixe plusieurs objectifs : atteindre un bon état écologique des eaux en 2015, réduire progressivement les rejets ou les émissions pour les substances prioritaires, et supprimer les rejets d'ici à 2020 des substances prioritaires dangereuses.

Une procédure dynamique, nommée COMMPS (pour *combined monitoring-based and modelling-based priority setting*) a été conçue pour le classement des substances dangereuses par ordre de priorité. Elle est susceptible d'être améliorée et modifiée en permanence en vue d'une adaptation de la liste de polluants au plus tard quatre ans après l'entrée en vigueur de la DCE puis tous les quatre ans au minimum par la suite. Elle a été développée par la commission européenne entre février 1998 et avril 1999.

Suite à une évaluation faite sur 820 000 données de surveillance de l'eau et de sédiments fournies par tous les pays membres ainsi qu'un débat public avec les parties intéressées, une première liste de 33 substances ou groupes de substances prioritaires a été établie le 7 février 2000. Elle a été publiée le 20 novembre 2001 par la décision 2455/2001/CE (EC 2001). Cette dernière vise, de plus, à déterminer des normes de qualité et des mesures de réduction des émissions au niveau communautaire pour ces polluants. Elle complète ainsi la DCE et devient son annexe X.

Toute révision de cette liste devra prendre en compte toutes les informations émanant des États membres, du Comité Scientifique Toxicité, Ecotoxicité et Environnement (CSTEE), de l'Agence européenne de l'environnement, des programmes communautaires de recherche, des organismes internationaux dont la Commission fait partie, des organisations européennes industrielles et de protection de l'environnement. Aucune nouvelle liste n'a été édictée à ce jour.

La liste des 33 substances prioritaires comprend 10 pesticides, 4 métaux et 19 substances organiques diverses. Elle inclut, également, les substances dangereuses prioritaires en se basant sur des critères de persistance, de bioaccumulation et de toxicité (critères PBT) dont certaines de

ces substances étaient déjà inscrites dans la liste I de la Directive 76/464/CEE. On distingue ainsi deux groupes (Figure 4) :

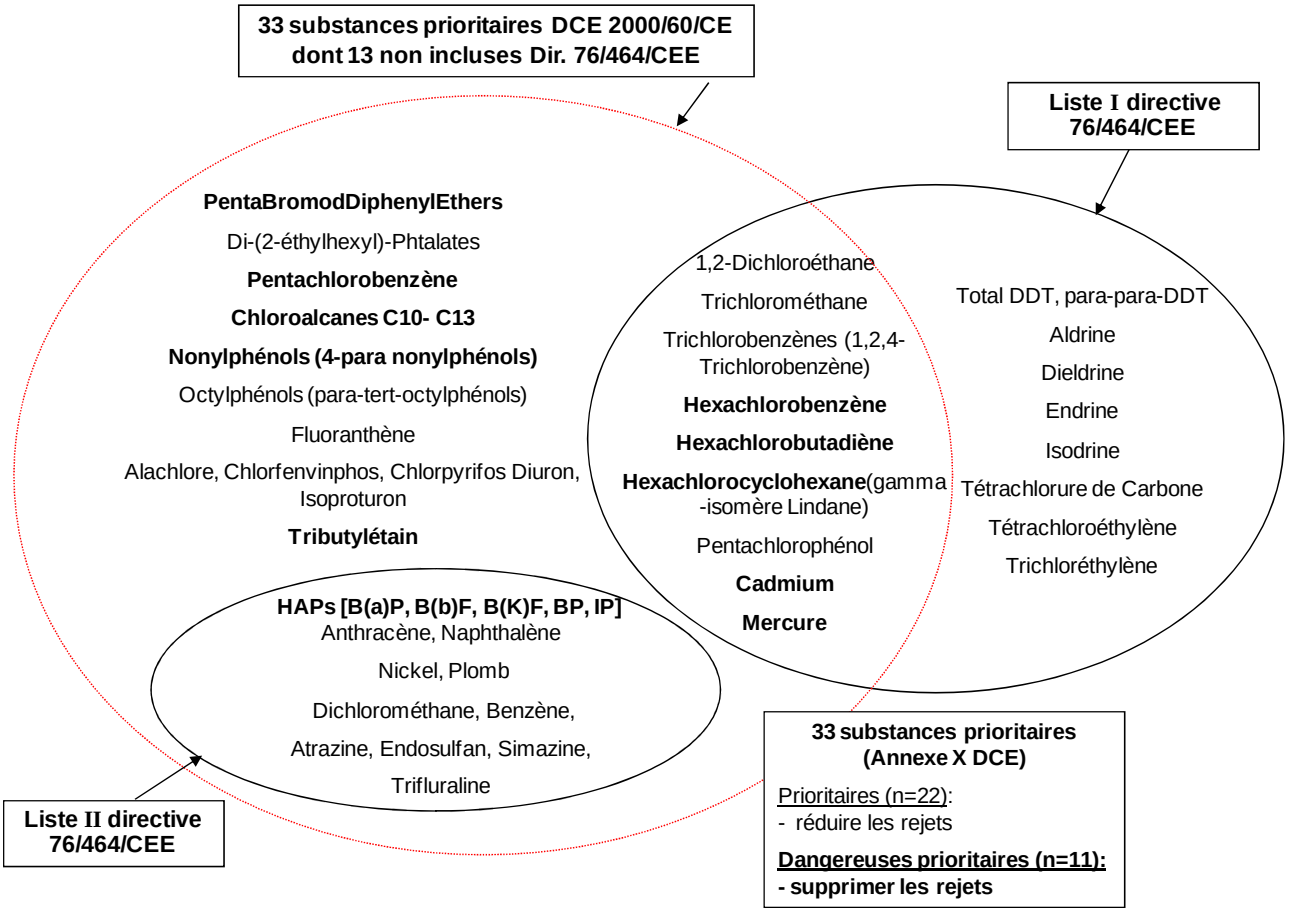


Figure 4. Choix des polluants prioritaires de la DCE 2000/60/CE

- Les 22 **substances prioritaires** : des polluants ou groupe de polluants présentant un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique, pour lesquels les objectifs sont de réduire progressivement les rejets, les émissions et les pertes dans un délai de 20 ans. Il s'agit de : pesticides (alachlore, chlorfenvinphos), composés organiques volatils (benzène, 1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, trichlorométhane), fluoranthène, nickel et ses composés. Certaines substances prioritaires sont en cours d'examens **(n=14)** pour leur classement en dangereuses prioritaires. Ces substances sont les suivantes (EC 2000) : des pesticides (atrazine, chlorpyriphos, diuron, endosulfan, isoproturon, simazine, trifluraline), des HAP (anthracène, naphtalène), le plomb et ses composés, les octylphénols, le pentachlorophénol, les trichlorobenzènes et le DEHP ;
- Les 11 **substances dangereuses prioritaires :** des substances ou groupe de substances qui sont caractérisés par leur toxicité, leur persistance et leur bioaccumulation, pour lesquels les objectifs sont d'arrêter ou de supprimer progressivement les rejets et les pertes, dans un

délai de 20 ans. Il s'agit de : pentabromodiphényléther, cadmium et ses composés, chloroalcanes, hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène, hexachlorocyclohexane, mercure et ses composés, nonylphénols, pentachlorobenzène, HAP (B(a)P, B(b)F, BP, IP), composés du tributylétain (TBT).

D'autre part, la DCE a repris l'article 6 de la directive 76/464/EEC : la liste des polluants prioritaires a remplacé la liste I et une révision des directives filles devrait être réalisée tous les deux ans après l'entrée en vigueur de la DCE. Le reste de la directive 76/464/EEC incluant les programmes de réduction des émissions est maintenu jusqu'en 2013 (période de transition).

Certains polluants prioritaires sont communs à la liste de la DCE et celle du CWA (Figure 5). Mais, la principale différence, entre la loi CWA et les directives, réside au niveau de la définition des groupes de contaminants et des listes qui leur sont associées. En effet, le CWA différencie deux groupes de substances : les polluants prioritaires (qui désignent des substances pour lesquelles des méthodes analytiques sont normalisées et validées avec une obligation de suivi et d'évaluation de leur concentration au cours des années) et les polluants toxiques, un groupe renfermant 65 substances ou groupe de substances, pour lesquels il n'existait pas encore de méthodes normalisées pour leurs analyses.
Les directives différencient, aussi, deux groupes (polluants dangereux et prioritaires) mais sans se focaliser sur l'existence ou non de protocoles analytiques normalisés. Ce point est peut-être l'une des explications de la continuelle évolution de la liste des polluants au sein de l'Union Européenne alors que celle de la CWA n'a subi que de rares modifications depuis sa mise en place.

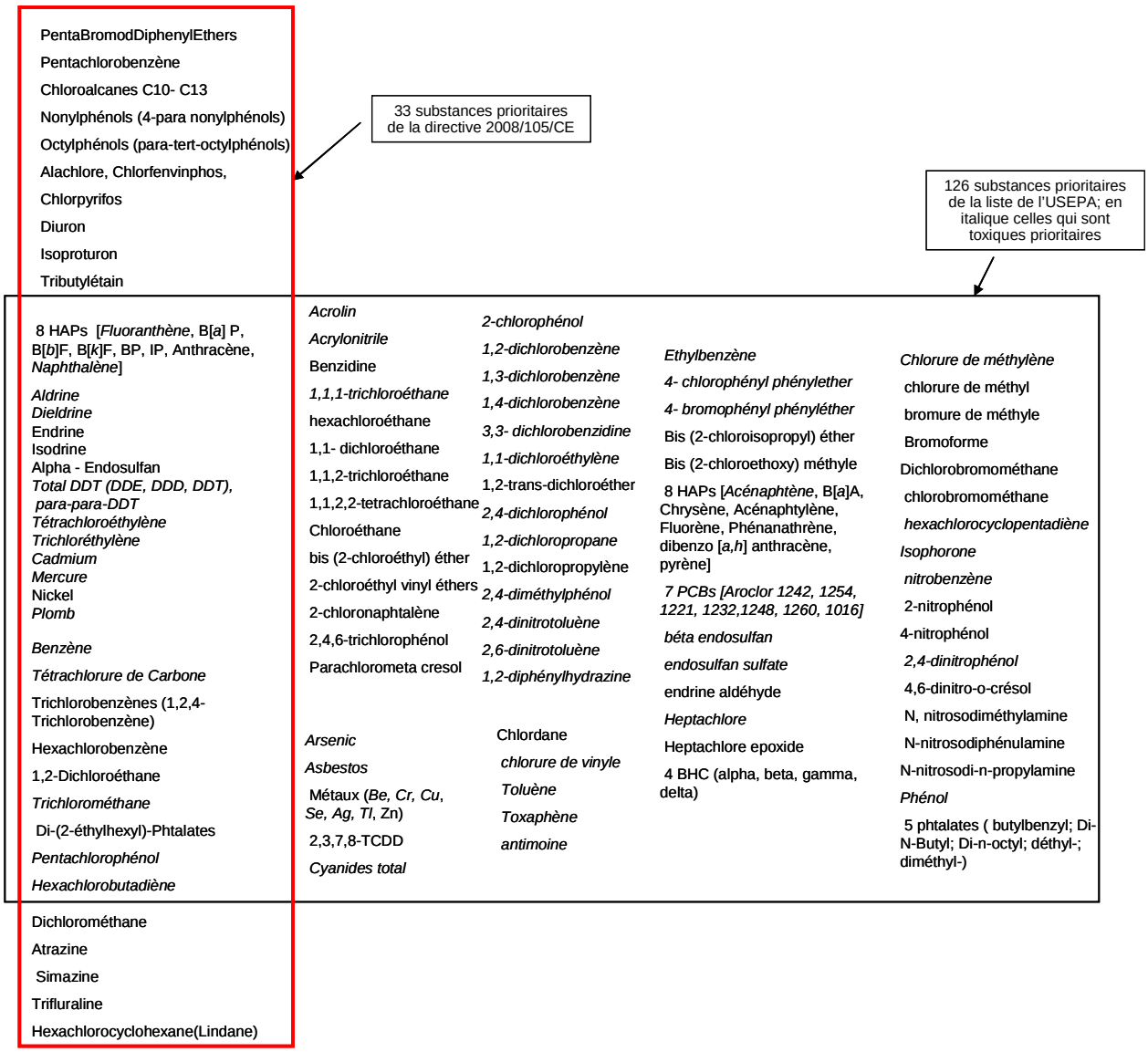


Figure 5. Comparaison entre les polluants prioritaires de la Directive 2008/105/CE et la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA

II.2.3 Directive 2008/105/CE

La Commission Européenne a ensuite été invitée à présenter des normes de qualité environnementale (article 16 de la DCE, paragraphe 7) et des mesures de réduction des émissions ou « contrôles d'émissions » pour les substances prioritaires définies dans les articles 16.6 et 16.7 de la DCE. Une proposition de directive du Parlement européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, présentée à Bruxelles le 17/7/2006, a été votée au Parlement le 18 Juin 2008 (EC 2008b). Elle a comme objectif de mettre en œuvre l'obligation d'atteindre le bon état écologique en la traduisant en valeurs numériques. Elle est entrée en vigueur 20 jours après sa publication dans le journal officiel (24/12/2008). La transposition de cette directive en droit national par les Etats membres doit être faite au plus tard le 13 juillet 2010.

Avec les normes de qualité environnementale (NQE), l'union européenne cherche à assurer un niveau élevé de protection de l'environnement et de la santé humaine. Cette directive devient le chaînon législatif majeur qui manquait pour compléter la DCE, pierre angulaire de la politique de l'Union Européenne en matière de protection de l'eau. Les Etats membres sont tenus de satisfaire d'ici à 2015 à ces normes de qualité qui se présentent sous la forme de concentrations maximales autorisées et de valeurs annuelles moyennes.

Concernant les émissions des polluants, la Commission propose la mise en place d'une procédure d'inventaire (article 5), *des émissions, des rejets et des pertes de toutes les substances prioritaires* permettant de mesurer les progrès en matière de dépollution. L'estimation des concentrations de polluants à consigner dans les inventaires doit être visée pour une durée d'une année entre 2008 et 2010 (EC 2008b).

La directive 2008/105/CE a modifié et abrogé les 5 directives filles de la directive 76/464/CE du Conseil (cf. paragraphe II.2.1 page27). L'abrogation de ces directives prendra effet le 22 décembre 2012. D'autre part, cette directive a modifié l'annexe X (qui comprend la liste des polluants prioritaires) de la DCE et l'a remplacée par l'annexe II de la présente directive en détaillant mieux les groupes et les substances prioritaires. Dans le cadre du réexamen de la liste des polluants prioritaires de la DCE prévu à l'article 16 paragraphe 4, quelques modifications ont eu lieu :

- les PBDE, classés substances dangereuses prioritaires et pour lesquels une clarification existe indiquant les congénères à suivre (BDE-28, -47, -99, -100, -153 et -154) ;
- Parmi les substances en cours d'examen dans la DCE pour leur classement en tant que dangereuses prioritaires, seulement l'anthracène et l'endosulfan sont confirmées en tant que substances dangereuses prioritaires. Les autres substances sont restées prioritaires ;
- Le nombre de substances prioritaires est donc désormais de 20 et il existe 13 substances classées comme dangereuses prioritaires.

La directive 2008/105/CE a défini dans son annexe III les substances ou groupes de substances qui sont soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaires ou dangereuses prioritaires. Il s'agit des composés suivants : AMPA, bentazone, bisphénol-A, dicofol, EDTA, cyanure libre, glyphosate, mecoprop (MCPP), musc xylène, sulfonate de perfluorooctane (SPFO), quinoxyfène, dioxines et PCB.

Egalement dans son article 8, elle indique qu'en vue de l'identification éventuelle comme substances prioritaires ou comme substances dangereuses prioritaires la Commission fera un rapport sur les résultats de ce réexamen au Parlement Européen et au Conseil, au plus tard le 13 janvier 2011. Le cas échéant, elle accompagne son rapport de propositions pertinentes, en particulier des propositions visant à identifier de nouvelles substances prioritaires ou de nouvelles substances prioritaires dangereuses ou à identifier certaines substances prioritaires comme

substances prioritaires dangereuses, et fixer les NQE correspondantes pour les eaux de surface, les sédiments ou les biotes, selon le cas.

II.3 France

En France, dans les années 60, la dégradation de la qualité de l'eau est devenue une réalité pour les rivières. C'est dans ce contexte, que la première loi sur l'eau (n° 64-1245) du 16 décembre 1964 est établie. Elle a pour objectif de réduire la pollution des eaux générée par l'activité industrielle et urbaine. C'est une loi de référence organisant la gestion de l'eau par bassin au niveau de la France ; elle crée les organismes de bassin (agences et comités de bassin).

En 1971, le Ministère de l'environnement est créé et l'environnement est devenu un objet de politique en France. La politique de l'eau est relancée par la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992, dite « loi sur l'eau ». Elle découlait du besoin d'adapter la politique environnementale à la décentralisation mise en œuvre à partir de 1982, comme de la pression croissante exercée par les directives. Cette loi promulgue l'eau au statut de patrimoine commun de la nation, c'est-à-dire une propriété commune, sujette à des régulations de droits d'usage. Elle a également renforcé la compétence des communes dans la gestion de l'eau (collecte, épuration et distribution des eaux). La gestion est, donc, planifiée et organisée à partir de Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) et de Schémas d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE). Les mesures de protection s'appliquent aux eaux superficielles et souterraines, et aux eaux de mer dans la limite des eaux territoriales.

Une deuxième loi, du 2 février 1995, dite « loi Barnier », vise à renforcer la protection de l'environnement et institue notamment l'obligation d'un rapport annuel sur le prix et la qualité des services d'eau et d'assainissement.

Cependant, la France a été condamnée à plusieurs reprises par la Cour de justice européenne pour des problèmes relatifs à la qualité des eaux :

- Le 8 mars 2001, pour la mauvaise qualité des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire (affaire C-1999/266), une qualité en contradiction avec la directive européenne 75/440/CEE ;
- Le 27 juin 2002, pour son manquement à la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles. Le dépassement de la limite de 50 mg/l de nitrates était contraire aux exigences de la directive 91/676/CEE (affaire C-258/00) ;
- La France n'a jamais réellement transposé la directive 76/464/CEE, estimant que sa réglementation sur les ICPE (installation classée pour la protection de l'environnement) de 1976 suffisait. Elle a fait ainsi l'objet d'une condamnation de la cour de justice des communautés européennes pour manquement à ses obligations le 12 juin 2003. Elle n'a pas adopté des programmes de réduction de la pollution comprenant des objectifs de qualité

pour les 99 substances dangereuses conforme aux prescriptions de l'article 7 de la directive 76/464/CEE du conseil (affaire C-130/01, JOCE 2003/C - 184/6) ;

- Le 8 juillet 2004, la Commission Européenne adressait un premier rappel à l'ordre à la France pour non-respect des mesures de lutte contre la pollution de l'eau fixées par la directive de 1991 sur les eaux résiduaires urbaines.

Afin de réduire son retard en matière de substances dangereuses, par rapport à la directive 76/464/CEE, et d'acquérir des connaissances sur les substances prioritaires, la France a lancé une action nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau (3RSDE) par les ICPE (circulaire du 4 février 2002). Elle a été lancée par le MEEDDAT en 2002 et s'est achevée en 2007 (Greaud-Hoveman *et al.* 2008). Les résultats de cette action doivent servir à fixer des valeurs limites d'émissions de certains établissements dont les rejets ont été identifiés comme insuffisamment adaptés à la sensibilité du milieu.

II.3.1 Transcription de la DCE en droit français

La transposition de la DCE en droit français a été effectuée le 30 décembre 2006 avec la troisième loi sur l'eau dite « loi sur l'eau et les milieux aquatiques » (LEMA, loi n°2006-1772).

La circulaire 2007/23 du 7 mai 2007 (MEEDDAT 2007a) a fixé des « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) », pour les substances qui émanent de la DCE. Elle a également fixé les objectifs nationaux de réduction des émissions de ces substances et a modifié la circulaire 2005/12 du 28 juillet 2005 relative à la définition du bon état écologique. Les 41 (33+8) substances considérées dans cette circulaire peuvent être réparties en deux groupes (Figure 6):

- Le premier groupe renferme 13 substances identifiées comme dangereuses prioritaires. Il s'agit de 11 substances identifiées comme dangereuses prioritaires par l'annexe X de la DCE plus l'endosulfan et l'anthracène. A ces substances s'ajoutent les 8 substances de la liste I de la directive 76/464 (annexe IX de la DCE) non reprises dans cette annexe X : DDT total et para-DDT, aldrine, dieldrine, endrine, isodrine, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène ;
- Le second groupe concerne les 20 autres substances prioritaires de la DCE.

Pour les substances du premier groupe, la DCE indique que les rejets devront être éliminés dans un délai de 20 ans après l'adoption de la directive fille de la DCE. Alors que pour celles du second groupe, la DCE vise une réduction progressive. D'où un objectif national fixé pour arriver, en 2015, à une réduction de 50 % de l'ensemble des émissions susceptibles d'avoir un impact sur l'eau et les milieux aquatiques par rapport au niveau de ces émissions en 2004 et de 30 % pour le second.

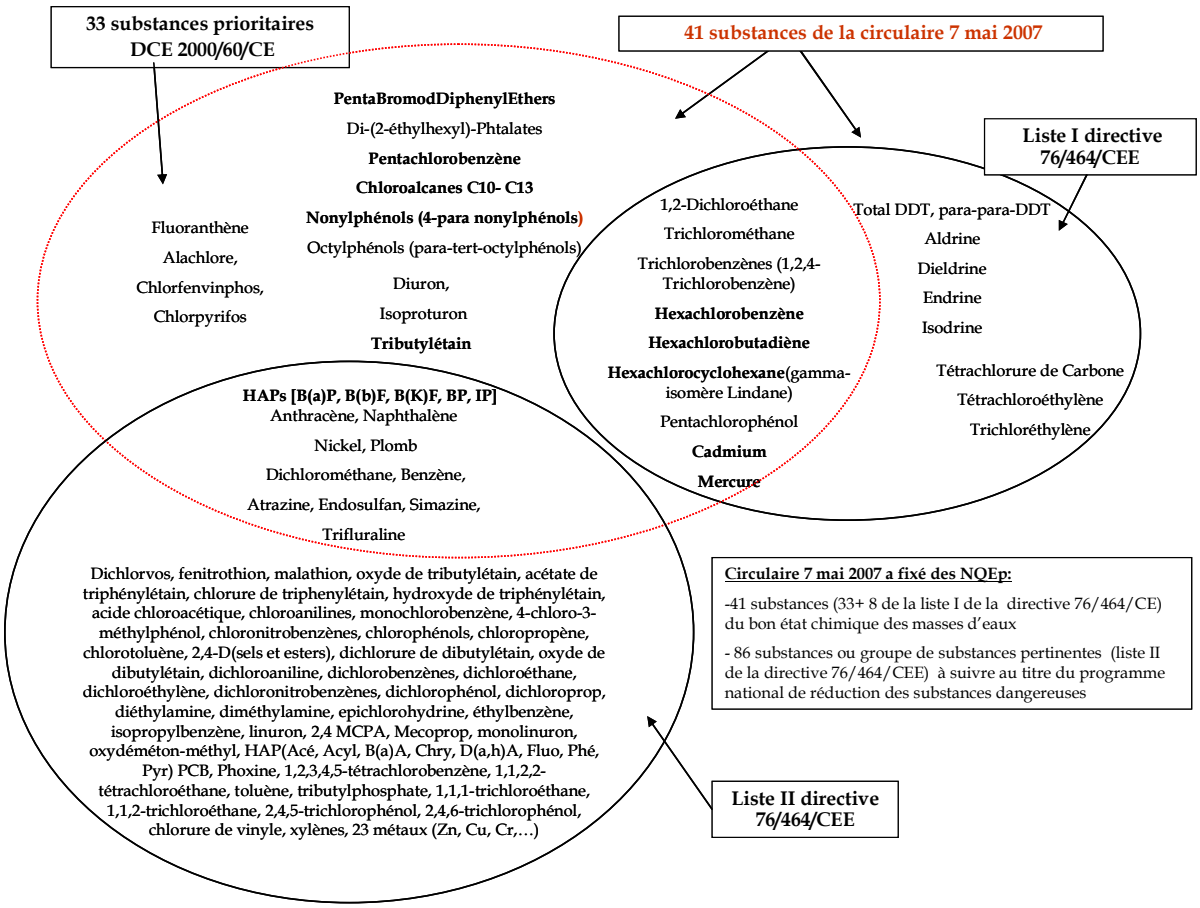


Figure 6. Polluants règlementés dans la circulaire du 7 mai 2007

Cette circulaire, du 7 mai 2007, a fixé également des NQEp pour 86 autres substances et familles de substances nommées « substances pertinentes ». Ces substances émanent de la liste II de la directive 76/464/CEE. Puisque la DCE prévoit l'abrogation de cette directive en 2013, il est donc nécessaire :

- d'intégrer ses exigences à celles de la DCE ;
- de réaliser le suivi de ces substances pertinentes auprès des contributeurs supposés significatifs. Ceci s'effectuera à l'aide de campagnes de mesures des émissions pour évaluer les flux au titre du programme national de réduction des substances dangereuses.

Les normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) sont établies pour la concentration totale des composés organiques, c'est à dire sur l'échantillon brut, et la concentration dissoute des métaux, après une filtration sur 0,45 µm (EC 2006). Elles sont fixées pour trois types d'eaux : les eaux de surfaces intérieures, les eaux de transition et les eaux marines intérieures et territoriales. Un exemple de NQEp est illustré dans le Tableau 1 pour les eaux de surfaces intérieures ; comparant celles fixées par la circulaire du 7 mai 2007 à celles de la directive 2008/105/CE.

Tableau 1. Normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) fixées par la directive 2008/105/CE et la circulaire du 7 mai 2007 pour les eaux de surfaces intérieures (en µg/L)

	Numéro CAS	Numéro UE	Substances prioritaires	Sdp	NQE-MA	NQEp
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore		0,3	0,3
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	X	0,1	0,1
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine		0,6	0,6
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène		10	10
(5)	32534-81-9		PBDE (congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154)	X	0,0005	0,0005
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X	0,15	5
(7)	85535-84-8	287-476-5	C_{10-13}-Chloroalcanes	X	0,4	0,4
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos		0,1	0,1
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyriphos		0,03	0,03
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dichloroéthane		10	10
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane		20	20
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phtalate		1,3	1,3
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron		0,2	0,2
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X	0,005	0,005
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthène		0,1	0,1
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X	0,01	0,03
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X	0,1	0,1
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorocyclohexane	X	0,02	0,1
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon		0,3	0,3
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés		7,2	7,2
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X	0,05	1
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphtalène		2,4	2,4
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés		20	20
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylphénols	X		0,3
	104-40-5	203-199-4	4-(para)-nonylphénol	X	0,3	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols			0,1
	140-66-9	s.o.	(para-tert-octylphénol)		0,1	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène	X	0,007	0,007
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol		0,4	2
(28)	s.o.	s.o.	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	X		
	50-32-8	200-028-5	(Benzo[*a*]pyrène)	X	0,05	0,05
	205-99-2	205-911-9	(Benzo[*b*]fluoranthène)	X	Σ= 0,03	Σ= 0,03
	207-08-9	205-916-6	(Benzo[*k*]fluoranthène)	X		
	191-24-2	205-883-8	(Benzo[*g,h,i*]pérylène)	X	Σ= 0,002	Σ= 0,002
	193-39-5	205-893-2	(Indéno[*1,2,3-cd*]pyrène)	X		
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine		1	1
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain	X	0,0002	0,0002
	36643-28-4	s.o.	(Tributylétain-cation)	X		
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzènes		0,4	0,4
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)			
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)		2,5	12
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline		0,03	0,03
(6 bis)	56-23-5		Tétrachlorure de carbone		12	12
(9 bis)			Pesticides cyclodiènes		Σ= 0,01	
	309-00-2		Aldrine			0,010
	60-57-1		Dieldrine			0,010
	72-20-8		Endrine			0,005
	465-73-6		Isodrine			0,005
(9 ter)	Sans objet		DDT total		0,025	0,025
	50-29-3		Para-para-DDT		0,01	0,010
(29 bis)	127-148-4		Tétrachloroéthylène		10	10
(29 bis)	79-01-6		Trichloroéthylène		10	10

MA : moyenne annuelle, Sdp : substances dangereuses prioritaires

II.3.2 Réglementation française sur les eaux usées par transcription de la directive ERU

La directive européenne du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux résiduaires urbaines a fixé des obligations pour l'assainissement des eaux usées des agglomérations de plus de 2 000 équivalents habitants (EH). Les eaux résiduaires urbaines sont définies comme étant *« les eaux ménagères usées ou le mélange des eaux ménagères usées avec des eaux industrielles usées et/ou des eaux de ruissellement »*. Cette directive a été transcrite en droit français dans la loi sur l'eau du 3 janvier

1992 et surtout dans le décret n° 94-469 du 3 juin 1994. Ce texte définit les obligations des collectivités locales en matière de collecte et d'assainissement des eaux résiduaires urbaines et les modalités et procédures à suivre pour les agglomérations de plus de 2 000 équivalents habitants. Les communes concernées doivent notamment :

- réaliser des schémas d'assainissement en déterminant les zones relevant de l'assainissement collectif et celles qui relèvent d'un assainissement individuel (non collectif) ;
- établir un programme d'assainissement sur la base des objectifs de réductions des flux polluants fixés par arrêté préfectoral pour chaque agglomération délimitée au préalable par arrêté préfectoral ;
- réaliser les équipements nécessaires, l'échéance ultime étant fin 2005.

La France, qui a déjà été condamnée à deux reprises par la Cour de Justice des Communautés Européennes en 2004 et en 2005 pour les retards de mise en œuvre de la directive ERU, est à nouveau sous la menace d'une amende et d'astreintes journalières, compte tenu des retards de mise en œuvre de la directive ERU (MEEDDAT 2007b).

II.3.3 Réglementation française sur les eaux pluviales

Avant la loi sur l'eau de 1992, le document majeur concernant les rejets d'eaux pluviales était l'instruction technique de 22 juin 1977, relative aux réseaux d'assainissements des agglomérations. Il préconisait des analyses hydrauliques plus fines du fonctionnement des réseaux, et proposait pour la première fois une alternative de stockage des eaux pluviales sur place (bassin de retenue), auparavant l'objectif était de les évacuer le plus loin possible des habitations (Chocat and Eurydice92 1997).

La loi sur l'eau de 1992 laisse entendre que les collectivités locales doivent assurer la maîtrise des eaux pluviales (article 35-III) et du ruissellement quand ces derniers menacent l'équilibre naturel. Les communes ou leurs groupements doivent délimiter, après enquête publique, les « *zones où des mesures doivent être prises pour limiter l'imperméabilisation des sols et pour assurer la maîtrise du débit et de l'écoulement des eaux pluviales et de ruissellement* », ainsi que les « *zones où il est nécessaire de prévoir des installations pour assurer la collecte, le stockage éventuel et, en tant que de besoin, le traitement des eaux pluviales et de ruissellement lorsque la pollution qu'elles apportent au milieu aquatique risque de nuire gravement à l'efficacité des dispositifs d'assainissement* » (article L 2224-10 du code général des collectivités territoriales) (Micquel 2003). Donc, pour la question de la gestion de l'eau pluviale, il n'y aucune proposition explicite de technique, il existe seulement une proposition de taxes pour la collecte, le transport, le stockage et le traitement des eaux pluviales et de ruissellement. Ces taxes

sont instituées par le gestionnaire de l'eau pluviale : les collectivités territoriales ou leurs groupements.

Les eaux collectées par les réseaux pluviaux peuvent être *à l'origine de sérieuses pollutions du milieu naturel* (Estèbe *et al.* 1998). Le seuil déterminant le régime d'autorisation et/ou déclaration des rejets d'eaux pluviales dans les eaux superficielles est exprimé en surface totale desservie par un réseau. Ceci concerne d'une part les déversoirs d'orage situés sur un réseau d'égouts destiné à collecter un flux polluant journalier *« supérieur ou égal à 120 kg de DBO5, supérieur à 12 kg de DBO5 mais inférieur à 120 kg de DBO5 »*, ainsi que les rejets d'eaux pluviales dans les eaux superficielles ou dans un bassin d'infiltration, « *la superficie totale desservie étant supérieure ou égale à 20 ha, supérieure à 1 ha mais inférieure à 20 ha »* (Micquel 2003).

III. Conclusion

L'activité humaine est responsable de l'introduction de divers polluants dans l'environnement et plus particulièrement dans le milieu aquatique. Certains polluants peuvent être biodégradables et disparaissent avec le temps alors que d'autres ne le sont pas et peuvent persister, s'accumuler et devenir toxiques. C'est dans ce contexte que divers textes réglementaires au niveau mondial ont fixé depuis 1970 des objectifs pour limiter, diminuer et même supprimer les polluants qui ont été considérés comme « toxiques » ou « prioritaires » par le Clean Water Act de l'USEPA, « prioritaires » ou « dangereuses prioritaires » par la directive cadre sur l'eau DCE 2000/60/CE, « substances du bon état chimique » et « substances pertinentes » par la circulaire française. Différentes terminologies toutes utilisées pour classer les substances chimiques sous forme de liste.

Ce chapitre a donné un panorama de certaines de ces listes de polluants. Au niveau de l'Europe, la législation en termes de substances dangereuses a fortement évolué depuis un siècle pour aboutir à une approche combinée développée dans la DCE. La directive de 76 présente une première ébauche de cette approche combinée. Elle fixait une liste de 132 polluants pour lesquels devaient être entreprises des actions de maîtrise des rejets et fixées des normes de qualité environnementales (NQE). Elle a donné lieu à plusieurs directives filles (mercure, cadmium, hexachlorocyclohexane) fixant valeurs limites d'émission et normes de qualité environnementales. Cette directive est maintenant reprise par la DCE et sera abrogée en 2013 (cf art 22 DCE).

Afin de mieux cadrer les actions au niveau Européen, la DCE a classé les polluants de la précédente directive par ordre de priorité. Pour cette raison, 20 polluants issus des listes de la directive 76/464/CEE ont été choisis pour constituer la liste des polluants prioritaires avec 13 autres substances issues de la procédure COMMPS. La DCE a toujours considéré les polluants dangereux prioritaires de la directive 76/464/CEE. Ils sont mis dans son annexe en vue de leur examen pour être finalement retenus par la directive fille 2008/105/CE. Les autres polluants de la directive 76/464/CEE, dont la majorité est des COV, doivent alors être toujours suivis tant que

cette directive n'est pas abrogée. Nous avons remarqué cette exigence au niveau français par la circulaire du 7 mai 2007. Cette dernière a fixé des normes de qualité environnementales pour les substances émanant de la liste II de 1976 dites « substances pertinentes ».

Quid de nouvelles substances ? Après la publication de la directive 2008/105/CE, les substances soumises à révision pour leur classement en tant que substances prioritaire peuvent être des substances émanant de la liste II de 1976 comme les PCB ou bien de nouvelles substances comme le glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA. L'utilisation excessive du glyphosate ces dernières années à la place du diuron et la dangerosité de son produit de dégradation lui confère le statut de substance soumise à examen d'ici 2011.

Plusieurs polluants, plusieurs listes mais… un seul objectif « l'atteinte du bon état chimique et écologique de l'eau ». Toutefois, pour étudier la pollution des eaux, plusieurs interrogations subsistent : quels suivis pour ces différents polluants ? Faut-il les suivre dans leur totalité pour définir la qualité du milieu aquatique ou bien faire une sélection ? Comment ce choix doit-il être réalisé ? Quels sont les niveaux de contamination actuels ?

Chapitre 2 - Etat de connaissance des sources, du transport et des concentrations des polluants prioritaires dans les rejets urbains

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les textes règlementaires et les polluants qui doivent faire l'objet d'un suivi au niveau européen. Nous avons remarqué que ces textes ne visent pas d'une façon directe les rejets urbains. Mais qu'en est-il de l'état de l'art sur les connaissances de leur charge en polluants ? Nous aborderons dans le présent chapitre les connaissances des sources des polluants, plus spécifiquement ceux de la DCE, et leur mode de transport en milieu urbain. Ensuite nous présenterons un panorama des diverses actions menées au niveau européen et national pour identifier ces polluants et évaluer leur niveau dans les rejets. Enfin, nous synthétiserons les principaux résultats en termes d'occurrence et de concentrations.

I. Sources de polluants en milieu urbain en temps de pluie

Dans la nature, l'eau « pure » n'existe pas. L'eau est si bon solvant, que même dans les régions les moins polluées, elle contient au moins du gaz carbonique, de l'oxygène et de l'azote dissous ainsi que certains ions Na^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}. L'introduction des divers rejets traités ou non dans le milieu récepteur peut provoquer la pollution de l'eau. Les toxicologues restent aujourd'hui loin de pouvoir prédire pour la majorité des polluants, à une concentration donnée quels seront les effets observés après un certain temps de séjour dans le milieu.

Outre les microorganismes pathogènes, qui ne seront pas abordés dans ce travail, nous portons tout particulièrement, notre attention sur les micropolluants minéraux constitués essentiellement de métaux toxiques et des micropolluants organiques règlementés par la DCE. L'un des secteurs essentiels responsable de leur introduction dans l'environnement est le secteur industriel entre autre (Bliefert and Perraud 2001) :

- Lors de la production, par transfert directement dans l'air ou les eaux usées, ou indirectement lors du traitement des déchets liés au procédé ;
- Lors de la défaillance des installations de sécurité pendant la production, le stockage ou le transport des substances ;
- Lors de l'utilisation de composés comme les pesticides, les solvants, les peintures, etc.

La lutte contre la pollution du milieu aquatique, nécessite non seulement une surveillance de la qualité des eaux industrielles mais aussi ceux issus du milieu urbain. Ces derniers en temps de pluie sont chargés en polluants dont les sources sont diffuses ou « non-point sources » (Chebbo *et al.* 1995; Gromaire-Mertz 1998; Burton and Pitt 2002b). On distingue les rejets liés aux rejets unitaires des réseaux d'assainissement par temps de pluie et les eaux pluviales urbaines.

I.1 Circulation des polluants en milieu urbain en temps de pluie

La majorité des polluants chimiques peut se distribuer entre les trois compartiments environnementaux majeurs (atmosphère, sol et eau) et générer des impacts sur les êtres vivants. Ils passent de l'un à l'autre par différents processus : lessivage, diffusion, convection, dissolution, vaporisation, adsorption, désorption (Figure 7). Ces processus sont influencés par les caractéristiques chimiques du polluant.

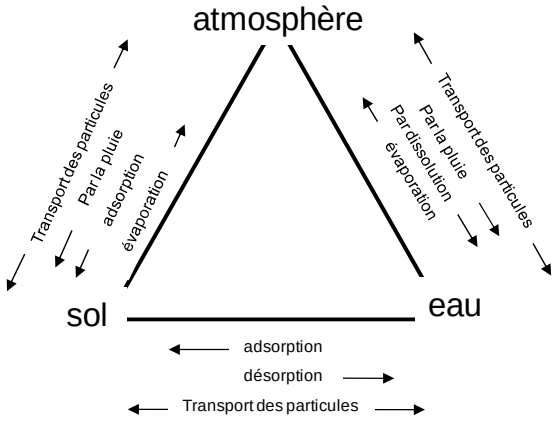


Figure 7. Modèle simple concernant la répartition pour une substance entre les trois compartiments de l'environnement (Bliefert et Perraud 2001).

I.1.1 Paramètres de base

Lors d'une pluie, le processus d'entraînement des polluants lors du ruissellement est plus ou moins important en fonction de certains paramètres :

- De la pluie : son intensité, sa progressivité, sa durée…
- Du polluant : sa nature, son caractère hydrophile ou hydrophobe….
- La surface de ruissellement : coefficient de ruissellement, pente du sol,…

La distribution des polluants entre les divers compartiments est régie, à la fois, par les propriétés physico-chimiques intrinsèques des polluants et les conditions thermodynamiques du milieu, plus particulièrement :

- La *solubilité* (kg/m^3, g/L), qui influence leur mobilité dans l'eau. ;
- Le *coefficient de partage octanol/eau* (Kow), qui évalue leur caractère lipophile : plus Kow est élevé plus la substance est soluble dans les graisses et moins elle l'est dans l'eau. Par

conséquent Kow est une mesure de la tendance d'une substance à s'accumuler dans les tissus graisseux des organismes.

- La *constante de Henry* (K_H en $Pa.m^3.mol^{-1}$), qui caractérise l'aptitude à se volatiliser.
- Le *coefficient de distribution ou partage* (K_d ou en anglais K_p, en L/kg), qui évalue la répartition entre les phases dissoute et particulaire d'un polluant dans une matrice aqueuse. Le K_d peut être relié au Kow suivant une relation linéaire tenant compte de la teneur en carbone organique de la phase particulaire (Karickhoff 1984, cité par (Byrns 2001)) comme suit :

$$K_d = (6{,}3 \times 10^{-7})\ F_{oc}\ Kow \qquad (L/kg \text{ ou } m^3/kg)$$

Où F_{oc} est la fraction de carbone organique dans l'adsorbant (g_{oc}/g). Dans la biomasse, la F_{oc} est égale à 0,531 (Namkung and Rittman 1987 cité par (Byrns 2001)). Un tel concept suggère que le rôle de la matière organique d'un sol, d'un sédiment ou de matières en suspension, est analogue à celui d'un solvant non miscible avec l'eau, ce qui a conduit à utiliser le coefficient de partage octanol-eau (Kow) pour prédire la capacité de sorption des substances organiques dans les sols et les sédiments.

- Le *temps de demi-vie* (DT_{50} ou $t_{1/2}$ en jours), qui permet d'évaluer le temps nécessaire pour que la concentration d'un polluant diminue de moitié dans un compartiment donné sous l'action conjuguée de phénomènes biotiques ou abiotiques.

I.1.2 Transport des polluants en milieu urbain

Afin d'identifier la pollution générée par le milieu urbain en temps de pluie, il convient alors de comprendre le cheminement du polluant depuis son émission dans l'atmosphère jusqu'à son arrivée dans le milieu récepteur.

Dans l'atmosphère. Les premiers contacts entre l'eau et les polluants se produisent dans l'atmosphère, polluée par des émissions d'origines naturelle, industrielle ou urbaine. Certains composés, ayant des DT_{50} suffisamment élevés (cf. section I.1.1), peuvent être transportés dans l'atmosphère, parfois sans subir de transformation avant de se déposer sur les différentes surfaces urbaines, quelques fois très loin de leurs sources d'émission. Ils peuvent atteindre ces surfaces sans le concours de la pluie, de la neige et autres précipitations ou avec leur aide. On parlera alors soit de *déposition sèche* soit de *déposition humide* (Figure 9 a).

Sur les surfaces urbaines. L'eau entre en contact avec les surfaces urbaines, elle les lessive et entraine une partie des polluants accumulés par temps sec, leur nature dépendra de l'occupation du sol et des activités liées au bassin versant considéré (résidentiel, commercial, industriel, urbain dense, pavillonnaire…).

Dans les réseaux et le milieu récepteur. Enfin, l'eau pénètre dans le réseau d'assainissement. Selon le système d'assainissement existant au sein du tissu urbain, les eaux de ruissellement peuvent soit :

- s'infiltrer dans les couches du sol pour alimenter les nappes phréatiques ;
- rejoindre un réseau d'assainissement séparatif pour finir dans une SDEP (station de dépollution des eaux pluviales) ou être rejetées directement dans le milieu naturel ;
- rejoindre le système d'assainissement unitaire pour être mélangées avec les eaux usées.

Dans ce dernier cas, les eaux pluviales continuent à se charger en polluants, notamment ceux qui se sont accumulés par temps sec dans le réseau dans les différents dépôts (sédiment grossier, couche organique, biofilm) en érodant ces derniers (Ahyerre *et al.* 2000) et en les remettant en suspension dans les eaux usées. Elles constituent alors les effluents unitaires de temps de pluie. Ces derniers sont dirigés vers les STEP pour y être traités. Mais lorsque les volumes d'effluents unitaires sont trop importants, et par conséquent, ne peuvent être totalement traités, les surplus sont alors directement rejetés dans le milieu naturel. Ces déversements constituent pour partie les rejets urbains de temps de pluie (RUTP). Ils impactent le milieu récepteur par désoxygénation et transfert de polluants (Figure 9).

I.2 Emissions des polluants métalliques et organiques en milieu urbain

Certaines substances chimiques sont présentes depuis longtemps dans l'atmosphère en raison d'émissions naturelles, par les volcans, les feux de forêts par exemple, d'autres résultent des sources anthropiques liées aux activités industrielles (industries diverses, usines d'incinération, chauffage etc.) ou urbaines. Il peut s'agir de substances organiques (alkylphénols, HAP…) ou inorganiques (métaux).

Les polluants issus des sources urbaines sont souvent introduits dans l'environnement de manière diffuse. Ils sont émis à partir de nombreuses sources, qui ne peuvent pas toujours être déterminées avec exactitude (Figure 8). C'est le cas des émissions de fumées et de particules liées au chauffage urbain, de celles dues au trafic et à la circulation d'automobile (gaz d'échappement, additifs des carburants, fuites d'huile, usures des pneumatiques et des freins, usures des pots catalytiques, rouille provenant de la corrosion de la carrosserie, du châssis, etc.), de l'application de pesticides dans les parcs et jardins, sur les chaussées et les voies ferrées etc.

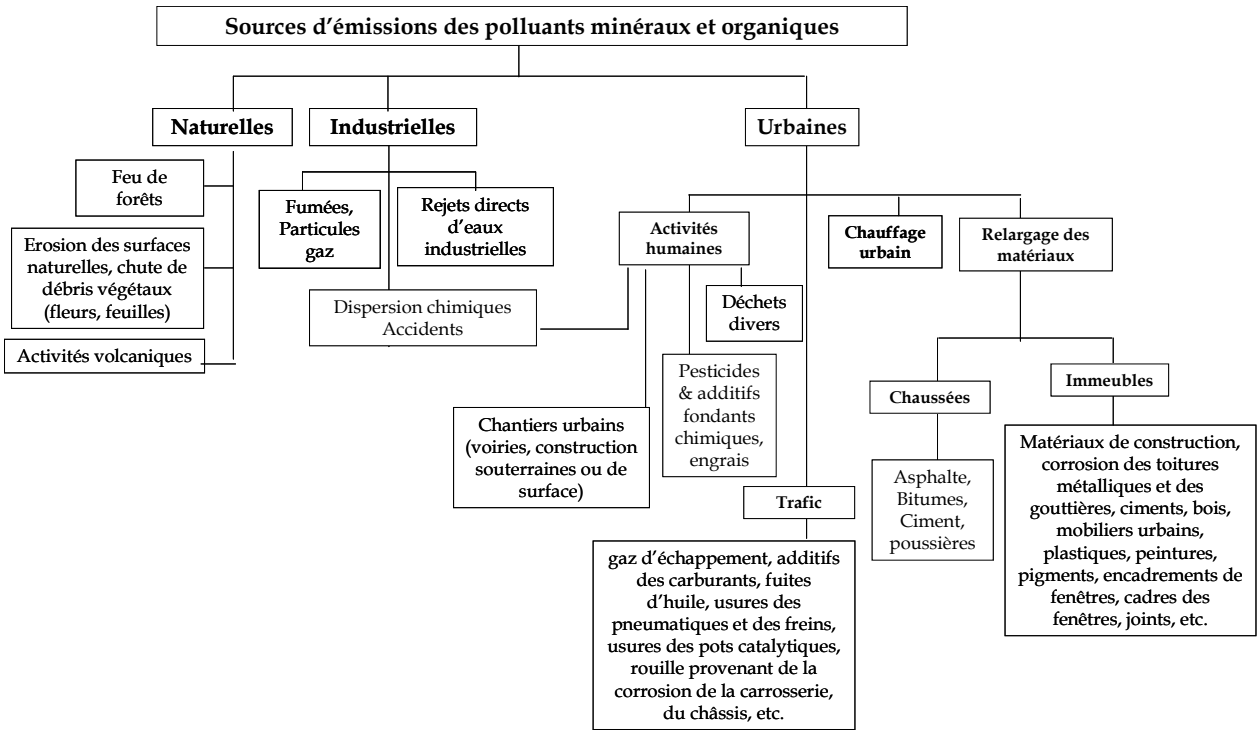
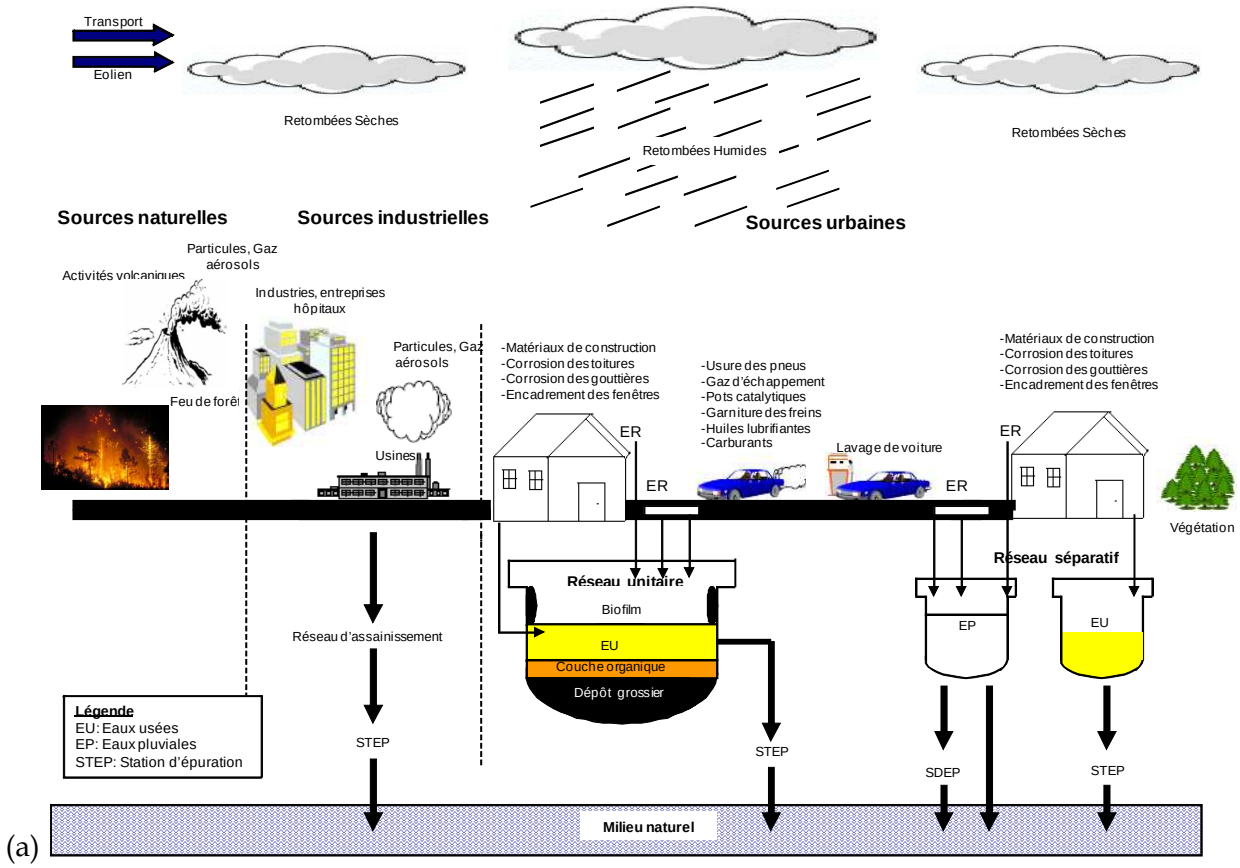
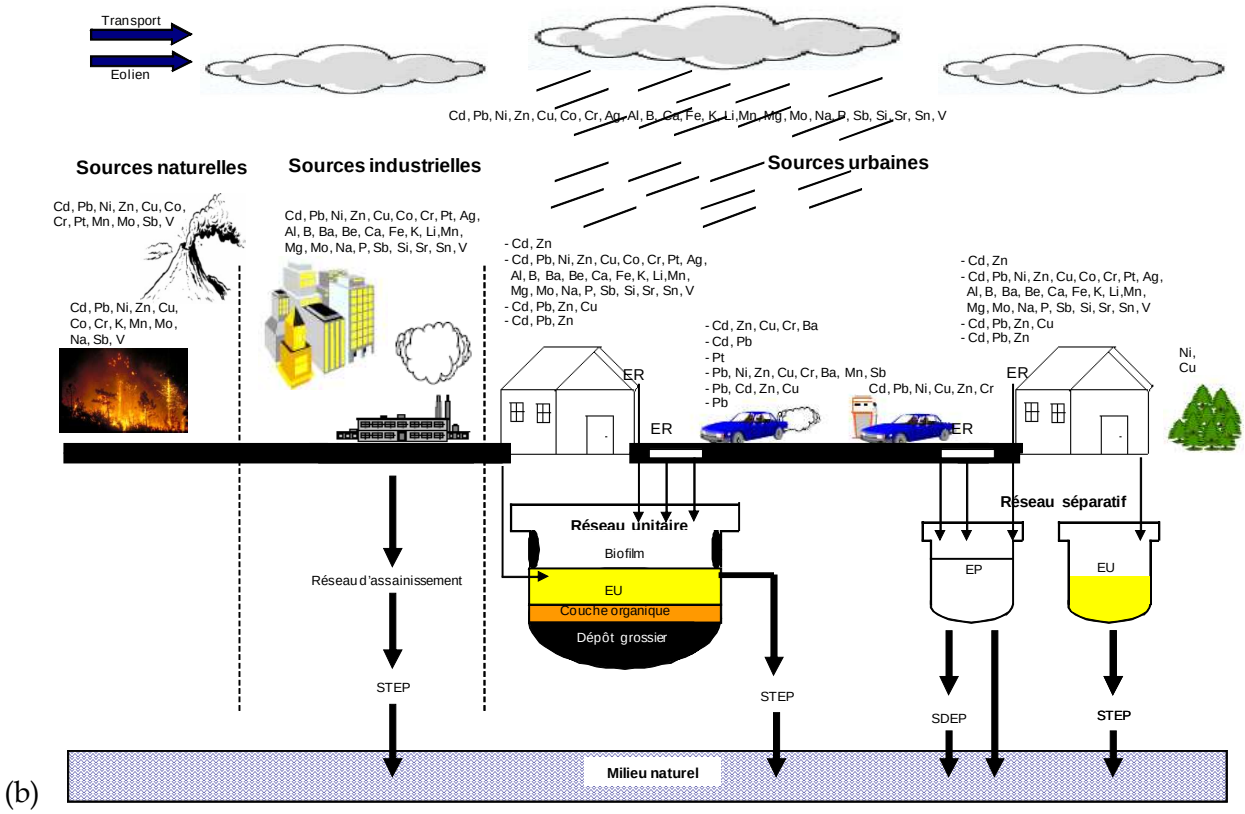


Figure 8. Sources diffuses des polluants minéraux et organiques en milieu urbain

Ces émissions de polluants vers l'atmosphère puis leur déposition sur les surfaces imperméables s'effectuent par temps sec. Celle des métaux a été largement étudiée dans les différents compartiments. Ainsi, la Figure 9a indique les différentes émissions de métaux et leur nature (Figure 9b) (Davis and Burns 1999; Legret and Pagotto 1999; Davis *et al.* 2001; Gromaire *et al.* 2001b; Sorme and Lagerkvist 2002; Kohler *et al.* 2004; Azimi *et al.* 2005a; Azimi *et al.* 2005b; Herngren *et al.* 2005; Lau and Stenstrom 2005; Sabin *et al.* 2005; Brown and Peake 2006; Napier *et al.* 2008).



(a)



(b)

Figure 9. Sources d'émission des polluants dans le milieu urbain (fig.a)- cas des métaux (fig.b)

Plus rares sont les études menées sur les polluants organiques, à l'exception des HAP et des PCB étudiés depuis longtemps (Chevreuil *et al.* 1996; Rocher *et al.* 2004b; Gasperi *et al.* 2007; Ravindra *et al.* 2008). Les polluants organiques présentent une grande diversité de familles (HAP, PCB, PBDE, chloroalacanes, organoétains, COV, etc.), dont les origines sont pour la plupart anthropiques. Des fiches documentaires détaillant les caractéristiques, les sources de ces polluants peuvent être téléchargées sur le site de l'INERIS (http://www.ineris.fr ; rubrique : la directive cadre sur l'eau et l'INERIS). En s'appuyant sur ces fiches et sur les résultats de certains programmes de recherches (par exemple, ScorePP, Daywater) nous avons pu dresser un tableau récapitulant les différentes sources de ces polluants (Tableau 2).

Tableau 2. Récapitulatif des sources potentielles de polluants prioritaires organiques dans le milieu urbain

Composé	Sources	Références
Composés organiques halogénés volatils		
Hydrocarbures aromatiques (comme le benzène, le toluène et les xylènes)	Echappements des véhicules automobiles, colorants, solvants	
Chlorure de méthyle (CH_3Cl)	PVC et combustion du tabac, combustion lente des matières organiques	
Chlorure de méthylène (CH_2Cl_2)	Solvant	(Bliefert and Perraud 2001; Rule *et al.* 2006b)
Chloroforme ($CHCl_3$)	Industrie pharmaceutique, solvants, combustion de combustibles, blanchiment du bois, dégradation du trichloroéthylène	
Tétrachlorure de carbone (CCl_4)	Solvants, extincteurs, dégradation du tétrachloroéthylène	
Trichloroéthylène (C_2HCl_3)	Solvants, milieux de nettoyage à sec et de dégraissage, chloration des eaux	
Tétrachloroéthylène (C_2Cl_4)	Solvants, milieux de nettoyage à sec et de dégraissage, chloration des eaux	
Organochlorés		
Chlorobenzènes	Intermédiaires pour la fabrication des polyuréthanes, de solvants, de produits d'agrochimie, de produits pharmaceutiques, de colorants	(Bliefert and Perraud 2001)
Pentachlorobenzène	Retardateurs de flamme, intermédiaire de synthèse de quintozène (fongicide), utilisé en combinaison avec les PCB dans les fluides diélectriques	(Rule *et al.* 2006b)
Trichlorobenzènes	Solvants, industries, intermédiaire chimique	
Chlorophénols (pentachlorophénol)	Traitement de bâtiments d'intérêt historique, traitement de bois, insecticide et fongicide, produit de dégradation du pentachlorobenzène, biocide pour l'industrie du bois et du textile, intermédiaire de synthèse	(Rule *et al.* 2006b; Matamoros *et al.* 2007)
Alkylphénols	Détergents non ioniques, surfactants, résines, laques (octylphénol) certains matériaux de construction, additifs de carburants, détergent pour le lavage de voitures, additifs lubrifiants, adjuvants de pesticides et de biocides, produits de nettoyage, traitement des textiles, produits de traitement des trayons (vétérinaire), usinage des métaux (sauf si incinération des liquides), fabrication du papier, produits cosmétiques.	(Shiu *et al.* 1994; Ying *et al.* 2002; Remberger M. *et al.* 2003; Rule *et al.* 2006b)
Chloroalcanes	Additifs de retardateurs de flamme dans des peintures, plastifiants secondaires (remplacement du DEHP), plastifiants dans caoutchoucs et les peintures de maçonneries	(INERIS 2004; Greaud-Hoveman *et al.* 2008)
Organoétains		
Tri-, di- et mono-butylétain	Additifs des pesticides, traitement du bois, matériaux de construction, stabilisateurs PVC, biocides, répulsifs des rongeurs, poussières de maison (libérés des tapis, des systèmes de ventilation et de chauffage, des peintures…), traitement anti-acarien, anti-moisissures	(Mosqueron and Nedellec 2003; Konstantinou and Albanis 2004; Fromme *et al.* 2005)
Phtalates		
Di-(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	Plastifiants (PVC mou), applications diverses liées aux matériaux non polymères (peintures, encres, céramiques, colles, vernis)	(Rule *et al.* 2006b)
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Incinération, chauffage, combustion du carburant, fuites d'huile de moteur, perte d'essence, gaz d'échappement,	(Polkowska *et al.* 2000; Grynkiewicz *et al.* 2002; Azimi *et al.* 2005b; Lau and

Composé	Sources	Références
Fluoranthène Naphtalène	combustion incomplète, sous produits de la combustion, pyrolyse, constituants des combustibles fossiles, traitement du bois (créosote), colorants fluorescents, sous produit de la combustion intermédiaire de synthèse, traitement du bois (créosote)	Stenstrom 2005; Rule *et al.* 2006b; Napier *et al.* 2008; Ravindra *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2008; Dong and Lee 2009; Werres *et al.* 2009)
Polychlorobiphényles (PCB)	Transformateurs et condensateurs au pyralène, retombées atmosphériques, volatilisation des bâtiments construits en 1970, émissions d'automobiles, lessivage de sols (réservoir environnemental de PCB)	(Granier *et al.* 1990; Granier and Chevreuil 1991; Chevreuil *et al.* 1996; Dayan and Koch 2002; Andersson *et al.* 2004; Rossi *et al.* 2004; Stow *et al.* 2005; Totten *et al.* 2006; Blanchard *et al.* 2007; Davis *et al.* 2007; Ed Parnell *et al.* 2008; Jartun *et al.* 2008; Sánchez-Avila *et al.* 2009)
Polybromodiphényléthers (PBDE)	Retardateurs de flamme, matériaux de construction (matériaux de remplissage en mousse, panneaux isolants, mousse d'isolation, tubes, panneaux pour murs et sols, etc.)	(Darnerud 2001; Rahman *et al.* 2001; Law *et al.* 2003; Siddiki *et al.* 2003; Sjodin *et al.* 2003; Watanabe and Sakai 2003; Law *et al.* 2006; Sánchez-Avila *et al.* 2009)
Pesticides (année d'interdiction en France) :		
Aminotriazole (2003), diuron (2002), déséthylatrazine, déséthylsimazine, simazine (1998), isoproturon, déséthylatrazine, alachlore (1991), β –endosulfan, trifluraline, atrazine (2003)	Herbicides : usages liés au désherbage (jardins, cours, trottoirs, parcs, bordures de voiries et de voies ferrées).	(Giacomazzi and Cochet 2004; Kolpin *et al.* 2006; Ghanem *et al.* 2007; Reichenberger *et al.* 2007; Botta *et al.*)
α -Endosulfan (2002), α hexachlorocyclohexane (1988), γ-isomère – Lindane (1992), chlorpyrifos, chlorfenvinphos (2007), DDT-2,4', DDT-4,4' (1992), aldrine (1994), endrine (1994), dieldrine (1994), isodrine (1992), pentachlorobenzène	Acaricide Insecticides	(Matamoros *et al.* 2007)

II. Les programmes de recherche européens

L'union européenne finance plusieurs programmes de recherche dont les objectifs sont :

- D'évaluer les sources d'émissions des polluants prioritaires, leur transport, leur comportement et leur devenir dans les milieux aquatiques, ce qui permet d'approfondir la compréhension des mécanismes affectant le cycle et la qualité des eaux ;
- D'évaluer l'efficacité des ouvrages de traitement existant et développer *in fine* des méthodologies permettant l'évaluation des différents apports à l'échelle d'un bassin versant.

Pour répondre à ces objectifs certains programmes ont favorisé dans leur recherche les aspects théoriques relatifs aux polluants prioritaires comme « DayWater » alors que d'autres ont cherché à confronter aspects théoriques et mesures expérimentales de terrain, comme pour les projets « SOCOPSE » et « ScorePP ». En parallèle des polluants prioritaires, les gestionnaires et les utilisateurs d'eau s'interrogent *a priori* sur le risque de contamination des eaux par les produits pharmaceutiques ou certaines substances non règlementées, dites « émergentes » (Coquery 2009). Bien que la DCE n'impose, actuellement, aucune norme de qualité pour ces substances, l'Union Européenne finance un projet portant sur les substances émergentes comme le projet « Norman » (www.norman-network.net) coordonné en France par l'Ineris (Tilghman *et al.* 2009). Les questions

relatives aux substances xénobiotiques en milieu urbain (Xenobiotics in the urban water cycle) ont été abordées dans le cadre d'une action « Cost 636 » (http://cost636xenobiotics.er.dtu.dk/), coordonnée par une équipe danoise. Cette action avait pour principal objectif de comprendre le rôle des xénobiotiques dans le cycle des eaux urbaines et de mettre au point des stratégies permettant d'en réduire au minimum l'impact sur l'Homme et sur l'environnement. Cette action s'est terminée en mars 2009 à l'occasion de la conférence internationale XENOWAC, qui s'est tenue à Chypre. La synthèse des résultats concernant l'identification, les sources et les flux des xénobiotiques est en cours de publication. L'Union Européenne finance ou a financé également d'autres projets portant sur la qualité des ressources en eaux comme : Watch (www.eu-watch.org), Twinlatin (www.twinbasin.org), Wsstp (www.wsstp.eu), Techneau (www.techneau.org), Waterpipe (www.waterpipe-eu.org), etc.

Dans ce vaste domaine de recherches, nous nous concentrerons sur les polluants prioritaires. Nous présenterons ainsi les éléments de contexte (objectifs, méthodologie et principaux résultats) de trois projets européens (Daywater, Socopse et ScorePP).

II.1 DayWater (2002-2005)

La Commission Européenne (CE) a financé, de décembre 2002 à novembre 2005, le programme *DayWater* « Adaptive Decision Support System for Stormwater Pollution Control ». Ce programme faisait partie du programme « Energie, Environnement et Développement Durable » du 5ème programme cadre pour la « Recherche Scientifique et le Développement Technologique » de la Commission Européenne et s'intégrait dans le cluster CityNet, un réseau de programmes européens de recherche sur la gestion intégrée de l'eau en ville.

Ce programme, coordonné par le Leesu (anciennement Cereve), en France, rassemblait 10 équipes publiques ou privées constituées de chercheurs allemands, anglais, danois, français, grecs, néerlandais, suédois et tchèques, ainsi que 14 gestionnaires professionnels (Scholes *et al.* 2003; Mousset *et al.* 2005; Thévenot 2006).

L'objectif principal de DayWater était d'intégrer les problèmes d'inondation et de pollution liés aux eaux pluviales urbaines d'une manière cohérente pour aboutir à un système adaptatif d'aide à la décision (S2AD) utile aux gestionnaires.

II.1.1 Outil d'aide à la décision pour la sélection des polluants

Daywater a permis le développement de la méthodologie CHIAT (Chemical Hazard Identification & Assessment Tool) sur l'évaluation des risques. C'est un outil d'aide à la décision pour les collectivités dont le but est de rendre transparent le processus de sélection des polluants (http://chiat.er.dtu.dk/index.php) qui peuvent ou doivent faire l'objet d'un suivi. La méthodologie de sélection des polluants prioritaires consiste en 5 étapes (Figure 10) : (1) *Source characterisation* c'est l'identification des sources en se basant sur la littérature (Figure 11), (2)

Recipient, exposure object and criteria identification dont l'objectif est de définir le milieu qui sera étudié, (3) *Hazard identification* ou identification du danger selon la méthode RICH (Ranking and Identification of Chemical Hazard) consiste à utiliser des filtres s'appuyant sur les propriétés physico-chimiques des substances (volatilité, adsorption, persistance à la biodégradation, bioaccumulation, toxicité), (4) *Hazard assessment* qui consiste à analyser l'effet de l'exposition à une substance, cette étape permet d'arrêter la liste des polluants, (5) *Expert Judgement/stakeholder involvements* valide la sélection finale des polluants suite à des réunions entre experts (Eriksson *et al.* 2005; Eriksson *et al.* 2007a).

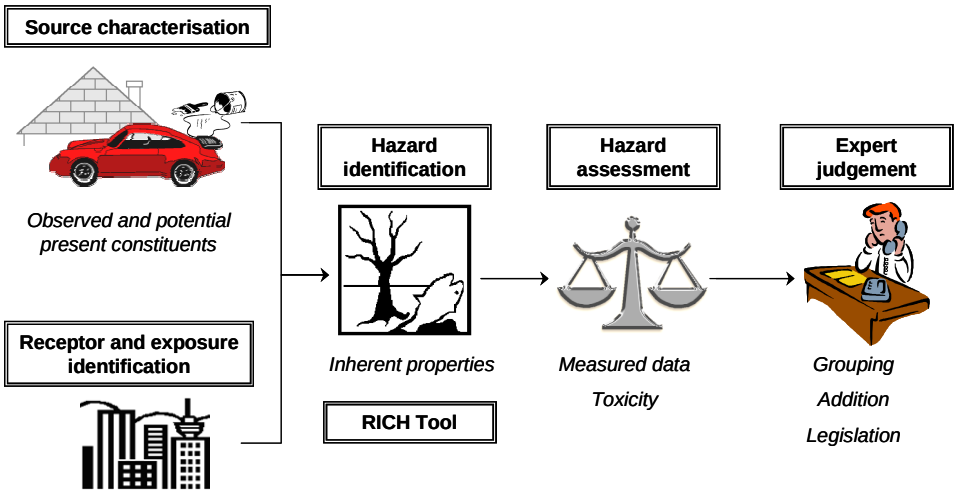


Figure 10. Représentation schématique de l'approche CHIAT

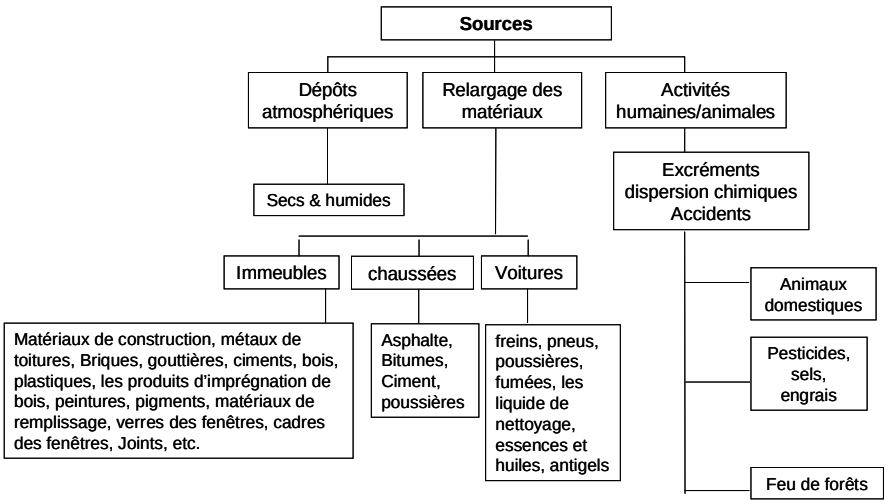


Figure 11. Sources de polluants dans les eaux de ruissellement selon l'approche CHIAT

L'application de la procédure CHIAT a permis d'identifier les principaux polluants (25 polluants) présents dans les EP nommés « polluants prioritaires des eaux pluviales » (SSPP pour selected stormwater priority pollutants) (Eriksson *et al.* 2007b). Cette liste (Figure 12) regroupe des paramètres globaux, certains métaux, HAP, pesticides (majoritairement des herbicides) et d'autres

composés d'origine industrielle. Selon les auteurs, ces polluants sont générés par les EP et doivent être mesurés lors des campagnes de surveillance de la qualité des eaux pluviales.

Constituent	Potential contribution		Natural processes	Confirmed presence	
	Release from urban materials[1]	Anthropogenic activities[1]		Wet and dry deposition[1]	Urban stormwater[2]
BOD			X		X
COD			X		X
SS			X		X
N		X	X		X
pH	–				
P		X	X		X
Cd	X			X	X
Cr	X		X[5]	X	X
Cu	X		X[5]	X	X
Ni	X		X[5]	X	X
Pb	X	X[4]	X[5]	X	X
Pt	X[3]				X
Zn	X		X[5]	X	X
Naphthalene	X	X	X	X	X
Pyrene	X	X	X	X	X
BaP	X	X	X	X	X
Pendimethalin		X			
Phenmedipham		X			
Glyphosate		X			X
Terbutylazine		X		X	X
NPEO	X	X			X
PCP	X			X	X
DEHP	X			X	X
PCB 28	X			X	X
MTBE	X	X		X	X

1. Ledin et al., 2004.
2. Eriksson, 2002.
3. Ek et al., 2004.
4. Sörme et al., 2001.
5. Wedepohl, 1995. (Based on concentrations >100 pb in the Continental Crust).

Figure 12. Sources et occurrence des polluants prioritaires dans les eaux pluviales (Eriksson *et al.* 2007b)

II.1.2 Outil d'aide à la décision pour la gestion des eaux pluviales

Dans le cadre de Daywater, un outil d'aide à la *décision* utilisable pour la *gestion des eaux pluviales urbaines* a vu le jour. Son but est d'alimenter les réflexions sur l'éfficacité des ouvrages de dépollution selon le milieu récepteur, mais aussi sur les objectifs environnementaux à fixer (Eriksson *et al.* 2005; Baun *et al.* 2006). C'est un système adaptatif qui fonctionne à différentes échelles de temps et d'espace en hydrologie urbaine. Il propose, en premier lieu, de nombreuses bases de données sur le contrôle à la source accessibles via un outil informatique basé sur une interface web, appelée Hydropolis (www.daywater.cz). Il s'agit d'un regroupement d'informations, provenant de domaines très variés, compilées dans des bases de données dont leur objectif est de stocker le savoir théorique (sur les techniques alternatives ou la base de données de polluants) et le savoir-faire expérimental (via des études de cas). La méthodologie consiste :

- Dans un premier temps, en une identification du problème et une construction d'alternatives. Ces dernières regroupent : (1) un catalogue sur les techniques alternatives au réseau d'assainissement (Best Management Practice), (2) un outil de comparaison multicritère des techniques alternatives (Multi Criteria Comparator, MCC), (3) des bases de

données sur le contexte urbain, notamment les différents usages de l'eau (Aspects of Water), (4) sur les acteurs impliqués dans la gestion de l'eau pluviale (Stakeholders), (5) sur les outils d'actions publiques et règlementaires (Policy Instruments), (6) une base de données recensant plusieurs études de cas (Cases studies), (7) des outils d'identification des polluants (Pollutants). Ce dernier est relié à une base de données des polluants chimiques résultant des évaluations des risques (CHIAT). Il permet d'alimenter les réflexions sur les capacités de dépollution des ouvrages nécessaires selon le milieu récepteur, mais aussi sur les objectifs environnementaux à fixer ;

- En second lieu, en un outil de dimensionnement des techniques grâce à des logiciels de modélisation des flux hydrauliques (logiciel STORM) ou des flux de polluants dans les eaux pluviales urbaines (logiciel SEWSYS) développés grâce aux informations collectées par les outils évoqués précédemment.

II.1.3 Conclusion

En résumé, le programme DayWater a permis d'identifier une liste de polluants dans les eaux pluviales, de développer des bases de données diverses et des logiciels de modélisation pour mieux gérer les problèmes d'inondation et de pollution liés aux eaux pluviales urbaines.

II.2 SOCOPSE (2006-2009)

SOCOPSE « Source Control of Priority Substances in Europe » (www.socopse.se) est un projet de type STREP *(Specific Targeted Research Project)* financé par l'Union Européenne dans le cadre du 6ème PCRD (6th Framework Programme, sub-priority 1.16.3 « Global Change and Ecosystems » (fp6-2005-Global-4)) depuis décembre 2006 et pour une durée de 36 mois. Ce programme est coordonné par le Swedish Environmental Research Institute de Stockholm ; il rassemble 11 équipes constituées de chercheurs anglais, espagnols, finlandais, français, néerlandais, norvégiens, slovaques, polonais. Son principal objectif est d'aboutir à un système d'aide à la décision utile aux gestionnaires pour contrôler les émissions des polluants prioritaires conformément aux normes de qualité environnementale fixées par la DCE.

II.2.1 Outil d'aide à la décision pour l'évaluation des émissions des polluants

L'objectif relatif à l'évaluation des émissions se traduit dans le cadre de SOCOPSE par le développement d'un outil basé sur l'analyse des flux de matières (Material Flow Analysis, MFA) (Baartmans *et al.* 2008). Cet outil comprend différents modèles. Il décrit les sources d'émissions, les flux (tonnes/an) et le devenir dans l'environnement de certaines substances prioritaires : PBDE, TBT, DEHP, nonylphénols, isoproturon, atrazine, Hg, Cd, HCB et HAP (Pacyna 2007). Les différentes modélisations montrent, par exemple, que les sources de HAP peuvent être naturelles (bois, charbon, gaz naturel…). Leur utilisation directe (essence, huile, etc.) par l'Homme ou en tant

que sous-produits dans divers domaines (production d'énergie, transport, chauffage urbain, etc.) constituent le vecteur majeur de leur dissémination dans l'atmosphère (2 485 tonnes/an) (Figure 13). Les sols constitueraient un puits de mercure (Figure 14) et de DEHP.

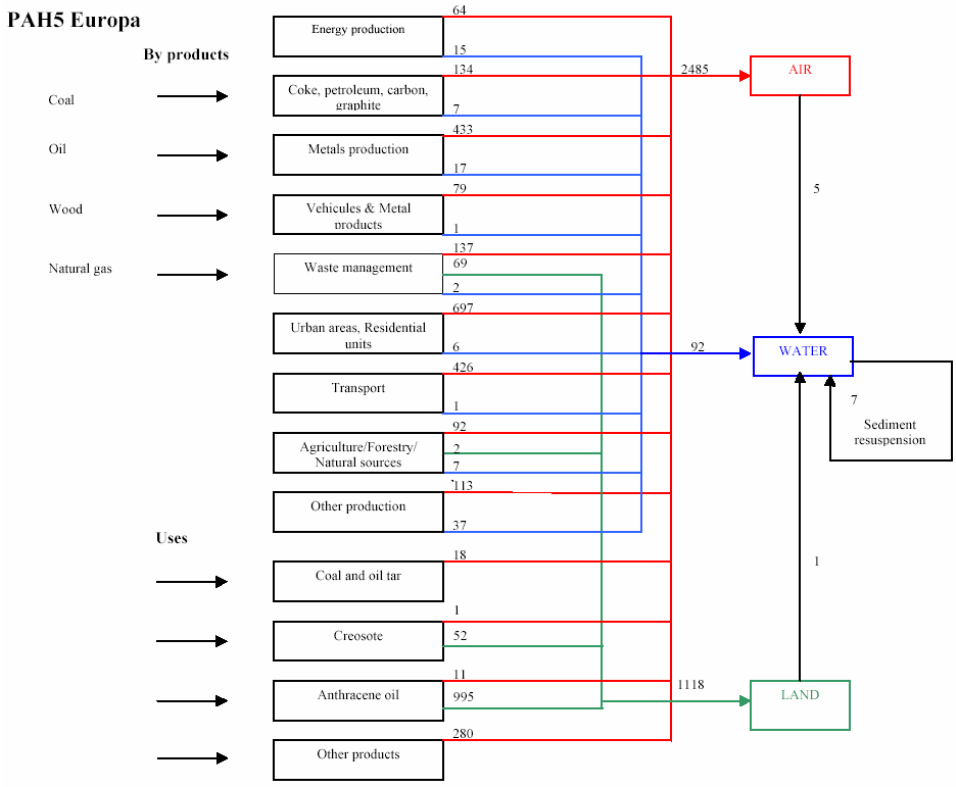


Figure 13. Cycle des HAP en Europe en 2000 (en tonnes/an) d'après SOCOPSE

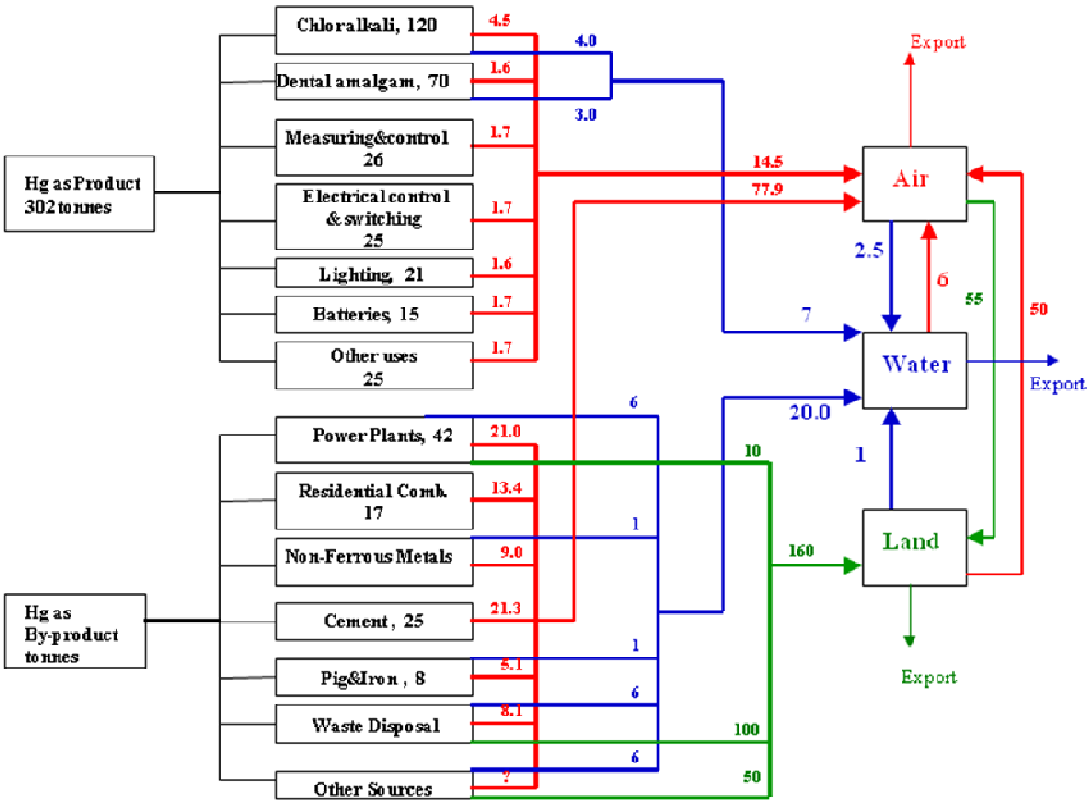


Figure 14. Cycle du mercure en Europe en 2000 (en tonnes/an) d'après SOCOPSE

Pour les nonlyphénols, les boues de STEP constitueraient le principal stock (Figure 15). Le devenir des pesticides est fortement dépendent de la zone étudiée. Enfin, les données concernant les émissions d'organoétains sont rares. Il est de ce fait difficile de présenter un cycle d'émission chiffré comme pour les autres contaminants. La seule source largement documentée est celle de son usage comme antifouling dans les peintures des bateaux.

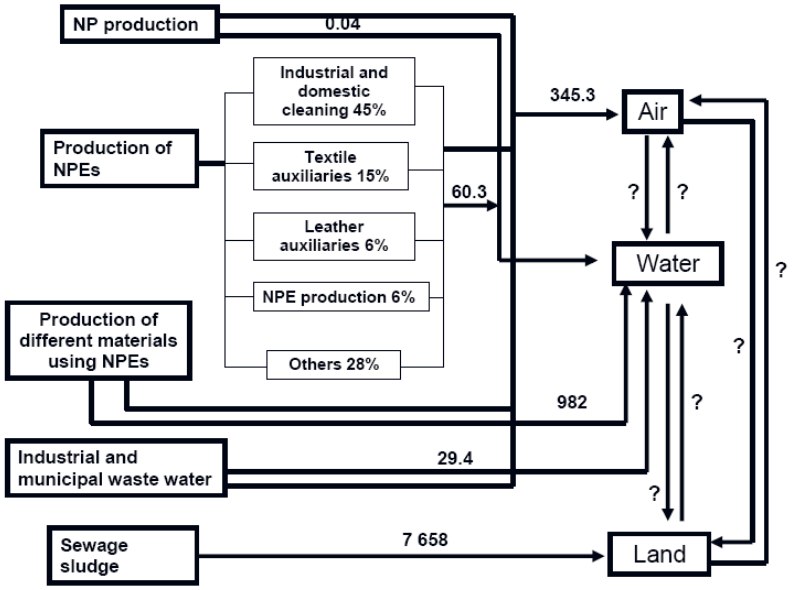


Figure 15. Cycle des nonylphénols en Europe en 2000 (en tonnes/an), d'après SOCOPSE

II.2.2 Conclusion

La connaissance des cycles d'émission (MFA) est completée pour certains polluants plus spécifiquement pour ceux dont les sources et les flux ont été largement détaillés dans la littérature (HAP et Hg). *A contrario,* ils sont incomplets pour la majorité des substances règlementées (DEHP et TBT par exemple) à cause de la rareté des données. Des études plus poussées pour ces polluants sont de ce fait indispensables. Elles sont réalisées dans le cadre de SOCOPSE sur 5 différents bassins versants (Danube, Klodnica en Silésie (Pologne), Meuse, Ter and Llobregat en Catalogne (Espagne), Vantaa en Filande), les résultats ne sont pas encore disponibles.

II.3 ScorePP (2006-2009)

ScorePP « Source Control Options for Reducing Emissions of Priority Pollutants » (www.scorepp.eu) est un programme de recherche européen financé dans le cadre du 6ème programme cadre de l'Union Européenne (6th Framework Programme, sub-priority 1.16.3 « Global Change and Ecosystems » (fp6-2005-Global-4)) depuis octobre 2006 et pour une durée de 36 mois

(septembre 2009). Ce programme, coordonné par la Technical University of Denmark, rassemble 9 partenaires anglais, belges, canadiens, danois, espagnols, français, slovènes et suédois. L'objectif de ce programme est de développer des stratégies de contrôle des sources adaptées afin que villes, services publics de l'eau et industries chimiques puissent les utiliser pour réduire les émissions des polluants prioritaires dans les zones urbaines. Ainsi, il consiste (1) à développer un système spatial de décision en se basant sur une approche type SIG (système d'informations géographique) pour identifier les émissions, (2) à développer un modèle dynamique sources - flux à l'échelle urbaine, (3) à analyser sous l'angle socio-économique les stratégies de contrôle des sources. Ces approches sont ensuite comparées à l'aide d'outils de modélisation, d'évaluation ou d'utilisation d'approches multicritères permettant l'évaluation des aspects économiques, sociaux et environnementaux.

Trois sous-études (SE) du projet ScorePP (SE2, SE3 et SE5) s'intéressent plus spécifiquement aux polluants prioritaires. Deux comprennent une approche théorique (SE3 et SE5) alors que la dernière comprend une approche plus expérimentale (SE2). Les résultats des études expérimentales ne seront pas communiqués avant la fin de projet. Mais elles consistent à :

- Etudier 5 zones (en Suède, France, République Tchèque, Canada et Espagne) en décrivant les caractéristiques de leurs systèmes d'assainissement et en évaluant les activités émettrices de polluants prioritaires ;
- Identifier, pour chacune des zones, les substances parmi une liste de 29 polluants prioritaires ;
- Evaluer les flux des polluants ainsi que les stratégies de contrôle des émissions (ECS) pour chaque zone.

II.3.1 Outils de caractérisation des sources des polluants prioritaires

L'approche théorique (SE3) consiste à caractériser les sources des polluants prioritaires, leur relargage dans le milieu urbain et les modes de transfert vers les réseaux d'assainissement (séparatif, unitaires) ou les systèmes de traitement. Il s'agit de créer une base de données sur les polluants prioritaires, pour favoriser l'identification de potentielles sources d'émission (Holten Lützhøft *et al.* 2008), puis de modéliser le comportement des polluants au sein du cycle de l'eau en milieu urbain. Enfin de quantifier le relargage de ces polluants à partir des différentes sources urbaines.

II.3.2 Outils d'évaluation de l'élimination des polluants prioritaires

La seconde approche théorique (SE5) consiste à mettre en place des modèles pour évaluer la faisabilité et l'efficacité relative de l'élimination des polluants prioritaires dans les ER, EU et les EP à l'aide des différents systèmes de traitement existant comme :

- Les techniques alternatives pour les eaux de ruissellement (Scholes *et al.* 2008). Le modèle évalue l'efficacité du traitement pour chaque type de technique ;
- Le traitement et la réutilisation des eaux usées domestiques (Donner *et al.* 2008). Le modèle montre que la majorité des polluants s'adsorbent sur les particules et tendent à se sédimenter lors de leur traitement dans la STEP. Ce qui explique la raison de leur présence dans les boues en fin du traitement ;
- Le traitement des eaux usées au niveau des stations d'épuration à boues activées (Seriki *et al.* 2008). Le modèle permet d'évaluer l'élimination de 67 contaminants lors des différentes étapes du traitement des effluents en STEP. Ce modèle de prédiction s'appuie sur une base de données regroupant les caractéristiques physico-chimiques des polluants (absorption, volatilisation, temps de demi-vie, etc.) et l'efficacité du traitement par boues activées. Malgré le peu de données expérimentales disponibles, l'utilisation de 3 modèles de prédictions (modèle de Byrns (Byrns 2001), modèle Fate, modèle STPWIN ou STP) a montré qu'une perte par volatilisation serait inférieure à 2 % dans le décanteur primaire avec une exception pour 4 composés pour lesquels ce processus atteindrait 5 % (chlorure de méthylène, chlorure d'éthylène, chloroforme et benzène) et que l'efficacité dépend très fortement du caractère hydrophobe (LogKow) des substances (Tableau 3), elle serait :
    - de 60 à 70 % dans le décanteur primaire et de 60 à 90 % dans le décanteur secondaire lorsque LogKow > 5,3 ;
    - de 90 % pour 10 polluants (hexachlorobutadiène, chlorpyrifos, para-tert-octylphénol, trifluraline, chloroalcanes, p-p-DDT, B(k)F, isodrine, IP et pentachlorobenzène) ayant LogKow > 4,5 . Aucune estimation n'est faite pour 6 autres polluants en raison de différences significatives observées d'un modèle à l'autre (chlorure d'éthylène, diuron, isoproturon, alachlore, endosulfan, thiosulfan et trichlorobenzène) ;
    - inférieure à 10 % pour 13 polluants ayant LogKow < 3,5 ;
    - de 30 à 60 % lorsque LogKow > 3,5 et que le phénomène de sorption par les boues prédomine.

Toutes ces approches sont basées essentiellement sur des bases théoriques. Les connaissances expérimentales de la répartition des polluants prioritaires entre les phases dissoute et particulaire manquent dans ces études.

Tableau 3. LogKow des substances organiques considérées dans ScorePP (Seriki *et al.* 2008)

LogKow < 2,5 n=10 Hydrophiles	2,5 < LogKow < 4 n=25		LogKow > 4 n=32 Hydrophobes		
Benzène	Tributylétain cation	Tétrachloroéthylène	B (a) P	PCB 118	DDT-4,4'
Toluène	Anthracène	4-chloro-3-méthylphénol	B (b) F	PCB 138	Isodrine
1,2 dichloroéthane	Naphtalène	Nonylphénols	BP	PCB 153	Trifluraline
Tétrachlorure de carbone	Acénaphtylène	para-tert-octylphénol	B (k) F	PCB 180	Déséthylatrazine
Chloroforme	Fluorène	4-ter-butyl phénol	IP	Hexachlorobenzène	Chloroalcanes
Trichloroéthylène	Phénanthrène	Alachlore	Fluoranthène	Pentachlorobenzène	DEHP
Simazine	Acénaphtène	alpha Endosulfan	Pyrène	Pentachlorophénol	
Diuron	1,2,4 trichlorobenzène	Lindane	B (a) A	4-(para)-nonylphénol	
Isoproturon	1,2,3 trichlorobenzène	Hexachlorocyclohexane	Chrysène	PBDE	
Aminotriazole	1,3,5 trichlorobenzène	Chlorfenvinphos	D (a,h) A	Aldrine	
	Xylènes	Chlorpyrifos	PCB28	Endrine	
	Chlorure de méthylène	Atrazine	PCB58	Dieldrine	
	Hexachlorobutadiène		PCB101	DDT-2,4'	

III. Programmes Français d'évaluation de la qualité des rejets

En temps sec, la pollution des milieux aquatiques (cours d'eaux, lacs, rivières, mer…) peut être due à l'introduction de polluants d'une façon ponctuelle, comme pour les rejets d'eaux résiduaires industrielles et de stations d'épuration domestiques, qui font l'objet depuis quelques années de programmes de mesure ciblés au niveau national (études INERIS ou programmes de recherche comme AMPERES, Mediflux…). Par temps de pluie, en plus de ces rejets ponctuels, il a été montré que le ruissellement constitue une source diffuse de pollution pour le milieu aquatique (Lee and Bang 2000; Brown and Peake 2006; Jartun *et al.* 2008). Les polluants générés par le ruissellement proviennent de sources urbaines elles-mêmes diffuses tels que le lessivage de l'atmosphère, les dépôts accumulés par temps sec sur les surfaces urbaines, le relargage depuis les matériaux de construction… Parmi les polluants qui sont relativement bien documentés dans les rejets urbains de temps de pluie, on distingue essentiellement les HAP, les PCB et les métaux (Chevreuil *et al.* 1996; Garnaud 1999; Garnaud *et al.* 1999; Gromaire-Mertz *et al.* 1999; Davis *et al.* 2001; Rocher *et al.* 2004d; Rossi *et al.* 2004; Brown and Peake 2006; Gasperi *et al.* 2006a; Hwang and Foster 2006; Motelay-Massei *et al.* 2006; Rule *et al.* 2006a; Davis *et al.* 2007; Göbel *et al.* 2007; Liu *et al.* 2007; Flemming *et al.* 2008; Jartun *et al.* 2008; Napier *et al.* 2008; Wang *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2008; Werres *et al.* 2009; Zhao *et al.* 2009). Ce n'est pas encore le cas pour la panoplie des nouveaux polluants réglementés par la DCE (Rule *et al.* 2006b; Rule *et al.* 2006c; Matamoros *et al.* 2007; Gasperi *et al.* 2008, 2009a). Pour mieux appréhender les sources, transferts et gestion de ces polluants dans le milieu urbain avant leur arrivée en STEP ou leur rejet dans le milieu aquatique, trois projets de recherche ont été lancés en France. Ils se concentrent sur trois villes et s'appuient sur des observatoires de terrain : le SAP à Nantes, l'OTHU à Lyon et l'OPUR à Paris. Dans une synthèse

récente, (Coquery 2009) a détaillé un panorama recensant les programmes en cours en France et en Europe pour le contrôle et la réduction des apports de substances chimiques vers le milieu aquatique, les rejets ponctuels industriels ou urbains (ScorePP et INERIS), les rejets de temps de pluie et le bilan des apports à l'échelle de grands bassins hydrographiques (programme Piren-Seine). Nous limiterons notre étude à une présentation succincte des programmes s'intéressant plus spécifiquement au milieu urbain.

III.1 Limiter les sources ponctuelles de pollution

III.1.1 Polluants prioritaires

Etudes dans le cadre de l'INERIS. Au niveau national, la DCE s'est notamment traduite par la circulaire du 4 février 2002 du Ministère de l'Environnement qui engage une action de « recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées », dite action « 3RSDE », qui se décompose en deux phases. Durant la première phase, des campagnes de mesure ont été menées entre 2002 et 2007 pour la recherche d'un total de 106 substances chimiques individuelles dans les effluents d'établissements industriels (2 900 ICPE, installations classées pour la protection de l'environnement) et de rejets de stations d'épuration urbaines (167 STEP) avec l'aide de l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) (Greaud-Hoveman *et al.* 2008). Cette liste de substances a été établie par le comité de pilotage national et renferme 43 substances individuelles de la liste des polluants prioritaire de la DCE, 58 substances de la liste des substances dangereuses pour le milieu aquatique de la directive 76/464/CEE et enfin 5 substances organiques du règlement CE 793/93 « substances chimiques existantes »[2] pour lesquelles l'évaluation des risques restait à réaliser. Les informations concernant les sources et les usages de ces substances sont disponibles dans plusieurs documents réalisés par l'INERIS (http://www.ineris.fr ; rubrique : la directive cadre sur l'eau et l'INERIS). En parallèle, certains « paramètres globaux » (pH, conductivité, teneur en MES et DCO) ont été mesurés sur chacun des rejets. L'objectif était, par comparaison avec les données connues sur ces paramètres, de vérifier la représentativité des échantillons et de l'activité des entreprises lors des prélèvements. Les analyses ont été conduites par 21 laboratoires accrédités COFRAC sur l'échantillon brut (suivant les prescriptions d'un cahier des charges rédigé par l'INERIS). Cette approche a, malgré tout, conduit à de nombreuses disparités dans la comparaison des résultats. Ces disparités découlaient essentiellement aux incertitudes liées au prélèvement et à l'utilisation de techniques analytiques présentant des performances variables d'une substance ou d'une matrice à l'autre (Greaud-Hoveman *et al.* 2008).

[2] Ce règlement prévoit, pour des substances chimiques déclarées commercialisées, une évaluation du risque pour assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement

La seconde phase a débuté en 2008 avec l'élaboration d'un plan national de surveillance et de réduction généralisé à l'ensemble des ICPE, décliné par secteurs d'activité par la circulaire du MEDDAT du 5 février 2009 (Coquery 2009). Pour le bassin Rhône Méditerranée et Corse (RMC), cela consiste à rechercher les 106 substances de la première phase, mais le périmètre d'investigation inclut désormais plus de 700 établissements industriels et 93 STEP (entrée et sortie pour 75 stations et sortie seulement pour 18 stations) (Pojer 2008; Coquery 2009). Les résultats seront exploités par les services de l'Etat et les Agences de l'eau afin d'élaborer des programmes d'actions concertées, permettant d'atteindre les objectifs de la DCE.

Etudes de la ville de Paris. Pour évaluer la qualité des eaux en milieu urbain, la Ville de Paris a initié deux études. L'une concerne la présence des polluants prioritaires dans les eaux usées unitaires collectées par temps sec sur 10 sites (4 en amont du bassin versant parisien et 6 en aval) et par temps de pluie de 4 déversoirs d'orage (Gasperi *et al.* 2008). La liste des polluants recherchés renferme les paramètres globaux, les polluants prioritaires, plusieurs composés appartenant à la famille des phtalates (autre que le DEHP) et à la famille des hydrocarbures aliphatiques. Leur concentration a été évaluée sur l'échantillon brut, sans traitement préalable. Puis, une deuxième étude a été lancée pour évaluer la qualité de l'eau du bassin versant de la Seine (Gasperi *et al.* 2009a) vis-à-vis de la règlementation. Les polluants prioritaires ont été recherchés dans l'eau de surface et dans les particules sédimentables. Ces dernières ont été collectées à l'aide de trappes à sédiments.

III.1.2 Polluants émergents

Les produits pharmaceutiques constituent actuellement un nouveau sujet de préoccupation. Certains programmes de recherche en France cherchent à évaluer et à modéliser les flux des molécules pharmaceutiques dans les effluents des établissements hospitaliers français comme Médiflux (Coquery 2009), d'autres à évaluer l'efficacité des différents procédés de traitement des STEP vis-à-vis de ces polluants émergents comme le projet AMPERES. Ce dernier programme rassemblait le Cemagref, Suez Environnement, le Laboratoire de Physico-Toxicochimie des Systèmes Naturels (LPTC), le Leesu, l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse. AMPERES souhaitait évaluer les performances de traitement de 20 STEP domestiques sur 120 substances en effectuant des mesures en entrée et sortie sur les fractions dissoute et particulaire, les boues et les retours de-tête, puis comparer les performances des différents types de traitement (Choubert *et al.* 2009). Un des premiers résultats de ce projet est la mise en évidence de la présence de nombreuses substances pharmaceutiques dans les effluents, qui nécessite de mieux identifier les risques à long terme pour la santé humaine et l'environnement (Coquery 2009).

III.2 Evaluer la pollution en milieu urbain : les observatoires en hydrologie urbaine

Les principaux programmes français s'intéressant aux rejets urbains sont organisés en observatoires en hydrologie urbaine : secteur atelier pluridisciplinaire *SAP* (2006), observatoire de terrain en hydrologie urbaine *OTHU* (1999) et observatoire des polluants urbains *OPUR* (1994). Ces trois observatoires se sont fédérés pour constituer l'inter-observatoire HURRBIS (http ://www.graie.org/hurrbis/). L'objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes en hydrologie urbaine et au développement d'outils dans une démarche pluridisciplinaire. Les grands axes de recherche d'HURRBIS concernent : (1) la connaissance et la modélisation des flux d'eau et de polluants en milieu urbanisé, (2) l'impact des rejets d'eaux usées et pluviales sur les milieux naturels, (3) les interactions entre dispositifs de contrôle des eaux pluviales et le paysage urbain. Cette mise en commun des observatoires devrait permettre : (1) d'optimiser l'acquisition et l'exploitation de données pour développer une base de données commune, (2) de tester et valider des modèles en milieu urbain sur des données plus nombreuses et plus variées, (3) de mettre au point des outils d'aide à la gestion des eaux urbaines, sur les plans qualitatif et quantitatif, permettant d'optimiser le fonctionnement des dispositifs de gestion des systèmes d'assainissement. Ce rapprochement a permis l'élaboration du projet ANR INOGEV (innovation pour une gestion durable de l'eau en ville – connaissance et maîtrise de la contamination des eaux pluviales urbaines). Il débutera en 2009 pour une durée de 48 mois. INOGEV souhaite développer des outils pour aider les concepteurs et les gestionnaires à définir des stratégies efficaces de gestion des polluants, il s'articule autour de 5 tâches prédéfinies :

- Tâche 1 : méthodologie. Trois sites expérimentaux assainis en séparatif seront étudiés à Paris, Lyon et Nantes en homogénéisant les procédures et les protocoles d'échantillonnage et d'analyse ;
- Tâche 2 : Caractérisation des sources de polluants atmosphériques et de leur dépôt sur les surfaces urbaines ;
- Tâche 3 : Caractérisation et quantification des flux de micropolluants à l'échelle d'un bassin versant ;
- Tâche 4 : Analyse des pratiques d'innovation dans les politiques d'assainissement des agglomérations ;
- Tâche 5 : Gestion dont l'objectif consiste à fournir aux différents acteurs de l'eau et de l'assainissement un ensemble de critères et la manière de les appliquer pour leur permettre de mettre en œuvre des solutions de réduction de l'impact des eaux pluviales.

III.2.1 SAP

Le Secteur Atelier Pluridisciplinaire (SAP) de Nantes, crée en 2006, concerne 3 sites dans l'est de Nantes, entre l'Erdre et la Loire, d'une superficie de 31 à 500 ha. Son objectif est de suivre sur le

long terme des bassins versants séparatifs périurbains et d'établir un bilan des flux d'eau, de polluants et d'énergie. Il vise également à fournir des éléments pour une meilleure gestion de l'eau et des polluants en ville.

Récemment, (Lamprea *et al.* 2008) ont réalisé une étude détaillée sur 15 HAP, 6 métaux (Cr, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) et trois pesticides (diuron, glyphosate et AMPA) dans les retombées atmosphériques (sèches et humides), les eaux de ruissellement de toitures et les rejets urbains de temps de pluie sur un petit sous-bassin versant périurbain. Cette étude montre la prédominance de certains métaux (Cu, Pb, et Zn) et du glyphosate dans les rejets urbains par temps de pluie. Les retombées atmosphériques s'avèrent une importante source de Ni, Cu et Cr tandis que les toitures sont sources de Zn, Pb et Cd. Les principales sources de polluants organiques sont le trafic routier pour les HAP et les pratiques de désherbage réalisées par la municipalité et les particuliers.

III.2.2 OTHU

L'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU), crée en 1999, repose sur des études menées sur cinq sites expérimentaux équipés par des systèmes d'assainissements (séparatifs et unitaires) de l'agglomération urbaine de Lyon et sur les milieux récepteurs. L'objectif est d'acquérir des données sur les rejets urbains par temps sec et temps de pluie et d'évaluer leurs impacts dans les milieux naturels (eaux de surface ou eaux souterraines) pour proposer de nouvelles solutions de conception et de gestion des eaux produites par l'agglomération (EU et EP) (www.graie.org/othu/).

Le projet ESPRIT cherche à quantifier le flux des substances prioritaires par temps de pluie dans les retombées atmosphériques, les eaux météorites et les eaux à l'exutoire de deux bassins versants : l'un séparatif et l'autre unitaire (Becouze *et al.* 2008; Dembélé *et al.* 2009). Les premiers résultats montrent que 25 métaux sont quantifiés à la fois sur les phases dissoute et particulaire. Une variabilité intersites et inter-événements a été observée quelque soit le type d'échantillon. Ceci est également vrai pour les substances organiques quantifiées sur la phase dissoute (alachlore, atrazine, diuron, simazine, isoproturon, nonylphénols, para-tert-octylphénol, Fluo, N, A, B(a)P, B(b)F, B(k)F, IP, hexachlorobutadiène, endosulfan A) (Dembélé *et al.* 2009).

III.2.3 OPUR

L'observatoire des polluants urbains (OPUR), créé en 1994, a pour objectif l'amélioration des connaissances concernant la production des polluants sur les surfaces urbaines, leur transfert et leur devenir dans les systèmes d'assainissement en vue de proposer de nouveaux outils de gestion des flux de polluants. Ce programme est structuré en de phases de recherche successives d'une durée de 6 ans. Les deux premières phases d'OPUR (1994-2000 et 2001-2006) se sont focalisées sur la ville de Paris et son réseau d'assainissement unitaire. Elles ont fourni une base de données conséquente pour les métaux, les HAP et les paramètres globaux dans les eaux usées de temps sec

(EUTS) et de temps de pluie (EUTP) (Gromaire-Mertz 1998; Garnaud 1999; Ahyerre *et al.* 2000; Gonzalez *et al.* 2000; Gasperi *et al.* 2006a; Gasperi *et al.* 2007; Kafi *et al.* 2008) mais également à différentes échelles spatiales (Gasperi *et al.* 2006a; Gasperi *et al.* 2007; Kafi *et al.* 2008). La troisième phase (2006-2012) vise, d'une part, à approfondir certaines connaissances dans les zones urbaines denses drainées par des réseaux unitaires, et, d'autre part, à analyser celles dans des zones drainées par des systèmes séparatifs et présentant un gradient d'urbanisation allant du périurbain à l'urbain dense.

La première phase (1994-2000) avait comme objectif d'étudier les polluants aux différents niveaux du cheminement de l'eau, à l'échelle d'un petit bassin versant urbain drainé en unitaire « Le Marais » (42 ha). Les résultats obtenus montraient l'importance de la contamination des eaux de ruissellement (ER) et soulignaient le rôle fondamental joué par les processus de sédimentation / érosion / adsorption en réseau d'assainissement unitaire. Une évolution des caractéristiques des polluants au cours du transfert dans le réseau fut observée. Le calcul du bilan des masses au cours d'une pluie a établi que l'érosion des stocks dans le réseau constitue la principale source de MES, de MO, de Cu et d'hydrocarbures. Pour les trois métaux Cd, Pb, Zn la principale source de polluants s'est avérée être la corrosion des structures métalliques des toits, via les eaux de ruissellement de toiture. Les bilans de masse ont mis en évidence une perte de ces métaux au cours du transport par stockage dans le réseau.

La deuxième phase (2001-2006) avait comme objectif d'approfondir et confirmer pour d'autres échelles spatiales (allant de quelques dizaines d'hectares à quelques milliers d'hectares), les résultats obtenus sur le bassin versant du Marais. Dans ce but, le bassin versant du Marais a été intégré dans une série de 6 bassins versants expérimentaux de tailles croissantes allant jusqu'à Clichy (2 300 ha). Les résultats ont confirmé les tendances entrevues sur le bassin versant du Marais pour les flux et sources de polluants. Il a été mis en évidence une relative homogénéité des flux et des processus de transfert quelle que soit l'échelle spatiale étudiée (Tableau 4, Tableau 5 & Tableau 9). Ceci semble montrer que pour un usage de territoire et pour un mode de gestion donné, les phénomènes se stabilisent au-delà de quelques dizaines d'hectares.

Tableau 4. Synthèse des concentrations des paramètres globaux (d10, d50 et d90) pour EUTS et EUTP sur OPUR (Gasperi *et al.* 2006a, 2006b)

Paramètres		OPUR 1 EUTS (1996-1997)	OPUR 2 EUTS (2001-2006)	OPUR 1 EUTP (1996-1997)	OPUR 2 EUTP (2001-2006)	Marais Ruissellement (1996-1997)
MES	mg/L	100-206 147	157-243 198	121-519 221	174-403 279	30-75 36
MVS	mg/L	98-127 127	140-211 171	87-331 140	135-317 213	15-40 20
DCO	mg/L	231-462 370	315-528 388	190-639 331	286-633 432	43-113 56
DBO5	mg/L	115-212 117	133-211 181	81-262 139	116-244 158	8-25 11

Paramètres		OPUR 1 EUTS (1996-1997)	OPUR 2 EUTS (2001-2006)	OPUR 1 EUTP (1996-1997)	OPUR 2 EUTP (2001-2006)	Marais Ruissellement (1996-1997)
COT	mg/L	-	97-147 116	-	77-181 121	-
NTK	mg/L	-	31-43 36	-	15-35 25	-

EUTS : Eaux usées de temps sec ; EUTP : Eaux usées de temps de pluie

La troisième phase d'OPUR a débuté en 2006 et devrait se poursuivre jusqu'en 2012. Elle vise, d'une part, à approfondir les connaissances dans les zones urbaines denses, drainées par des réseaux unitaires et, d'autre part, à élargir la panoplie des polluants pour intégrer, entre autres, les polluants prioritaires de la DCE. Cette phase s'intéresse également aux zones urbaines drainées par des systèmes d'assainissement séparatifs. Ces sites couvrent des échelles spatiales allant de l'hectare à la centaine d'hectares et un gradient d'urbanisation allant du pavillonnaire à l'urbain dense. Ils incluent des systèmes d'assainissement séparatifs classiques mais aussi différents dispositifs de rétention des eaux pluviales (techniques alternatives) à l'échelle de la parcelle. Une des thématiques de cette phase, la recherche ciblée de 88 polluants urbains ou « screening », est l'objet de cette thèse. Ce « screening » s'appliquera aux eaux pluviales, aux eaux usées, aux retombées atmosphériques, aux dépôts en réseau unitaire afin de déterminer leur contamination (Zgheib *et al.* 2008c). En parallèle, une autre thématique se focalise sur l'étude de l'impact des différents modes de gestion à l'amont des eaux pluviales pour les métaux et trois familles de micropolluants organiques : HAP, PCB et alkylphénols (Bressy *et al.* 2008). Ce type d'étude devrait permettre d'orienter des politiques de réduction des émissions de polluants, d'orienter des solutions de gestion des eaux pluviales et de fournir des éléments pour la conception d'ouvrages de traitement. Finalement, cinq thèmes sont abordés :

- Sources et flux de contaminants dans les eaux de ruissellement des infrastructures urbaines ;
- Sources et flux des contaminants à l'échelle des bassins versants ;
- Caractérisation des rejets vis-à-vis de leurs impacts sur le milieu ;
- Efficacité épuratoire des STEP et des SDEP ;
- Mesure, modélisation et aide à la gestion des polluants.

IV. Occurrence des polluants prioritaires en milieu urbain

L'occurrence des polluants peut varier entre les différents types d'effluents : les effluents industriels, les effluents urbains en entrée de STEP (Greaud-Hoveman *et al.* 2008), les EUTS et EUTP du réseau unitaire (Gasperi *et al.* 2008) et les eaux de surface (Gasperi *et al.* 2009a).

IV.1 EUTS et EUTP en réseau unitaire

Aucune variation n'a été observée entre les échantillons de même nature (EUTS ou EUTP) provenant de sites différents de la région Parisienne (Gasperi *et al.* 2008). 33 et 40 polluants ont été quantifiés respectivement dans les EUTS et EUTP. Leur occurrence varie entre 10 à 100 % dans les échantillons en fonction de la matrice (Figure 16). Les substances peuvent être classées en trois groupes (Gasperi *et al.* 2008) : (i) les substances communes aux deux types d'échantillons : des métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), des HAP (A, Fluo, B(a)A, B(a)P, B(b)F, B(k)F, BP, IP), des pesticides (diuron, diflufenican), des COV (toluène, chloroforme, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène), des organoétains (MBT, DBT et TBT), des alkylphénols (para-tert-octylphénol) et le DEHP, (ii) les substances présentes uniquement dans les EUTS : les pesticides (chlorpyrifos, dichlorvos), le pentachlorophénol et enfin, (iii) les substances présentes uniquement dans les EUTP : les HAP (P, Pyr, Chry), certains pesticides (11 %) comme le diazinon, l'oxadiazon, le propiconazole, le terbutryn, le benzène (83 %), le 4-NP (33 %).

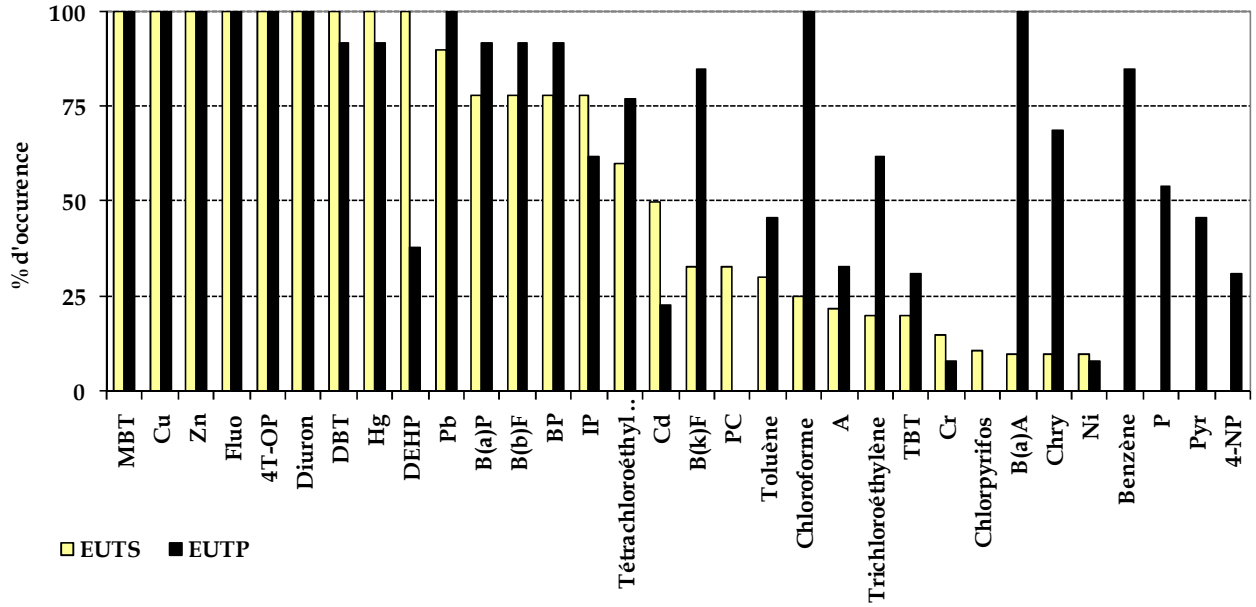


Figure 16. Occurrence des polluants prioritaires dans les EUTS et les EUTP du réseau unitaire parisien (Gasperi *et al.* 2008)

IV.2 Rejets de STEP urbaines

Toutes les substances recherchées dans le cadre de l'action 3RSDE ont été quantifiées au moins une fois dans les effluents industriels, 81 substances sur 106 dans l'un des rejets de STEP et 17 d'entre elles dans 10 % ou plus des sites. Les familles les plus quantifiées sont les métaux, les HAP, les COV, les alkylphénols (Figure 17).

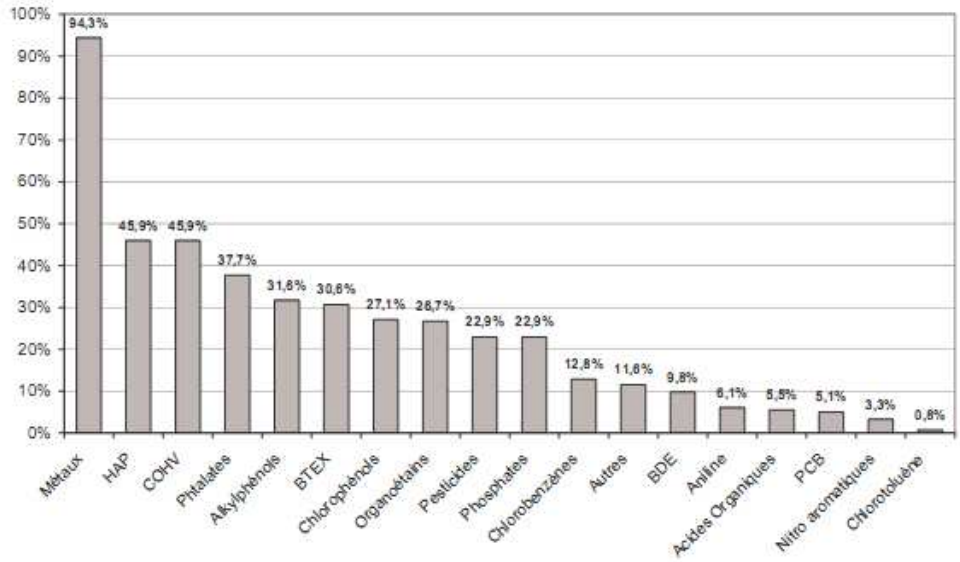


Figure 17. Pourcentage de sites pour lesquels une ou plusieurs substances ont été quantifiées par famille dans le cadre du projet 3RSDE dans les rejets de STEP (Greaud-Hoveman *et al.* 2008)

Parmi les 17 substances quantifiées dans au moins 10 % ou plus des STEP figurent 6 métaux (As, Cu, Cr, Pb, Ni et Zn), le monobutylétain (MBT), le diuron, le tributylphosphate, le DEHP, le naphtalène, le fluoranthène, le para-tert-octylphénol, le 4-ter-butylphénol, le chloroforme, le tétrachloroéthylène et l'atrazine (Figure 18). Le mercure et le cadmium ont été quantifiés dans seulement 3,6 et 5,7 % des STEP.

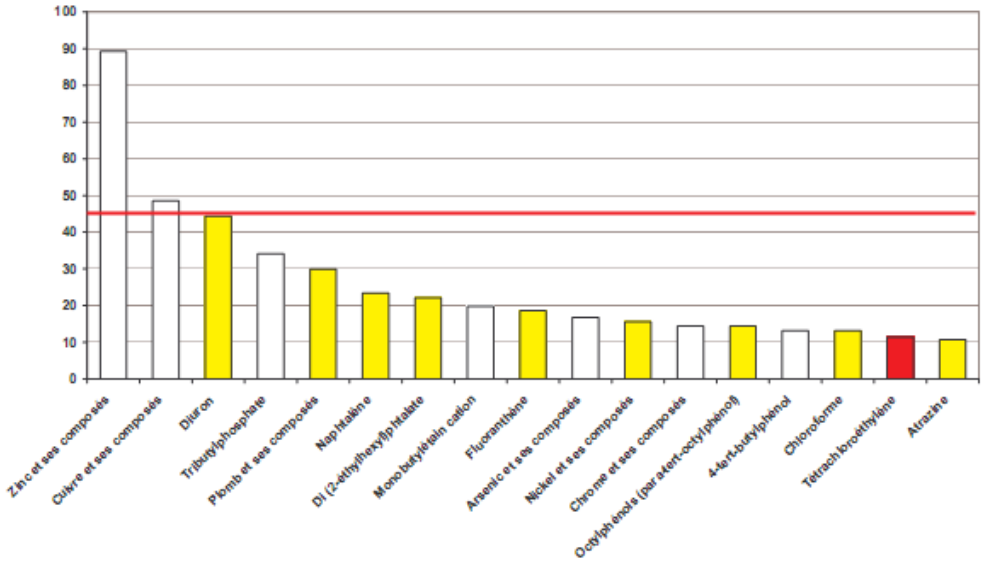


Figure 18. Substances quantifiées dans les rejets de plus de 10 % des STEP urbaines (Greaud-Hoveman *et al.* 2008)

Au niveau du bassin Rhône-Méditerranée et Corse, 39 substances sont toutefois quantifiées en entrée de STEP, dont 16 dans plus de 10 % des échantillons (Pojer 2008) (Figure 19). Ces substances correspondent à celles déjà observées dans les autres établissements étudiés dans le cadre de l'action 3RSDE à savoir certains métaux (As, Cr, Cu, Ni, Hg, Pb, Zn), organoétains (MBT, DBT), alkylphénols (nonylphénols, octylphénols), chlorophénols (2,4,6-trichlorophénol, pentachlorophénol, 2-4 dichlorophénol), pesticides (diuron), COV (chloroforme, tétrachloéthylène,

dichlorométhane), HAP (naphtalène). En sortie de STEP, le pourcentage de quantification a diminué de presque moitié pour les nonylphénols (25 % au lieu de 55 %), le DEHP, le 2,4,6 trichlorophénol. Enfin, certains polluants sont quantifiés plus fréquemment qu'en entrée de STEP, c'est le cas du diuron, du 4-TBP, du DBT, du naphtalène etc.

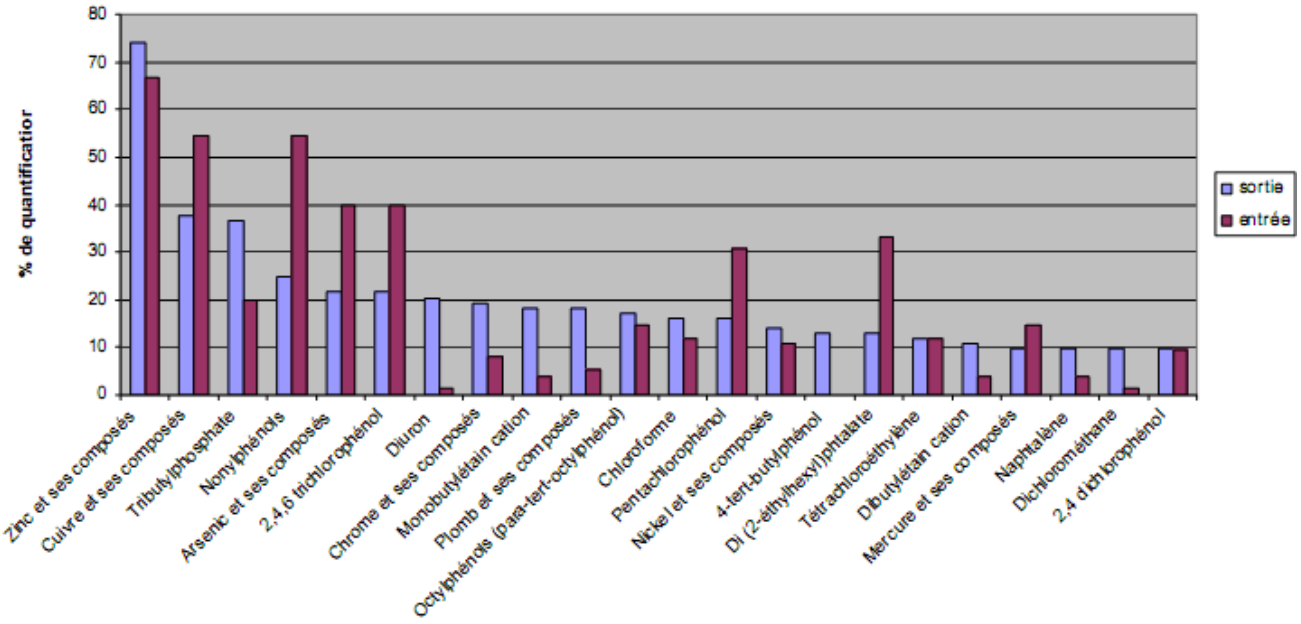


Figure 19. Fréquence de quantification en entrée et en sortie de STEP urbaines (Pojer 2008)

IV.3 Milieu récepteur

Dans le cadre de l'étude initiée pour évaluer la qualité de l'eau du bassin versant de la Seine (Gasperi *et al.* 2009a), 18 polluants prioritaires ont été identifiés dans l'eau de surface (n=60)(Gasperi *et al.* 2009a) : Hg, Pb, atrazine, diuron, isoproturon, pentachlorophénol (PC), DEHP, F, N, B(a)P, B(b)F, BP, B(k)F, IP, para-tert-octylphénol (4T-OP), TBT, MBT, DBT (Tableau 6). Les particules sédimentables (n=20) sont, quant à elles, contaminées par des métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), la majorité des HAP (sauf le naphtalène), du benzène, des organoétains (TBT, MBT et DBT), des PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180), le DEHP et certains pesticides (diuron) (Figure 20).

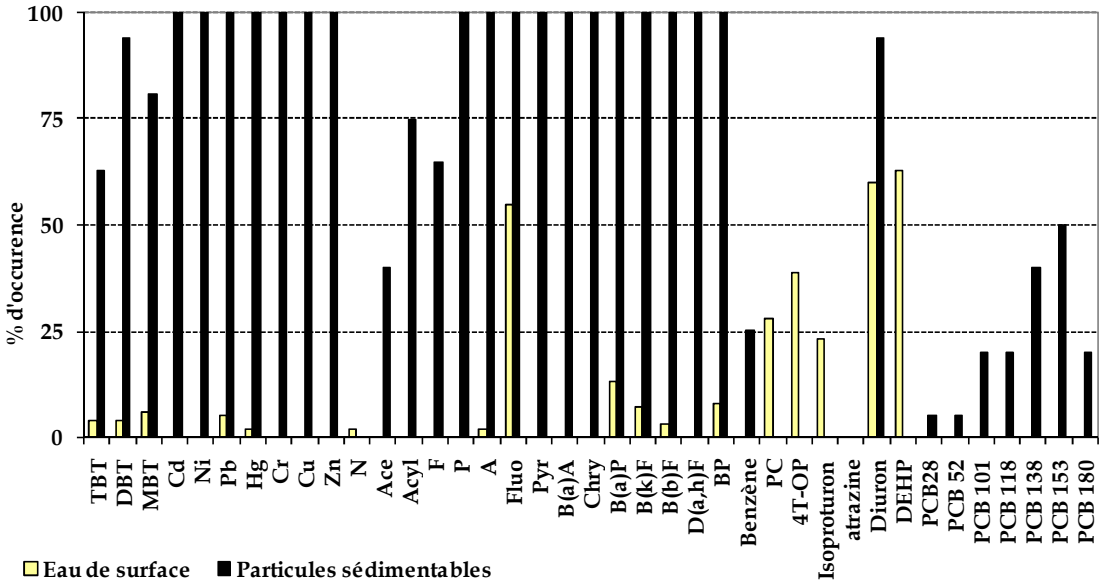


Figure 20. Occurrence des polluants prioritaires dans l'eau de surface et les particules sédimentables (Gasperi *et al.* 2009a)

V. Concentrations des polluants prioritaires en milieu urbain

Plusieurs études, menées depuis 1970, se sont intéressées à la pollution générée par l'urbanisation. Rares sont celles qui ont cherché à analyser un panel de polluants simultanément, comme ce fut le cas pour des études récentes à Paris (Gasperi *et al.* 2008; Greaud-Hoveman *et al.* 2008) et Londres (Rule *et al.* 2006b, 2006a; Rule *et al.* 2006c), dont les principaux résultats seront d'abord abordés. Ensuite nous présenterons les résultats d'études ciblant une, deux parfois trois familles de contaminants (HAP, PCB, organoétains, etc.).

V.1 Suivis simultanés de plusieurs familles de substances chimiques

Dans ces études, un grand nombre de polluants prioritaires est recherché dans des matrices urbaines variées : eaux usées (Rule *et al.* 2006c; Gasperi *et al.* 2008; Greaud-Hoveman *et al.* 2008), eaux pluviales et eaux de ruissellement (Rule *et al.* 2006b), eau de surface (Gasperi *et al.* 2009a). La quantification de ces substances chimiques est généralement conduite sur l'échantillon brut, ou la phase totale, sans aucune séparation préalable des phases dissoute et particulaire. Les ordres de grandeurs des concentrations des substances quantifiées dans les rejets urbains d'au moins une STEP urbaine (Greaud-Hoveman *et al.* 2008), dans les EUTS et EUTP (Gasperi *et al.* 2008) sont synthétisés dans les Tableau 5 et Tableau 6. Ces polluants appartiennent en majorité aux familles chimiques suivantes : organoétains, métaux, HAP, alkylphénols, chlorobenzènes, BTEX, COV, chlorophénols, PBDE, pesticides et phtalates. Les concentrations dans les EUTP sont 2 à 5 fois supérieures à celles des EUTS et celles en entrée de STEP (Tableau 6). Un apport significatif de polluants par le temps de pluie serait attribué aux retombées atmosphériques, au ruissellement et à la remise en suspension des dépôts accumulés par temps sec qui n'ont pas été étudiés dans le

cadre de ces travaux (Gasperi *et al.* 2008; Greaud-Hoveman *et al.* 2008; Gasperi *et al.* 2009a). En comparant ces concentrations à celles de l'eau de surface, cette dernière présente les concentrations les plus faibles avec une absence de la majorité des métaux recherchés (Tableau 5). D'autre part, les particules sédimentables correspondant à un échantillonnage de particules à l'aide d'une trappe à sédiments montre que ces dernières sont contaminées par des HAP, métaux, PCB et phtalates. A Londres, 7 métaux (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Hg, Zn) ont été quantifiés au moins une fois sur chacun des échantillons d'EP et d'EU (Tableau 5). Mais ici, ils étaient généralement plus concentrés dans les eaux usées que dans les eaux pluviales (Rule *et al.* 2006a; Rule *et al.* 2006c).

Tableau 5. Concentrations en métaux dans les matrices urbaines (plage de valeurs mesurées : min -max, (médiane), [moyenne])

	n	Unité	Cd	Pb	Ni	Hg	Cu	Zn	Cr	Références
EUTS Londres	30	µg/L	0,12-6,12 [0,76]	5,53-165 [25,3]	1,69-97,9 [14,2]	0,28-4,58 [0,54]	14,1-556 [77,8]	23,5-770 [155,4]	2-111 [12,4]	(Rule *et al.* 2006c)
EUTS, Marais France*	-	µg/L	0,1-0,5 (0,30)	5-21 (12)	-	-	35-133 (73)	63-199 (156)	-	(Gasperi *et al.* 2006b)
EUTS, OPUR2 France*	-	µg/L	0,28-0,70 (0,50)	16-34 (22)	-	-	60-115 (81)	131-388 (172)	-	(Gasperi *et al.* 2006b)
EUTS, France	10	µg/L	<1-2,4 (1)	<0,-43 (17)	<LD	0,07-0,029 (0,12)	20-95 (51)	224-1320 (361)	<10	(Gasperi *et al.* 2008)
EUTP, Marais France*	-	µg/L	0,8-3,3 (1,5)	132-377 (211)	-	-	58-208 (117)	-	-	(Gasperi *et al.* 2006a)
EUTP, OPUR2 France*	-	µg/L	0,64-2,03 (1,20)	55-289 (98)	-	-	66-231 (130)	760-1832 (1120)	-	(Gasperi *et al.* 2006a)
EUTP, France	13	µg/L	<1-2,1 (<1)	<0,2	<LD	<0,01-0,45 (0,1)	38-1180 (68)	248-3525 (682)	<10-158 (<10)	(Gasperi *et al.* 2008)
Rejets STEP urbaines, France**	167	µg/L	[6,45] (3,44) *15*	[6,22] (3,5) *13,8*	[52,83] (10) *155,28*	[0,86] (1,6) *1*	[22,87] (12) *50*	[85,62] (54) *120*	[109,87] (11,5) *322,08*	(Greaud-Hoveman *et al.* 2008)
ER site semi-industrialisé, Londres	9	µg/L	0,11-0,24 (0,24)	0,95-82.2 (2,45)	2,72-8,06 (5,4)	<0,25-0,58 (0,47)	9,77-206 (23,1)	28,2-445 (70,6)	1,46-9,43 (2,15)	(Rule *et al.* 2006a)
ER site résidentiel, Londres	9	µg/L	0,05-0,13 (0,075)	2,02-7,86 (4,73)	0,34-2,42 (4,2)	<0,25-0,82 (-)	6,1-15,9 (12,2)	11,7-35,7 (23,15)	0,38-4,44 (2,96)	(Rule *et al.* 2006a)
ER Marais, France	-	µg/L	1,4-4,1 (1,8)	257-724 (425)	-	-	37-131 (56)	760-1832 (1120)	-	(Gasperi *et al.* 2006a)
EP séparatif, Los Angeles	21	µg/L	-	1,2-16	2,1-8,5	-	5,9-37	32-320	2,1-20	(Sabin *et al.* 2005)
Eau de surface, Seine-France	60	µg/L	<0,5	<5-7 (<5)	<5	<0,03-0,05 (<0,03)	<	-	-	(Gasperi *et al.* 2009a)
Sédiments réseau séparatif, Norvège	68	µg/g	7,4-309 (24)	9-675 (61)	7,4-309 (24)	<0,01-2,81 (0,06)	16-6600 (97)	51,3-4670 (403)	11-135 (25)	(Jartun *et al.* 2008)
Sédiments réseau séparatif, Nouvelle-Zélande	3	µg/g	-	[208]	-	-	[146]	[1079]	-	(Brown and Peake 2006)
Particules sédimentables Seine, France	20	µg/g	0,044-1,3 (0,705)	43-92 (56,5)	19-41 (26)	0,11-0,89 (0,305)	32-250 (73,5)	176-1240 (354)	-	(Gasperi *et al.* 2009a)

*n=nombre d'échantillons ; *d10-d90 (d50) ;** [moyenne] (médiane) max*
EUTS : Eaux usées de temps sec ; EUTP : Eaux usées de temps de pluie, EP : eaux pluviales, ER : eaux de ruissellement.

Tableau 6. Concentrations des polluants prioritaires dans différentes matrices urbaines (en France)

	Rejets STEP* (µg/L) n=167			EUTS (µg/L) n=10			EUTP (µg/L) n=13			Eaux de surface (µg/L) n=60			Particules Sédimentables (µg/g) n=20		
Substances	**moy**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
TBT	0,03	0,03	0,03	<5	<5	12	<5	<5	50	<5	<5	85	<5	8,5	15
DBT	0,14	0,09	0,3	9	15	22	<5	<5	36	<5	<5	18	<5	16	60
MBT	2,23	0,06	0,45	10	20	27	<5	28	57	<5	<5	9	<5	12	24
N	0,19	0,04	0,19	<	nd	nd	nd	nd	nd	<0,05	<0,05	3	<0,05	<0,05	<0,05
Ace	0,04	0,02	0,08		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,03	<0,03	0,65
Acyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,03	0,17	0,6
F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	0,06	0,52	0,32	0,76	3,05
P	nd	nd	nd	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,06	0,42	nd	nd	nd	0,1	0,34	1,3
A	0,01	0,01	0,01	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	0,06	<0,01	<0,01	0,05	0,03	0,1	0,24
Fluo	0,04	0,02	0,05	0,03	0,03	0,09	0,04	0,14	0,5	nd	nd	nd	<0,03	0,05	0,08
Pyr	nd	nd	nd	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,53	nd	nd	nd	0,29	0,64	2,29
B(a)A	nd	nd	nd	<0,02	<0,02	0,02	0,03	0,06	0,19	nd	nd	nd	0,17	0,365	1,01
Chry	nd	nd	nd	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,14	0,33	nd	nd	nd	0,18	0,39	1,18
B(a)P	0,05	0,01	0,03	<0,01	0,02	0,05	<0,01	0,06	0,24	<0,01	<0,01	0,27	0,21	0,47	1,12
B(k)F	0,25	0,25	0,25	<0,03		0,03	<0,03	0,08	0,13	<0,01	<0,01	0,96	0,1	0,26	0,66
B(b)F	0,05	0,03	0,04	<0,02	0,02	0,06	<0,02	0,06	0,24	<0,01	<0,01	0,24	0,2	0,5	1,36
D(a,h)A	nd	nd	nd	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	nd	nd	nd	0,03	0,08	0,26
BP	0,05	0,02	0,11	<0,01	0,02	0,03	<0,01	0,05	0,18	<0,01	<0,01	0,002	0,11	0,3	0,99
IP	0,05	0,02	0,09	<0,03	0,02	0,04	<0,03	0,04	0,13	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPCB				nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<	0,105	0,74
PCB 28	0,001	0,001	0,001	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	<0,01	0,02
PCB 52				nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	<0,01	0,02
PCB 101	0,02	0,02	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	<0,01	0,02
PCB 118	0,001	0,001	0,001	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	<0,01	0,11
PCB 138	0,01	0,01	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	<0,01	0,13
PCB 153	0,003	0,003	0,003	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	0,02	0,04
PCB 180				nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	<0,01	0,4
Hexachlorobenzène	0,02	0,02	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pentachlorobenzène				nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-
1,2,4 trichlorobenzène	1,39	1,39	2,49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-
1,2,3 trichlorobenzène	0,01	0,01	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-
Benzène	0,16	0,16	0,16	nd	nd	nd	nd	nd	1	<1	<1	<1	<1	<0,02	<0,02	<0,02

	Rejets STEP* (µg/L) n=167			EUTS (µg/L) n=10			EUTP (µg/L) n=13			Eaux de surface (µg/L) n=60			Particules Sédimentables (µg/g) n=20		
Substances	**moy**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
Ethylbenzène	0,52	0,52	0,82	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-
Toluène	18,52	2,15	3,72	<1	<1	3,2	<1	<1	6,7	-	-	-	-	-	-
Xylènes (Σ o,m,p)	3,75	3,15	7,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-
1,2 dichloroéthane	14,4	14,4	14,4	<3	<3	<3	<3	<3	<3	-	-	-	-	-	-
Chlorure de méthylène	41,67	15,05	83,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-
Chloroforme	1,29	0,88	2,56	<20	8,5	25	1,1	1,8	3	-	-	-	-	-	-
Tétrachlorure de carbone	1,1	1,1	1,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-
Tétrachloroéthylène	1,55	1,07	2,39	<1	<1	4	<1	3,9	58	-	-	-	-	-	-
Trichloroéthylène	0,53	0,5	0,58	<1	<1	1,8	<1	1,1	8,3	-	-	-	-	-	-
Pentachlorophénol	0,06	0,03	0,1	<0,15	<0,15	0,36	<0,15	<0,15	<0,15	<0,05	<0,05	0,83	<0,05	<0,05	<0,05
4-chloro-3-méthylphénol	0,46	0,39	0,72	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-
4-(para)-nonylphénol	2,38	0,71	4,45	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	-	-	-	-	-	-
para-tert-octylphénol	0,33	0,17	0,61	0,06	0,1	0,35	0,09	0,2	0,62	-	-	-	-	-	-
4-tert-butyl phénol	0,83	0,22	0,92	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
Pentabromodiphényléther	0,01	0,003	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Octabromodiphényléther	0,32	0,001	0,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Décabromodiphényléther	46,29	0,02	129,73	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
β–Endosulfan	0,05	0,05	0,05	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	-	-	-	-	-	-
Lindane	0,06	0,02	0,16	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	0,7	-	-	-
α– Hexachlorocyclohexane	0,003	0,003	0,003	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	-	-	-	-	-	-
Chlorfenvinphos	0,23	0,23	0,23	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	-	-	-	-	-	-
Chlorpyrifos	0,51	0,07	1,44	<0,06	<0,06	0,1	<0,06	<0,06	<0,06	-	-	-	-	-	-
Trifluraline	0,16	0,16	0,16	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	-	-	-	-	-	-
Atrazine	0,25	0,03	0,61	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,02	<0,02	0,3	<0,02	<0,02	<0,02
Simazine	0,49	0,07	1,34	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	-	-	-	-	-	-
Diuron	1,32	0,23	0,85	0,03	0,24	0,47	0,09	1,4	16	<0,05	0,12	0,99	<0,02	0,03	0,06
Isoproturon	1	0,2	1,6	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,02	<0,02	0,9	<0,02	<0,02	<0,02
Di (2-éthylhexyl)phtalate	55,13	20	82,66	16	27	57	5	22	188	<0,1	1	14,63	0,91	5,1	26,6
Références	**(Greaud-Hoveman *et al.* 2008)**			**(Gasperi *et al.* 2008)**			**(Gasperi *et al.* 2008)**			**(Gasperi *et al.* 2009a)**			**(Gasperi *et al.* 2009a)**		

nd : non déterminé, case vide signifie que la substance n'a jamais été détectée

** seulement les valeurs maximale, médiane et maximale sont fournies par (Greaud-Hoveman et al. 2008)*

(Rule *et al.* 2006b) ont étudié la variabilité de la concentration des polluants organiques lors d'un événement pluvieux dans les eaux de ruissellement urbaines d'une zone semi-industrielle. Ils ont subdivisés l'événement en trois : début, milieu et fin pour distinguer les différences éventuelles en termes de qualité. Une différence significative a été observée uniquement pour les HAP : la concentration est deux fois plus importante en début d'événement que par la suite (1,5 µg/L) (Figure 21).

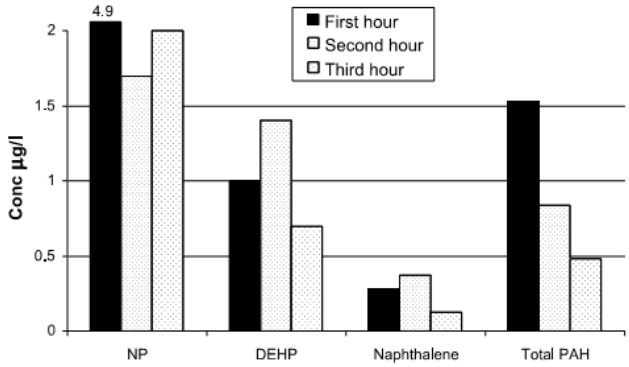


Figure 21. Concentration de certains polluants prioritaires dans un pollutogramme d'eaux de ruissellement d'une zone semi-industrielle à Londres (Rule *et al.* 2006b)

Dans cette même étude, (Rule *et al.* 2006b) cherchaient à identifier les différences de concentrations pour les polluants organiques dans les eaux usées en relation avec l'usage du territoire (Tableau 7).

Tableau 7. Concentrations en polluants prioritaires (µg/L) dans les eaux usées selon le type d'occupation du sol (Rule *et al.* 2006b)

Polluants	Constructions récentes (< 5 ans)	Constructions anciennes (> 5 ans)	Centre ville	Site faiblement industrialisé*
CH_2Cl_2 et $CHCl_3$	-	-	1-16	
Benzène*	-	-	-	0,7 et 1,4
Trichloroéthylène	-	-	4,3	-
Tétrachloroéthylène	-	-	14,1	-
ΣPBDE (tétra et penta les plus abondants)	0,1-0,5	<0,05-1,3	<0,05-0,1	<0,05
DEHP	57	9,2	20	5
NPEO	3-14	4-10	3-20	

** concentrations de deux échantillons parmi 6*
***cette zone comprend un nombre de circulation et d'activités automobiles, commerces, traiteur, marchand électrique, vitrage, service bureautique et imprimerie*
« - » : jamais quantifié

Les pesticides sont toujours non détéctés (concentrations < 0,005 µg/L). Les COV semblent site-dépendant : le chloroforme présente les concentrations les plus élevées dans les effluents domestiques (16 µg/L) conséquence de la chloration des eaux alors que celles du trichloroéthylène (4,3 µg/L) et du tétrachloéthylène (15,1 µg/L) sont plus importantes dans les EU d'un centre urbain à cause de leur utilisation chez les teinturiers et les blanchisseurs (Rule *et al.* 2006b). Les eaux usées issues du site comprenant de nouvelles constructions présentent les concentrations en DEHP les plus élevées (57 µg/L) comparées à celles provenant du site avec de plus anciens bâtiments (9,2 µg/L). Cette différence est attribuée au relargage par les éléments plastiques et la

prédominance de l'utilisation de lave-vaisselle (Rule *et al.* 2006b). Les concentrations de nonylphénol-éthoxylés (NPEO) sont comparables entre tous les sites (3-10 µg/L), conséquence de l'utilisation de détergents commerciaux (Rule *et al.* 2006b).

V.2 Suivis de certaines familles de polluants chimiques

Certains auteurs ont étudié plus spécifiquement des familles des polluants prioritaires. Les organoétains sont un exemple. Plus particulièrement, trois organoétains sont systématiquement recherchés (mono- (MBT), di-(DBT) et tributylétain (TBT)). Ils étaient mesurés jusqu'alors dans les eaux de mer ou les sédiments marins (Amouroux *et al.* 2000; Diez *et al.* 2006; Cornelissen *et al.* 2008) (Tableau 8). Plus rares sont les études menées sur les matrices urbaines. Une étude récente montre que les particules des eaux de ruissellement sont contaminées par les organoétains (Cornelissen *et al.* 2008). Les teneurs mesurées varient entre 0,008 et 11 µg/g avec une prédominance du TBT (Tableau 8).

Tableau 8. Teneurs en µg/g pour les organoétains en milieu urbain (min –max)

	n	MBT	DBT	TBT	Références
Sédiments Port Arcachon, France	2	2460-2720	530-2030	600-3340	(Amouroux *et al.* 2000)
Sédiments estuariens Schedt, Belgique/Pays Bas	2	5-20	1-22	9-20	(Amouroux *et al.* 2000)
Sédiments marins Barcelone, Espagne	12	35-440	67-2607	98-4702	(Diez *et al.* 2006)
MES ER (résidentielles & trafic) Norvège	12	0,009-0,045	0,008-0,041	0,007-0,032	(Cornelissen *et al.* 2008)
MES ER (industrielles) Norvège	4	0,06-1,3	0,1-2,3	0,2-11	(Cornelissen *et al.* 2008)

D'autres études se sont focalisées sur les PCB, HAP, alkylphénols et phtalates dans les eaux usées ou les sédiments en réseau d'assainissement ou bien encore dans les boues de STEP (Tableau 9). Les concentrations des *PCB* et des *HAP*, sont, en général, plus élevées dans les EUTP que les EUTS (Eganhouse and Sherblom 2001; Gasperi *et al.* 2006a). Le *DEHP*, lorsqu'il est quantifié, présente des concentrations plus élevées dans les EU que les EP (Marttinen *et al.* 2003; Björklund *et al.*).

Tableau 9. Concentrations de certaines familles organiques dans les matrices urbaines à l'exutoire de bassins versants urbains (min -max, (médiane), [moyenne])

Type d'échantillons	n	PCB_7	HAP_{16}	NP	4-NP	DEHP	Références
EUTS unitaire, USA (µg/L)	2	Dissous : 0,019-0,022 µg/L Particulaire : 0,91-1 µg/g	-	-	-	-	(Eganhouse and Sherblom 2001)
EUTS unitaire, Marais France (µg/L)	-		<0,01-0,97 (<0,01)	-	-	-	(Gasperi *et al.* 2006b)
EUTS, OPUR 2 France (µg/L)	13	-	0,37-1,21 (0,80)	-	-	-	(Gasperi *et al.* 2006b)
EUTP unitaire, USA (µg/L)	3	Dissous : 0,34-0,73 µg/L Particulaire : 1,4-18 µg/g	-	-	-	-	(Eganhouse and Sherblom 2001)
EUTP, Marais France (µg/L	-	-	<0,01-0,9 (0,2)	-	-	-	(Gasperi *et al.* 2006a)
EUTP, OPUR 2 France (µg/L)	27	-	1,04-4,81 (2,12)	-	-	-	(Gasperi *et al.* 2006a)
EU séparatif, Finlande (µg/L)	11	-	< 0,05-3,40	-	-	28-122	(Marttinen *et al.* 2003)
EU entrée de STEP, Norvège(µg/L)	5	3,3-4,1	0,22-1,34 [0,34]	0,2-7 et <0,002*	-	0,5-21 [6,09]	(Vogelsang *et al.* 2006)
EU entrée de STEP, France (µg/L)	7					22,5 ±13,2	(Dargnat 2008)
Boue d'EU de STEP (µg/g)	11	-	<LD	-	-	91-179	(Marttinen *et al.* 2003)
EP sédiments réseau séparatif, Norvège (µg/g)	68	<0,001-0,704 (0,029)	<0,2-80 (3,4)	-	-	-	(Jartun *et al.* 2008)
EP sédiments réseau	13	-	-	0,72-1,5	<0,1	<48	(Björklund *et al.*)

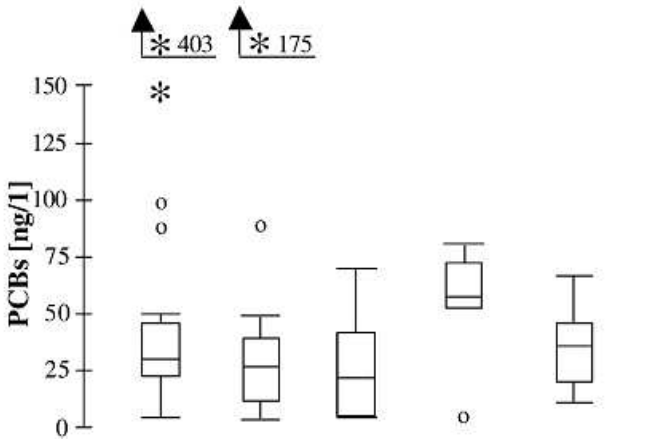
Type d'échantillons	n	PCB_7	HAP_{16}	NP	4-NP	DEHP	Références
séparatif, Suède (µg/g)							
EP sédiments, Nouvelle Zélande (µg/g)	3	-	[5,69]				(Brown and Peake 2006)
EP, Norvège (µg/L)	13	-	-	> 1,2	<0,1	<0,3-5	(Björklund *et al.*)
ER MES, Norvège (µg/g)	7	0,020-0,050 (0,048)	0,0012-0,0034 (0,002)	-	-	-	(Cornelissen *et al.* 2008)
ER MES site résidentiel & trafic, Norvège (µg/g)	12	-	0,0002-0,001 (0,0006)	-	-	-	
ER MES site industriel, Norvège (µg/g)	4	-	0,0017-0,016 (0,0065)	-	-	-	(Cornelissen *et al.* 2008)
ER zone semi-industrialisée, Londres (µg/L)	9		0,5- 1				(Rule *et al.* 2006b)
ER de chaussées, Paris	-	-	Particulaire : 3,1-19,4 (15,1) µg/g Totale : 0,34-1,86 (0,76) µg/L	-	-	-	(Gasperi *et al.* 2006a)
ER toitures, Paris	-	-	Particulaire : (10,9) µg/g dissous : (0,6) µg/L	-	-	-	(Rocher *et al.* 2004d)
Peinture, Norvège (µg/g)	5	0-1940 (2,1)	-	-	-	-	(Andersson *et al.* 2004)
Matériaux de construction, Norvège (µg/g)	10	<0,001-290 (0,42)	-	-	-	-	(Andersson *et al.* 2004)

** 0,2-7 µg/L en 2002 et <LD en 2004 suite à des restrictions d'usage des NP*

Les *alkylphénols* sont les principaux produits de dégradation des alkylphénols éthoxylates dans l'environnement. Le 4-nonylphénol ramifié (NP) et le para-tert-octylphénol (4T-OP) sont les principaux alkylphénols produits et commercialisés. Ils ont été détectés dans de nombreux compartiments environnementaux. Ils sont ubiquistes dans l'environnement à cause de leur large spectre d'utilisation et l'absence de traitement adapté dans les stations d'épuration (Ying *et al.* 2002). Aux Etats-Unis, une étude sur 30 rivières a montré que 17 de ces rivières avaient des concentrations en nonylphénols supérieures à la limite de détection allant de 0,11 à 0,64 µg/L (Ying *et al.* 2002). Les concentrations mesurées dans d'autres pays sont du même ordre de grandeur comme dans l'estuaire de la Seine où les NP ont été quantifiés à des concentrations s'échelonnant entre 0,02 et 0,39 µg/L (Cailleaud *et al.* 2007).

V.2.1 Variabilité des concentrations en lien avec l'usage du territoire

PCB dans les eaux pluviales. (Rossi *et al.* 2004) a montré que les eaux pluviales constituent une composante majeure des flux (et donc des sources) de PCB dans les systèmes d'assainissement. Les concentrations ont été déterminées dans les EP (n = 89) de 5 réseaux séparatifs (3 à Lausanne et 2 à Genève). Les ordres de grandeur sont comparables d'un site à un autre malgré des occupations du sol différentes, à l'exception du site industriel, comprenant une fabrique de montres, où les concentrations observées étaient les plus élevées (Figure 22).



Occupation du sol	Industriel	Résidentiel dense	Résidentiel dense	Industriel (industrie de montres)	Résidentiel
nombre d'échantillons	n= 19	n=23	n=18	n=12	n= 17
Coefficient d'imperméabilisation	45 %	24%	33%	33%	34 %
Surface (ha)	12,66	9,6	5,25	5,5	13,5

Figure 22. PCB dans les eaux pluviales urbaines en lien avec l'usage du territoire (Rossi *et al.* 2004)

Nonylphénols dans les eaux météorites et eaux de ruissellement. En Allemagne, (Fries and Puttmann 2004) ont étudié la distribution spatiale et temporelle des NP dans des échantillons d'eaux météorites (5 litres), d'eaux de ruissellement de toitures et de la neige, en hiver et en été en zones urbaines, rurales et en banlieue. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 10.

Tableau 10. Variation de la concentration des NP en fonction de l'urbanisation (Fries and Puttmann 2004)

Zone	Nombre d'habitants	Echantillon	Concentration µg/L
Rurale	2000	Eau météorite (n=3)	0,950
	6000	ER de toiture (n=1)	0,123
	25 000	ERde toiture (n=1)	0,078
Urbaine	650 000	Eau météorite (n=2)	0,030 et 0,101
Banlieue	70 000- 130 000	Eau météorite (n=3)	0,530, 0,599 et 0,475
		Eau météorite juillet (n=3)	0,099
		Eau météorite novembre (n=5)	0,346

Les concentrations en NP dans les eaux météorite varient de 0,030 µg/L (milieu urbain) à 0,599 µg/L (en banlieue). Les concentrations sont plus faibles en juillet (0,099 µg/L) qu'en novembre (0,346 µg/L). Ceci s'expliquerait par :

- Les propriétés physico-chimiques de ces composés : les NP ont une constante de Henry assez élevée, donc quand la température augmente, ils se concentrent dans la phase gazeuse d'où une plus faible concentration dans les eaux pluviales en été qu'en hiver ;
- En été, la dégradation des NP serait accentuée par une photolyse plus importante.

Ces variations concordent avec celles rapportées précédemment par (Van Ry *et al.* 2000) pour la variabilité temporelle et spatiale des *NP* et du *para-tert-octylphénol* dans l'atmosphère en relation

avec l'usage du territoire des sols. Les concentrations les plus élevées avaient été observées en automne et en hiver dans la phase gazeuse atmosphérique (Tableau 11).

Tableau 11. Concentrations des alkylphénols dans l'atmosphère en fonction de l'occupation du sol min-max (moyenne) (Van Ry *et al.* 2000)

		Phase gazeuse (ng/m³)		Phase particulaire (ng/m³)	
Caractéristique du site	**N**	**NP**	**4T-OP**	**NP**	**4T-OP**
Zone côtière (Sandy Hook)	38	<LD-56,3 (6,9)	<LD-1 (0,21)	0,067-51 (5,4)	<LD-0,63 (5,4)
Banlieue (faible agriculture + zone de recherche botanique) (New Brunswick)	23	0,13-81 (13)	0,0091-2,5 (0,4)	0,020-6,4 (0,55)	0,0011-0,18 (0,024)
Zone urbaine industrielle	27	<LD-17 (2,6)	0,012-0,74 (0,19)	0,23-23 (3,8)	<LD-0,073 (0,034)

V.2.2 Identification des sources de contaminants en milieu urbain

Mesures des retombées atmosphériques en milieu urbain. Pour identifier les sources de contamination des eaux urbaines de temps de pluie, plusieurs études ont mesuré les polluants à la fois dans les retombées atmosphériques, la pluie et dans les eaux à l'exutoire des bassins versants. Voici quelques exemples :

(1) Le *DEHP* a été mesuré dans les retombées atmosphériques totales à Paris en 2005 (0,128-3,254 µg/L) et en 2006 (0,085-0,66 µg/L) (Dargnat 2008). Aucun facteur explicatif lié aux conditions météorologiques n'a pu être avancé pour expliquer cette diminution. Les sources des phtalates dans les retombées seraient dues à une volatilisation depuis le milieu urbain (Dargnat 2008).

(2) Les PCB (Chevreuil *et al.* 1996) et les HAP (Azimi *et al.* 2005b) ont été également suivis dans les retombées atmosphériques. (Motelay-Massei *et al.* 2006) ont observé que le ruissellement contribue plus à la pollution des eaux pluviales (5,2 kg/km²/an) à l'exutoire du bassin versant du Havre que les dépôts atmosphériques (0,21 kg/km²/an). Le caractère saisonnier des concentrations en HAP dans les retombées atmosphériques a été mis en évidence (Azimi *et al.* 2005b).

(3) Un modèle développé en couplant des mesures expérimentales en Suisse (Rossi *et al.* 2004) pour les dépôts humides et secs montre que les concentrations en PCB dans les eaux météorites restent pratiquement constantes depuis 12 ans à 35 ng/L (Figure 23). Un bilan massique a montré que la contribution des eaux pluviales est deux fois plus importante dans les systèmes unitaires (75-94 kg/an) que dans les systèmes séparatifs (23-35 kg/an).

(4) Les métaux ont aussi été suivis dans les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement pour évaluer la contribution de chacun à la pollution des rejets urbains de temps de pluie à l'échelle des bassins versants (Garnaud 1999; Garnaud *et al.* 1999). Les flux annuels à Paris sont estimés à 0,05 mg/m²/an pour le Cd, 1,6 mg/m²/an pour le Cu, 4,1 mg/m²/an pour le Pb et 7,2 mg/m²/an pour le Zn. La contribution des retombées atmosphériques totales à la pollution métalliques des eaux de ruissellement à l'échelle d'un événement pluvial est, en médiane, 16 % pour le Cd, 27 % pour le Cu, 9 % pour le Pb et 1,4 % pour le Zn (Gromaire *et al.* 2001a). Cela a été également le cas à l'échelle du bassin de la Seine (Thévenot *et al.* 2007).

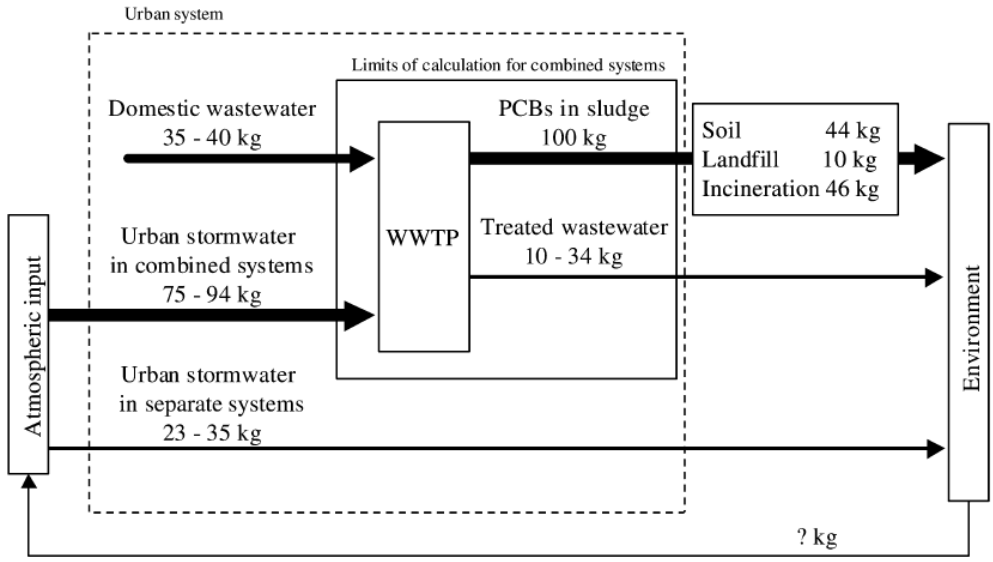


Figure 23. Estimation des flux annuels de PCB observés dans les STEP (Rossi *et al.* 2004)

Identification des sources de HAP à l'aide des indices. Les HAP sont largement documentés dans la littérature. Les indices concernant spécifiquement cette famille de contaminants rendent possible la distinction au sein des sources anthropiques entre les sources pétrolières correspondant à une pétrogenèse à basse température et les sources pyrolytiques correspondant à des processus de combustion à haute température (Tableau 12). Certains HAP sont été utilisés comme traceurs de certains types de pollution (Ravindra *et al.* 2008) :

- Dominance du chrysène et du benzo[*k*]fluoranthène : combustion du charbon ;
- Dominance du benzo[*g,h,i*]périylène et phénanthrène : émissions automobiles. De plus, les moteurs diesel produiraient des HAP légers (LMW : HAP à 3 cycles aromatiques comme le fluoranthène et le pyrène) alors que les moteurs à essence généreraient plutôt des HAP lourds (HMW : benzo[*a*]pyrène et dibenzo[*a,h*]anthracène) ;
- Phénanthrène, fluoranthène et pyrène sont associés aux particules utilisées pour le salage des routes en hiver, sur lesquelles se fixent les HAP volatils émis par les véhicules automobiles ;
- Dominance du phénanthrène, du pyrène et du fluoranthène dans la distribution marquerait une émission depuis des incinérateurs d'ordures ménagères ;
- La combustion d'huile serait associée à l'émission des HAP les plus légers tels que le fluorène, fluoranthène et le pyrène, également avec une proportion plus faible de composés de haut poids moléculaire comme le benzo[*b*]fluoranthène et l'indéno[*1,2,3-cd*]pyrène.

Tableau 12. Traceurs des sources d'émission de HAP d'après (Ravindra *et al.* 2008)

Rapport	valeur	Sources
IP / (IP+B(ghi)P)	0,18	Voitures
	0,37	Diesel
	0,56	Charbon
	0,62	Feu de bois
	0,35-0,70	Emissions diesel
Fluo / (Fluo+Pyr)	> 0,50	Diesel
	< 0,5	Essence
B(a)P/(B(a)P+Chry)	0,5	Diesel
	0,73	Essence
B(b)F / B(k)F	> 0,5	Diesel
B(a)P / B(ghi)P	0,5-0,6	Emission du trafic routier
	> 1,25	Charbon
IP/B(ghi)P	< 0,4	Essence
	~ 1	Diesel
(Fluo+Pyr+B(a)A+Chry+B(b)F +B(k)F +A+B(a)P+IP+B(ghi)P) / ∑ 16 HAP	~ 1	Combustion
Pyr/B(a)P	~ 10	Diesel
	~ 1	Essence
F/Pyr	0,6	Emissions des véhicules

Identification des sources de PCB à l'aide des profils. Les profils de PCB sont utilisés dans la littérature pour comparer différents types de matices. Par exemple, la signature des PCB dans les eaux pluviales en Suisse est comparable à celle des boues de STEP (Figure 24).

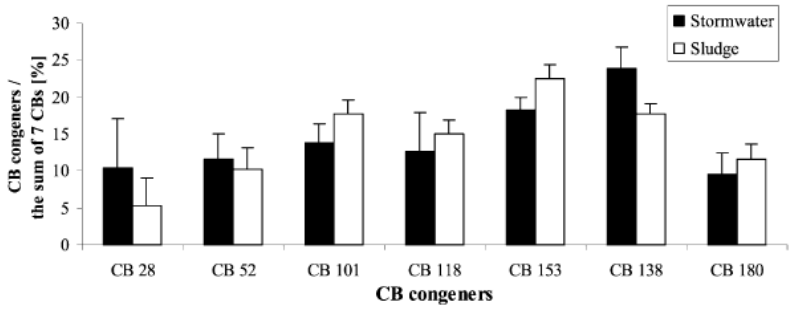


Figure 24. Profils de PCB dans les boues et les eaux pluviales de 8 différentes STEP en Suisse (Chassot *et al.* 1999 cités par (Rossi *et al.* 2004))

Une différence semblerait mise en évidence pour les congénères PCB28, PCB52 et PCB101, plus volatils, moins solubles dans les eaux et éliminés lors du traitement dans la STEP (Figure 25) (Rossi *et al.* 2004).

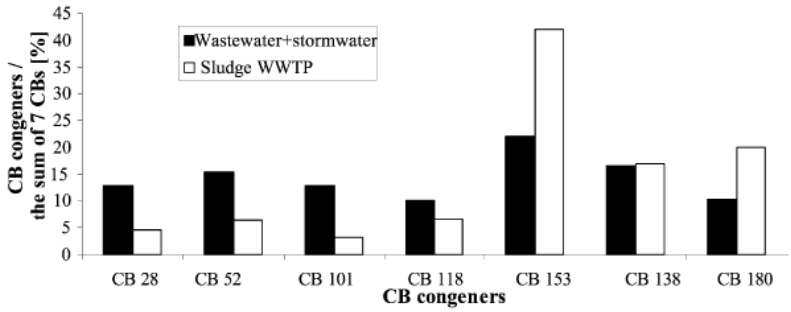


Figure 25. Profils en PCB dans un mélange d'eaux usées et d'eaux de pluie (EU+EP) et dans les boues de STEP pour Seine Aval (Blanchard et al., 2001 cité par (Rossi *et al.* 2004))

Une approche identique appliquée à la STEP Seine Aval à Paris a conduit aux mêmes conclusions (Blanchard *et al.* 2001 cité par (Rossi *et al.* 2004)) . Les activités industrielles spécifiques représenteraient une source ponctuelle de PCB. Dans ce cas, les eaux pluviales sembleraient donc ne pas présenter un apport majeur de PCB.

VI. Conclusion

Plusieurs projets ont été conduits pour identifier et quantifier les polluants générés par les eaux urbaines. Ils concernent, en majorité, les polluants tels que les métaux, les hydrocarbures et les PCB. Leurs sources en milieu urbain sont largement documentées. *A contrario*, les substances prioritaires de la DCE restent actuellement peu étudiées dans les eaux urbaines. Les méthodes permettant d'établir un bilan des apports et de différencier leurs origines à l'échelle de bassins versants sont développées dans quelques cas mais elles restent encore insuffisamment explorées pour la plupart d'entre elles. Les substances prioritaires ont été intégrées depuis quelques années dans les programmes de surveillance nationaux et européens pour améliorer la connaissance de la contamination des milieux aquatiques. Les données acquises jusqu'à présent fournissent des informations sur la pollution des rejets de STEP, des eaux usées unitaires alors que celles sur les eaux pluviales sont encore très limitées. Il est donc crucial que leur qualité soit évaluée notamment en raison de leur rejet dans le milieu récepteur parfois sans traitement.

Par ailleurs, les laboratoires accrédités sont les seuls autorisés à conduire des suivis du milieu dans un cadre règlementaire. Ils préconisent une analyse de l'échantillon brut selon les normes en vigueur (Coquery *et al.* 2005). Or, les analyses effectuées sur l'échantillon brut peuvent être responsable d'une mauvaise quantification des substances hydrophobes (Coquery *et al.* 2005; Lepom *et al.* 2009; Vignati *et al.* 2009), qui ont tendance à s'associer aux particules. Un certain nombre d'études est encore nécessaire sur ce point afin de comparer les informations recueillies lors d'analyses conduites sur les fractions dissoute et particulaire avec celles obtenues suite à une analyse sur échantillon brut (phase totale). De plus, les données sur la répartition de ces polluants entre phases dissoute et particulaire, éléments décisifs pour la mise au point de stratégies de traitement et d'évaluation de l'impact d'une substance chimique vis-à-vis du milieu récepteur, restent parcellaires. De ce fait, ce travail propose d'apporter des éléments de réponses à ces différents points.

PARTIE II. SCREENING DES POLLUANTS URBAINS

« Savoir ce que tout le monde sait, c'est ne rien savoir.

Le savoir commence là où commence ce que le monde ignore »

Rémy de Gourmont

Chapitre 3 - Contexte expérimental

Le chapitre précédent a montré que les connaissances sur la contamination par les polluants prioritaires des eaux urbaines restaient encore limitées malgré le développement d'études récentes. Il est donc nécessaire de compléter les informations sur la qualité de ces eaux. Le but de ce travail est :

- d'évaluer la qualité des eaux pluviales à l'exutoire de bassins versants assainis en séparatif et présentant un gradient d'urbanisation,
- de comparer la qualité des eaux usées de temps sec issues de deux types de réseaux d'assainissement : séparatif et unitaire.

Ce chapitre a comme objectif de présenter les caractéristiques des sites expérimentaux retenus pour ce travail, en termes d'équipements et de stratégies d'échantillonnages.

I. Choix des sites expérimentaux

Les eaux pluviales (EP) et les eaux usées de temps sec (EUTS) seront collectées sur cinq sites différents localisés sur Paris et sa proche banlieue. La maîtrise de la pollution liée aux rejets urbains, qu'ils proviennent de réseaux d'assainissement strictement séparatifs ou unitaire, a pris une place importante dans les problématiques liées à l'assainissement. L'état des connaissances concernant la qualité des EP strictes dans les zones urbaines, pour différents types d'urbanisation, demeure encore insuffisant pour les contaminants organiques et minéraux. Notre objectif est de travailler sur des sites expérimentaux drainés par des réseaux d'assainissement séparatifs et présentant un « gradient croissant » d'urbanisation allant du périurbain (pavillonnaire) jusqu'à l'urbain dense. A Paris, il n'existe qu'un seul site assaini en séparatif : la ZAC Paris Rive Gauche, représentatif de l'urbain très dense. Deux autres sites ont été sélectionnés en banlieue parisienne dans les départements de la Seine Saint Denis (93), pour Noisy-le-Grand, site représentatif d'un centre urbain de banlieue, et du Val de Marne (94), pour Sucy-en-Brie, représentatif d'une zone pavillonnaire (Figure 26).

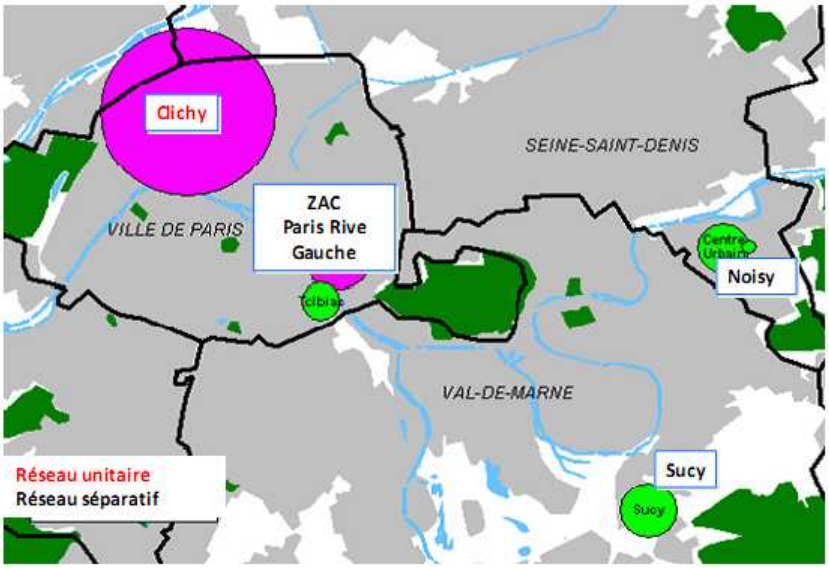


Figure 26. Localisation des sites OPUR en Ile de France

La connaissance de la contamination des eaux usées par les polluants prioritaires est également insuffisante. Comment évolue cette contamination suivant que les eaux usées sont issues d'un réseau unitaire ou d'un réseau séparatif ? De ce fait, deux sites expérimentaux ont été choisis. Un site représentatif d'un réseau d'assainissement unitaire, situé à Clichy, pour lequel les eaux usées de temps sec seront étudiées. Ce site a la particularité de drainer une superficie importante et il se situe en amont de plusieurs STEP rendant possible l'évaluation de la qualité des eaux usées en entrée de STEP. Ce site unitaire sera comparé à un site assaini par un réseau séparatif situé dans la commune de Sucy-en-Brie. Les principales caractéristiques de tous ces sites sont récapitulées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Caractéristiques des sites expérimentaux

Site	Département	Surface (ha)	Cimp	Type du réseau	Type d'urbanisation
ZAC Paris Rive Gauche	Paris 13e (75)	64	0,80	Séparatif	Urbain très dense
Noisy-le-Grand	Seine Saint-Denis (93)	230	0,65	Séparatif	Urbain dense de banlieue
Sucy-en-Brie	Val-de-Marne (94)	215	0,25	Séparatif (EP)	Habitat pavillonnaire
Sucy-en-Brie	Val-de-Marne (94)	215	0,25	Séparatif (EU)	Habitat pavillonnaire
Clichy*	Hauts de Seine (92)	12 000	0,50	Unitaire	Urbain très dense

**Référence : données SIAAP d'après (Kafi-Benyahia 2006)*

II. Présentation et équipement des sites expérimentaux

Tous les sites ont été instrumentés de façon identique. Sur chaque site, un pluviomètre mesure la quantité de pluie précipitée. De plus, des capteurs mesurent en continu (hauteur d'eau, vitesse d'écoulement), à pas de temps d'une minute à l'exutoire de chaque bassin versant. Les échantillons sont prélevés au moyen de deux préleveurs automatiques, réfrigérés à 4°C, de marque Hach-Lange (modèle Bühler 1029) : l'un est dédié au prélèvement des échantillons sur lesquels seront réalisées les analyses des paramètres globaux et des métaux, l'autre est spécifique à l'échantillonnage des polluants organiques. Tous les aspects relatifs à l'utilisation de deux préleveurs seront détaillés par

la suite. L'objectif est de constituer des échantillons moyens représentatifs pour déterminer des concentrations moyennes par événement pour les eaux pluviales ou des concentrations moyennes journalières pour les eaux usées de temps sec. L'asservissement des préleveurs au débit dépend des caractéristiques de chaque site et sera détaillé pour chacun des sites. Les équipements et les caractéristiques métrologiques de chacun des sites ont déjà été décrits plus en détail (Zgheib *et al.* 2008b).

II.1 ZAC Paris Rive Gauche

Le bassin versant de la ZAC Paris Rive Gauche (département 75) se situe dans la partie basse du 13e arrondissement. Ce site a été choisi car il s'agit du seul site parisien drainé par un réseau séparatif strict. Il permet de caractériser les eaux pluviales provenant d'un bassin versant urbain dense. Les eaux pluviales sont gérées grâce à des galeries de stockage-décantation, qui assurent une dépollution partielle des eaux avant leur rejet en Seine. Les eaux usées de ce bassin versant sont envoyées vers le réseau unitaire parisien. Il s'agit d'un secteur urbain récent avec une urbanisation très dense.

Le bassin versant de la ZAC Paris Rive Gauche a une surface totale de 130 ha avec la Seine comme exutoire. C'est un périmètre urbain qui s'étend de la Gare d'Austerlitz au boulevard Masséna. Cette zone est divisée en 3 secteurs : Austerlitz, Tolbiac et Masséna. Seulement deux de ces secteurs assainis en séparatif, Tolbiac et Masséna, sont étudiés, ce qui réduit la surface de la zone à 64 ha correspondant à Masséna Nord (24 ha), Masséna sud (8 ha), Tolbiac nord (18 ha) et Tolbiac sud (14 ha). La délimitation de ce bassin versant ainsi que celles des trois secteurs est visualisée aux Figure 27 et Figure 28.

Figure 27. Bassin versant de la ZAC Paris Rive Gauche

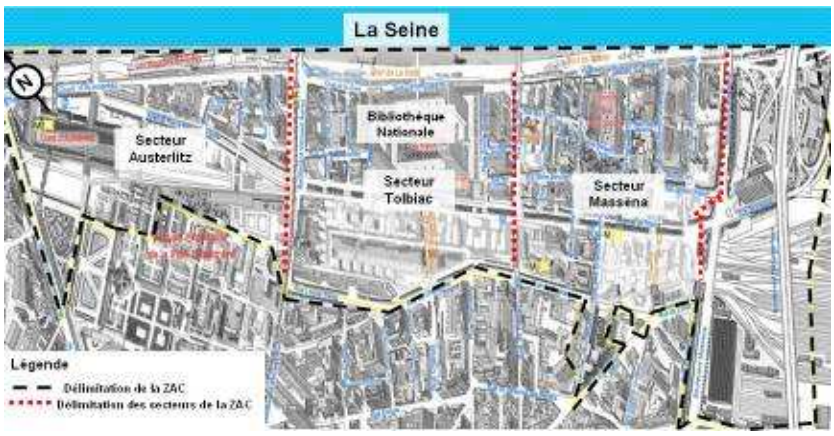


Figure 28. Délimitation des différents secteurs de la ZAC Paris Rive Gauche

L'occupation du sol du bassin versant est variée. Le site comprend des logements, des bureaux et des services ainsi que la Bibliothèque Nationale de France, l'université Paris 7 Denis Diderot et quelques bâtiments, ultimes témoignages architecturaux du passé industriel préservés, dont les « Grands Moulins de Paris », la « Halle aux Farines », l'usine « SUDAC », inscrite à l'inventaire des

monuments historiques en 1994, et les anciens entrepôts frigorifiques dits « Les Frigos ». La plupart des autres immeubles sont récents et possèdent des toitures « terrasse ». Les matériaux des façades utilisés dans les nouveaux bâtiments sont essentiellement: le cuivre, le verre, l'enduit vénitien, le plomb. De plus, le bois est l'un des matériaux les plus retrouvés sur ce site. Le coefficient d'imperméabilisation est de 0,8 avec une population estimée à 15 000 habitants.

Le réseau d'assainissement séparatif de la ZAC est constitué de galeries de stockage souterraines (SAP 1998). Elles sont séparées entre elles par des vannes. Ces vannes se ferment lors de la phase de stockage-décantation (Zgheib *et al.* 2008b). Les eaux pluviales débarrassées, d'une partie importante de leur MES après leur séjour dans ces galeries, sont déversées dans la Seine par la vanne VS1. Leur qualité doit répondre aux exigences de l'arrêté préfectoral (SAP 1998). La galerie étudiée est « Panhard-Levassor » correspondant à la zone d'étude Tolbiac-Masséna. Elle a une longueur de 435 m pour une pente de 0,005 m/m (Zgheib *et al.* 2008b). Le point de prélèvement est situé au niveau du point de mesure 1 dans la galerie (Figure 29).

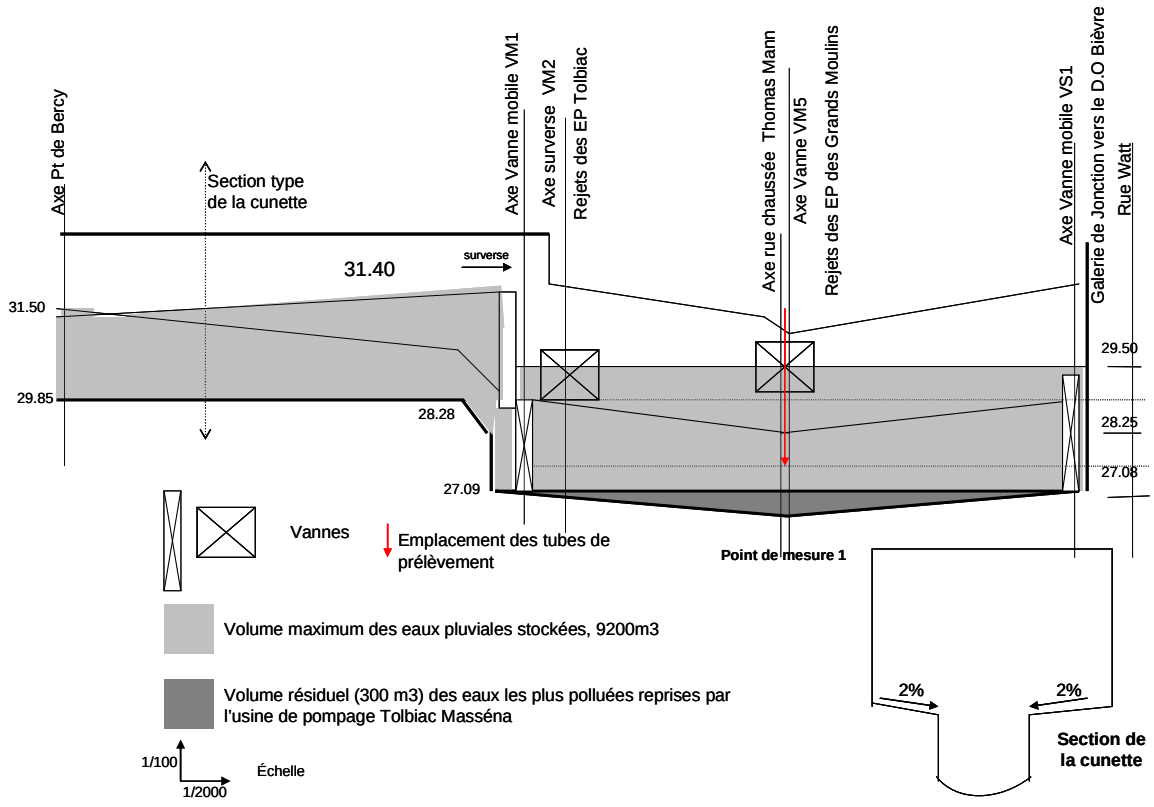


Figure 29. Profil en long de la galerie de stockage Panhard Levassor de la ZAC Paris Rive Gauche

Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce site est équipé de deux préleveurs automatiques, réfrigérés (4°C) de 12 litres chacun, placés dans l'usine de pompage Tolbiac-Masséna (Zgheib *et al.* 2008b). Notre objectif est de déterminer la qualité des eaux pluviales après ruissellement sur les surfaces urbaines et avant leur décantation. Pour cela les préleveurs sont

asservis à l'information concernant le début de la phase de remplissage (72 minutes) pour recueillir les eaux pluviales.

Les deux tubes de prélèvement sont placés à 10 cm du fond du collecteur (Figure 29). Afin de relier les caractéristiques de l'effluent aux données pluviométriques, un pluviomètre situé à la Pitié-Salpêtrière (PL04) (Figure 27) enregistre les hauteurs d'eau précipitée à pas de temps de 1 minute.

II.2 Noisy-le-Grand

Le site de Noisy-le-Grand, situé en Seine-Saint-Denis (département 93), est caractéristique d'un centre ville de la banlieue Parisienne.

Le site étudié de Noisy-le-Grand couvre un bassin versant de 230 ha. Il est assaini en séparatif. Il draine les eaux pluviales des quartiers du Pavé Neuf, de Mont d'Est du Monfort et d'un tronçon de l'autoroute A4 (Figure 30) (Safege 2001b). Le transfert des effluents est gravitaire, orienté en grande partie vers la STEP Marne-Aval pour les eaux usées et vers la Marne pour les eaux pluviales. La pente générale du bassin versant est orientée sud/nord (Safege 2001a). La partie amont du BV est plate puis la pente s'accentue en suivant les coteaux de Marne (1,4 % sur 700 m), puis s'atténue en aval (sur les 200 derniers mètres, elle devient de 1 %).

L'occupation du sol du bassin versant est typique d'un centre urbain caractérisé par une forte densité de construction (centre commercial, logements collectifs, résidentiels, tertiaires). Il fait partie de la Ville Nouvelle de Noisy-le-Grand. Son coefficient d'imperméabilisation est de 0,65 et celui de ruissellement de 0,5. Sur ce site sont implantées des entreprises à caractère industriel : fabrication d'appareils de téléphonie (2), fabrication d'appareils de réception et d'enregistrement (1), fabrication de plâtre (1), fabrication de produits agrochimiques (1), fabrication de serrures (1), imprimeries (2), laverie industrielle (1), mécanique de précision (1), récupération de matières non métalliques recyclables (1) et un supermarché (1). D'autres activités de type artisanales se trouvent également sur le site : garage automobiles (2), activités diverses en automobiles (1), hôtel avec restaurant (1), restaurant traditionnel (15), restauration rapide (5), charcuterie (1), boulangerie pâtisserie (2), préparation plats cuisinés (viandes) (1), composition photogravure (1), coiffure (2), centre de formation (3), fabrication radiateurs chaudières (1). La population, estimée à 59 000 habitants en 2000, avec une densité d'environ 45 hab/ha sur l'ensemble et 58 hab/ha sur la zone urbanisée (Safege 2001a), est répartie comme suit : 50 % en résidentiel, 44 % en habitat collectif et 6 % en maison individuelle.

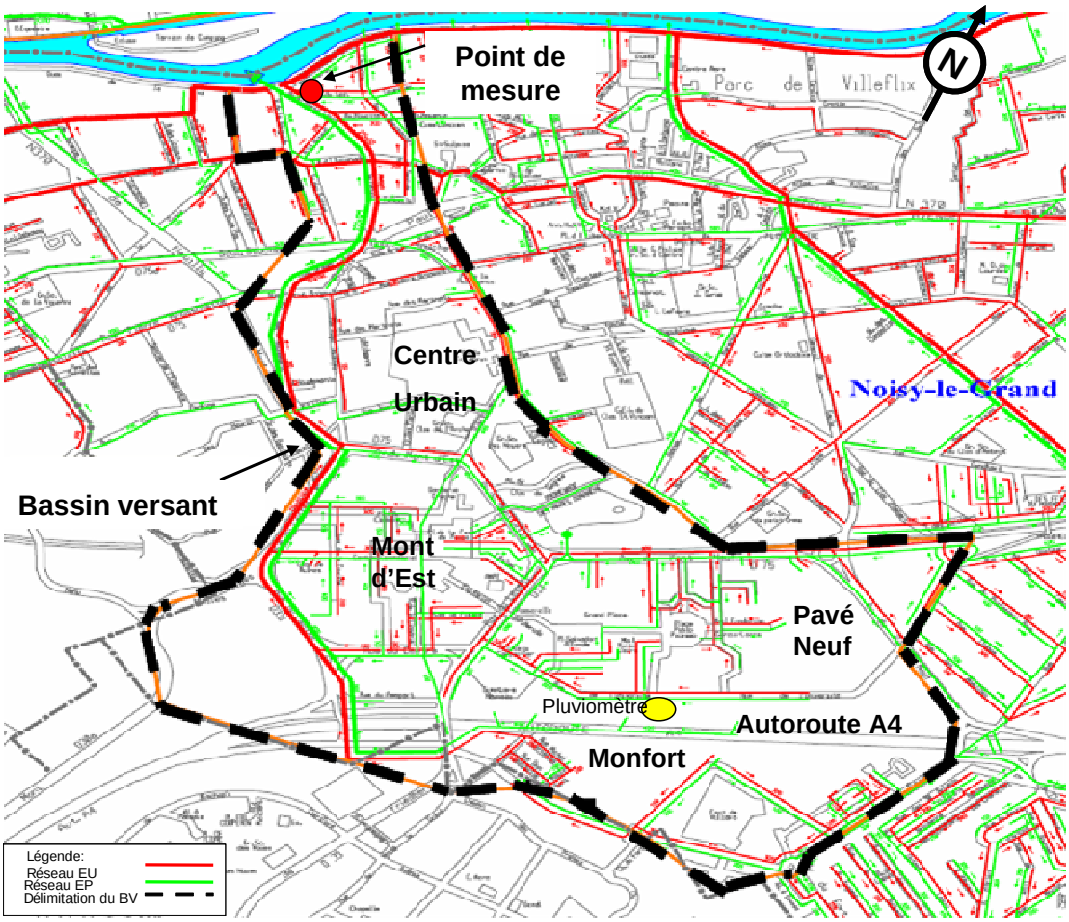


Figure 30. Délimitation du BV du centre urbain de Noisy-le-Grand

Les écoulements des eaux pluviales dans le réseau d'assainissement séparatif de Noisy-le-Grand sont orientés du sud vers le nord de la commune, pour se rejeter sans traitement dans la Marne (Figure 30).

Les eaux pluviales de Noisy le Grand sont collectées avant leur déversement dans la Marne, au niveau du collecteur situé au 1 bis avenue du Baron Louis (Figure 30). Le débit est mesuré en continu par un équipement UF2100. Il s'agit de la mesure simultanée de la vitesse d'écoulement (par effet Doppler) et de la section mouillée (par l'intermédiaire de la hauteur) (Zgheib *et al.* 2008b). Les mesures de débits sont parfois perturbées et insatisfaisantes (anomalies de mesures de vitesses), pour y remédier, le débit est ajusté par une loi hauteur-débit ($Q(H) = a \times H^b$ (RHEA 1999). Les mesures sont validées par la direction de l'eau et de l'assainissement du département 93 (DEA93). Les préleveurs automatiques réfrigérés sont placés sur une grille à l'intérieur du regard. Ils sont asservis au seuil de hauteur d'eau et les prélèvements sont effectués en fonction du temps (120 minutes au total) (Zgheib *et al.* 2008b). Comme le prélèvement est effectué à pas de temps constant, l'échantillon moyen de l'événement pluvieux est constitué en considérant les volumes passés durant les périodes de prélèvements de chaque flacon à partir de l'hydrogramme de l'événement pluvieux et, enfin, en calculant le volume à prélever dans chaque flacon. Ce volume est proportionnel à celui écoulé dans le collecteur durant l'événement et au volume maximal

prélevé dans chaque flacon. Afin de relier les caractéristiques de l'effluent aux données pluviométriques, deux pluviomètres départementaux enregistrant les hauteurs d'eau au pas de temps de 1 min sont implantés sur le site (Zgheib *et al.* 2008b).

II.3 Sucy-en-Brie

La commune de Sucy-en-Brie (secteurs sud et ouest) se situe dans la banlieue sud-est de Paris dans le département du Val-de-Marne (département 94). Ce site est représentatif d'un site pavillonnaire de la banlieue Parisienne.

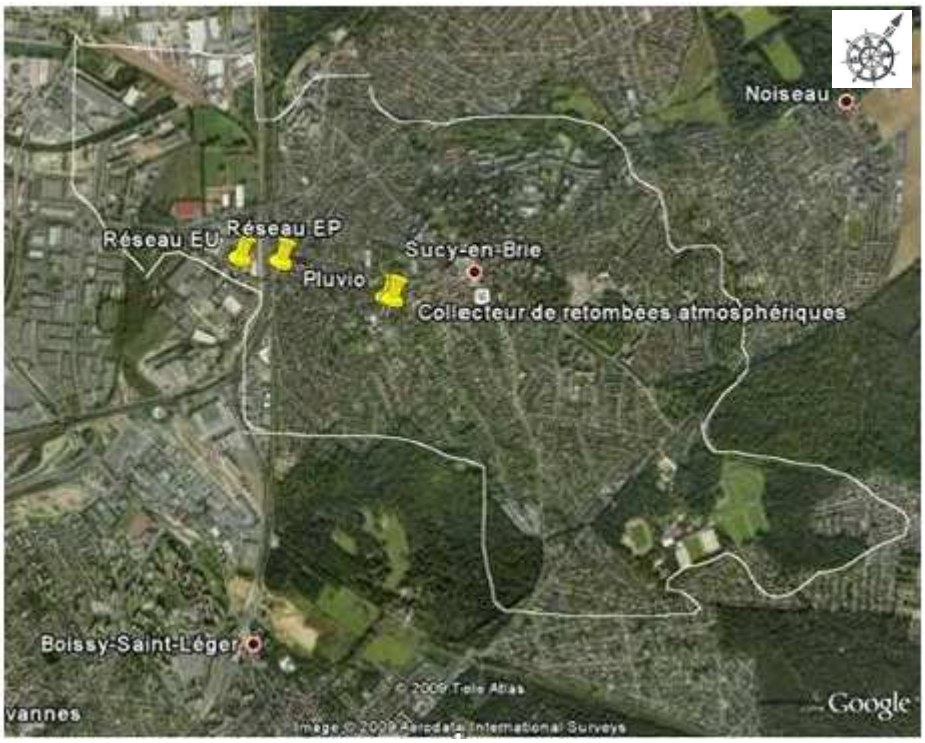


Figure 31. Localisation des sites de mesures étudiés à Sucy-en-Brie

La superficie du BV est de 215 ha. Il est assaini en séparatif et draine la partie nord-est du bassin versant. Son exutoire est la darse Sud de Bonneuil (DSEA94[EA09] 1999). Le bassin versant est relativement plat en amont avec une pente moyenne de 0,18 % (Figure 31).

L'occupation du sol du bassin versant est homogène avec une nette prédominance de l'habitat de type pavillonnaire individuel (90 % de la surface) sur l'habitat collectif. Egalement présents sur le bassin versant, un terrain de sport, un bois et quelques espaces verts et parcs et une absence de toutes activités industrielles. Le coefficient d'imperméabilisation est de 25 % avec une surface active de 53,94 ha. La population était estimée en 2006 à 6 572 habitants, avec une densité d'environ 25 hab/ha sur l'ensemble de la zone.

Les écoulements des eaux pluviales sont orientés du sud vers le nord. Le collecteur est circulaire. Son diamètre varie de 0,60 m (en Ø) à l'amont à 1,25 m (en Ø) à l'aval. En aval du bassin versant son diamètre devient de 1,60 m avec une pente de 0,003 m/m en moyenne.

Afin d'évaluer plus finement la qualité des eaux par temps de pluie, deux types d'échantillons sont récupérés sur ce site : les eaux pluviales à l'exutoire du bassin versant et les retombées atmosphériques totales. Ainsi, deux systèmes d'échantillonnage ont été utilisés : des préleveurs automatiques à l'exutoire du bassin versant et un collecteur de retombées atmosphériques plus en amont. De plus, les eaux usées provenant d'un réseau séparatif à proximité du site EP seront également échantillonnées. La localisation des trois points de mesures étudiés à Sucy-en-Brie est visualisée Figure 31.

Sur le site dédié aux eaux pluviales (Sucy 171), le débit est mesuré en continu à l'aide d'un équipement à ultrasons et d'une centrale d'acquisition ALNAEE. Il s'agit de la mesure simultanée de la vitesse d'écoulement (par effet Doppler) et de la section mouillée (par l'intermédiaire de la hauteur). Les données de débits, de vitesses et de hauteur sont validées par la direction des services de l'eau et de l'assainissement du département du Val de Marne (DSEA94)Les préleveurs automatiques sont installés dans un abri maçonné présent à l'extérieur du collecteur (sous le pont de la route de Bonneuil) à proximité du point de mesure. Les préleveurs sont asservis au débit. L'échantillonnage se déclenche à une hauteur de 20 cm et à pas de volume de 37 m^3. Après chaque événement, un échantillon moyen est reconstitué en mélangeant tous les flacons (Zgheib *et al.* 2008b). Pour relier les caractéristiques de l'effluent aux données pluviométriques, deux pluviomètres départementaux (ALNAEE) existaient sur le site. Ils enregistrent les hauteurs d'eau précipitée à un pas de temps de 1 min avec un basculement d'auget toutes les 0,2 mm.

Pour évaluer et suivre la qualité des retombées atmosphériques, un collecteur a été implanté en amont du site dans le jardin de la maison de retraite de la résidence des cèdres. Il est constitué d'un entonnoir en acier inoxydable de forme pyramidale, avec une base carrée de 1 m de côté et une hauteur de 70 cm. La surface de collecte de l'échantillonneur de retombées atmosphériques est donc de 1 m^2. L'écoulement depuis l'entonnoir se fait par un tube de 1,8 cm de diamètre (Figure 32b). L'entonnoir est maintenu par un coffrage en planches de contre-plaqué de 1,07 m de côté, haut de 1,70 m et monté sur cinq pieds vissés pour assurer sa stabilité (Figure 32a). En dessous de l'entonnoir et à l'intérieur du caisson se trouve une bouteille en verre ambré de 20 L pour la récupération des RT (Figure 32b), elle est accessible par l'intermédiaire d'une petite porte. En dehors des périodes d'échantillonnage, un tuyau est adapté à l'entonnoir pour évacuer les retombées atmosphériques vers l'extérieur du coffrage (Figure 32c).

(a) (b) (c)

Figure 32. Collecteur de retombées atmosphériques totales

L'emploi d'un caisson a été rendu nécessaire pour des raisons de sécurité liées à l'usage habituel du site sur lequel est installé le collecteur (parc commun à une maison de retraite et un lycée) et pour assurer une meilleure stabilité du montage (coups de vent éventuels, dégradations volontaires ou non…). Pour éviter les contaminations du flacon d'échantillonnage, ce dernier est seulement mis en place juste avant la pluie et récupéré immédiatement après, permettant ainsi d'échantillonner les retombées sèches accumulées sur l'entonnoir pendant le temps sec et les retombées humides pendant la pluie. La période d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales est donc la même que celle pour les eaux pluviales dans le réseau. D'autre part, l'échantillon étant récupéré au maximum le lendemain de la pluie, la dégradation, l'évaporation des molécules organiques sont limitées voire évitées. La grande surface de collecte permet d'avoir un volume d'échantillon suffisant pour les analyses (pour une pluie de 6 mm, un volume de 6 L est échantillonné).

Le site, dédié à la collecte des eaux usées de temps sec d'un réseau séparatif (nommé Sucy I7), est situé à « 4 route de la Grande Ceinture », à proximité du site pour les eaux pluviales (Sucy 171). La mesure de débit est également réalisée sur le site à l'aide d'un équipement ALNAEE portable. Les échantillons moyens journaliers proportionnels aux volumes écoulés sont constitués. Les prélèvements sont effectués en période de temps sec pour 4 journées de la semaine : dimanche, lundi, mardi et mercredi.

II.4 Clichy

Pour évaluer la contamination des eaux usées en réseau unitaire, le site est situé à Clichy dans le département des Haut de Seine (92). Il est représentatif d'un bassin versant de type ancien centre Ville (Paris). Il couvre une surface de 12 000 ha avec un coefficient d'imperméabilisation de 0,50. Avant leur arrivée en STEP, ici plus particulièrement Seine Centre et Seine Aval, les eaux usées de l'agglomération parisienne subissent un prétraitement au niveau de l'usine de relèvement des eaux à Clichy. Celle-ci joue également un rôle de protection contre les crues en temps de pluie (Figure 33).

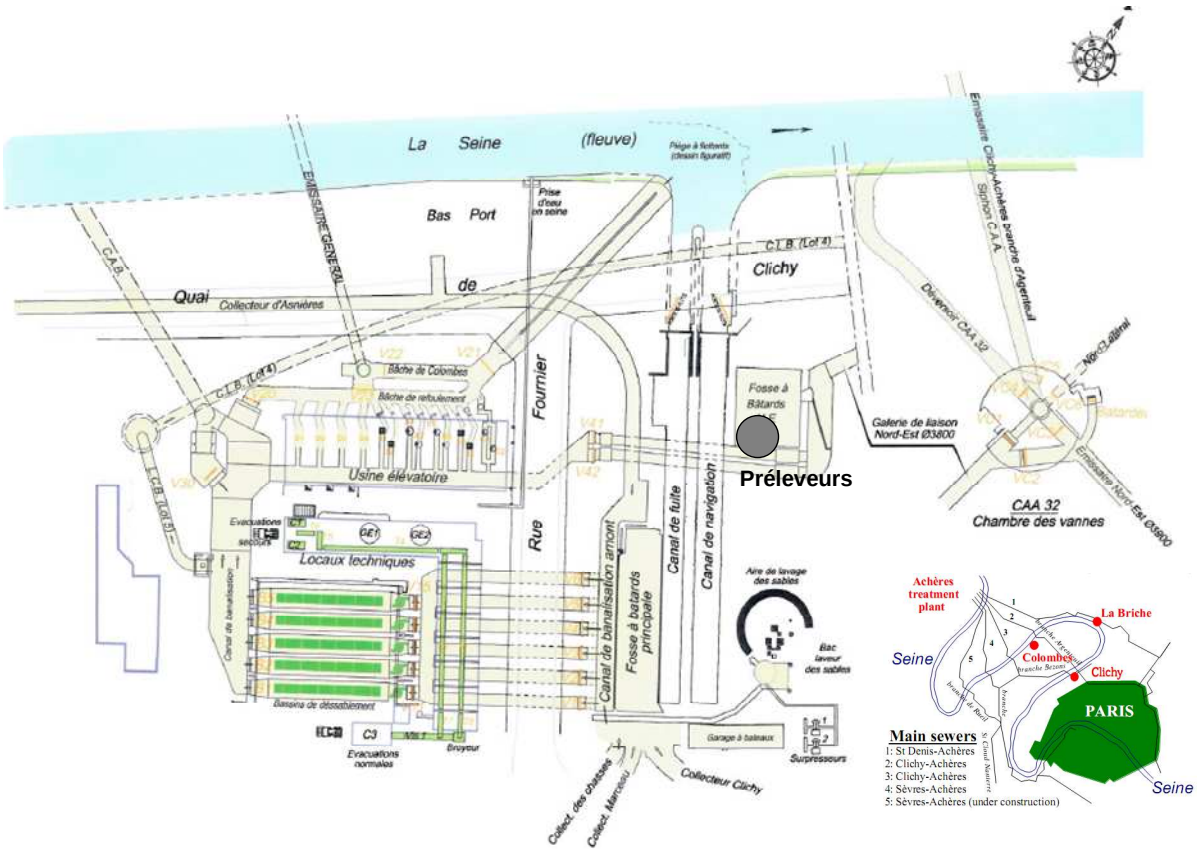


Figure 33. Localisation de l'usine de Clichy

Quatre collecteurs d'eaux usées arrivent à Clichy : Marceau (eaux venant du Trocadéro), Chasse (eaux venant d'Asnières), Clichy (eaux venant de Rivoli) et Asnières. Il s'agit d'un réseau urbain dense intégrant principalement Paris mais aussi Clichy et Levallois. Le débit moyen de temps sec est de 7 m^3/s et celui de temps de pluie est de 15 m^3/s. Afin d'améliorer les conditions d'écoulement dans le réseau, deux types d'installations de prétraitement sont implantées en tête des émissaires pour assurer le dégrillage (enlèvement des déchets grossiers) suivi d'un dessablage (enlèvement des sables) des eaux usées (Figure 33) (Zgheib *et al.* 2008b). Les eaux sont ensuite envoyées aux STEP :

- Seine Aval soit par l'émissaire CAA (Clichy Achères Argenteuil, diamètre 4 m) soit par celui dit CAB (Clichy Achères Bezons) par gravité ;
- Seine Centre par l'émissaire général (diamètre 3,5 m) par relevage (4 m) ;
- La Briche par CLB (Clichy La Briche, diamètre 2,75 m) par gravité ou relevage.

L'objectif à Clichy est d'évaluer la qualité des eaux usées de temps sec avant leur arrivée en STEP. Les préleveurs ont été installés au niveau du déversoir de Clichy. Ces préleveurs sont asservis au seuil de hauteur. Celui-ci est mesuré en continu en temps sec (Figure 34).

Figure 34. Localisation des préleveurs à Clichy

Le point de prélèvement est situé environ à mi-hauteur d'eau. Les campagnes d'échantillonnage sont réalisées par temps sec sur une durée de 24 heures. Quatre journées de la semaine ont été considérées : dimanche, lundi, mercredi et jeudi. Les échantillons moyens journaliers sont constitués proportionnellement aux volumes écoulés (Zgheib *et al.* 2008b).

III. Critères d'installations des préleveurs automatiques

L'évaluation de la représentatitivité des prélèvements est faite par une approche théorique. Nous nous sommes basés sur une série de neufs critères proposés par (Bertand-Krajewski *et al.* 2000). La synthèse de cette étude est présentée dans le Tableau 14.

Tableau 14. Critères de choix et d'installation des préleveurs automatiques

<table>
<tr><th>Type de critère</th><th colspan="4">Tests et Vérifications</th><th>Résultats des tests</th></tr>
<tr><td>Critère 1 : Emplacement de la section de mesure : éviter les sections à très faibles vitesses d'écoulement, et celles situées à l'aval d'un coude ou d'un raccordement de 2 conduites</td><td colspan="4"></td><td rowspan="2">Respecté sur tous les sites</td></tr>
<tr><td>Critère 2 : Emplacement de la prise d'eau par rapport à la hauteur dans le collecteur : placer la prise d'eau à une profondeur 40-60% de la colonne d'eau et une distance suffisante des parois de la cunette</td><td colspan="4">Système de fixation par suspension</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Critère 3 : Vitesse de prélèvement ≥ Vitesse de d'écoulement (m/s)</td><td>Site</td><td>Vmax</td><td>Vprél</td><td rowspan="6">Respecté sur tous les sites sauf Noisy => possibilité de ségrégation des particules à l'entrée de la prise d'eau</td></tr>
<tr><td>Sucy (EP)</td><td>0,92</td><td>1,042</td></tr>
<tr><td>Sucy (EU)</td><td>0,72</td><td>0,77</td></tr>
<tr><td>Noisy (EP)</td><td>2,48</td><td>0,98</td></tr>
<tr><td>ZAC (EP)</td><td>-</td><td>0,91</td></tr>
<tr><td>Clichy (EU)</td><td>0,5</td><td>0,98</td></tr>
<tr><td>Critère 4 : Ne pas utiliser de crépine</td><td colspan="4"></td><td rowspan="4">Respecté sur tous les sites</td></tr>
<tr><td>Critère 5 : Vitesse de prélèvement ≥ 10*Vitesse de sédimentation</td><td colspan="4">V sédimentation des MES <0,1 m/s (Gromaire-Mertz 1998) << V prélèvement</td></tr>
<tr><td>Critère 6 : Vitesse de prélèvement ≥ Vitesse d'affouillement</td><td colspan="4">Vitesse de prélèvement >Vitesse limite d'écoulement horizontale sans dépôt (V_L) = 0,4m/s (Gromaire-Mertz 1998)</td></tr>
<tr><td>Critère 7 : Tuyau de prélèvement rigide, sans goulots d'étranglement ni courbures vives et une pente ascendante entre la prise d'eau et le préleveur</td><td colspan="4">Tuyau en PVC pour les eaux destinées à l'analyse des métaux et en téflon pour celles des composés organiques</td></tr>
<tr><td>Critère 8 : Diamètre de tuyau de prélèvement ≥ 12mm</td><td colspan="4">Diamètre du tuyau en PVC : (Ø interne : 12 mm et externe : 14 mm)
tuyau d'aspiration en téflon (Tygon SE 200 ou PFA, Ø interne : 12,8 mm et Ø externe : 16 mm).</td></tr>
<tr><td rowspan="10">Critère 9 : Volume de tuyau ≤ Volume de l'échantillon prélevé (Litre) : ce critère consiste à éviter le phénomène de flottation
Attention :
V : vitesse en m/s,
V' : volume en L</td><td colspan="2">Site (n°du préleveur)</td><td>V' Prélevé</td><td>V' tuyau</td><td rowspan="10">Non respecté ⇒

risque de phénomène de flottation</td></tr>
<tr><td colspan="2">Sucy (12)</td><td>0,3</td><td>1,87</td></tr>
<tr><td colspan="2">Sucy (13)</td><td>0,3</td><td>1,76</td></tr>
<tr><td colspan="2">Sucy (sigma 1)</td><td>0,22</td><td>0,25</td></tr>
<tr><td colspan="2">Sucy (sigma 2)</td><td>0,15</td><td>0,25</td></tr>
<tr><td colspan="2">Noisy (10)</td><td>0,3</td><td>0,463</td></tr>
<tr><td colspan="2">Noisy (11)</td><td>0,3</td><td>0,522</td></tr>
<tr><td colspan="2">ZAC (8)</td><td>0,3</td><td>1,13</td></tr>
<tr><td colspan="2">ZAC (9)</td><td>0,3</td><td>0,89</td></tr>
<tr><td colspan="2">Clichy (10 et11)</td><td>0,3</td><td>0,67</td></tr>
</table>

Les tuyaux de prélèvements suivent en permanence une pente croissante entre la prise d'eau et le préleveur, sans point bas ni courbure vive. Les préleveurs ont été installés de façon à réduire au minimum la distance et la hauteur de prélèvement. La distance de prélèvement varie entre 4 et 14,68 m suivant le site, et le dénivelé entre 2,5 et 5 m. Au niveau de la prise d'eau, le tuyau est fixé à une suspension mobile. La prise d'eau est située 10 cm au-dessus de la hauteur d'eau maximale. De plus les crépines ne sont pas utilisées. Ce qui valide ainsi les trois critères 1, 2 et 4.

Compte-tenu des conditions de prélèvement et des vitesses d'aspiration souhaitées, les pompes à vide équipant en standard les préleveurs automatiques ont toutes été remplacées par des pompes à vide plus puissantes. Les prélèvements sont effectués alors avec une vitesse supérieure à 0,91 m/s.

Les vitesses de prélèvement ont été estimées au laboratoire avec des tests utilisant un tuyau de diamètre 12 mm et un dénivelé de 6 m. Le critère 3 (Vitesse de prélèvement ≥ Vitesse de d'écoulement) est partiellement respecté sur le site de Noisy. Le non-respect de ce critère conduit théoriquement à une ségrégation des particules. Les vitesses de prélèvements sont supérieures aux vitesses de sédimentation et d'affouillement des particules (Gromaire-Mertz 1998), ce qui implique que le transport vertical (critère 5) et horizontal (critère 6) des particules sont assurés sans sédimentation (Kafi-Benyahia 2006).

Pour valider les deux critères 7 et 8 : nous avons utilisé des tuyaux rigides (critère 7). Le tuyau en PVC (Ø interne : 12 mm et externe : 14 mm) et le tuyau en téflon (Tygon SE 200 ou PFA, Ø interne : 12,8 mm et Ø externe : 16 mm) présentent des diamètres supérieures à 12 mm (critère 8).

Finalement, le critère 9 (Volume de tuyau ≤ Volume de l'échantillon prélevé) n'est pas respecté sur tous les sites. Le non-respect du critère 9 indique qu'il y a risque de flottation. Notons que ce phénomène n'a pas été observé pour les préleveurs de l'exutoire des bassins versants : pas de bulles d'air remontant le tuyau, ni de surconcentration visible en MES à la surface libre de l'eau montant dans le tuyau (Gromaire-Mertz 1998). Ainsi, le biais induit par ce critère n'est pas élevé comme l'ont déjà montrées (Kafi - Benyahia *et al.* 2006) et (Gromaire-Mertz 1998).

En résumé, tous les critères sont effectivement validés sur tous les sites à l'exception des critères 3 et 9 qui n'induisent pas de biais d'après (Kafi - Benyahia *et al.* 2006).

Chapitre 4 - Méthodologie du screening

Comme nous l'avons évoqué précédemment (chapitre 2), certaines études s'intéressant aux eaux urbaines tant par temps sec que par temps de pluie (Rule *et al.* 2006b; Rule *et al.* 2006c; Gasperi *et al.* 2008), se focalisent principalement sur une partie ou la totalité des 33 substances prioritaires de la DCE. Mais, faut-il seulement rechercher ces polluants en milieu urbain ? D'autre part, les résultats de ces études (Rule *et al.* 2006b; Rule *et al.* 2006c; Gasperi *et al.* 2008), ont montré des concentrations inférieures aux limites de détection de la majorité des polluants de la DCE. Ceci est-il relié à l'absence réelle de ces polluants ou aux limites de quantification des méthodes analytiques utilisées ?

En effet, La circulaire du 7 mai 2007, exige non seulement une réduction et/ou une élimination, de ces polluants mais également une mesure de leur concentration par des méthodes normalisées ayant des limites de quantification inférieures aux normes de qualité environnementales provisoires (NQEp) fixées pour le milieu récepteur. L'analyse de ces substances est effectuée généralement sur la phase totale voire la phase dissoute de l'échantillon, la phase particulaire est rarement considérée. Par ailleurs, les laboratoires accrédités COFRAC n'ont pas mis en place de méthodes spécifiques d'analyses de la phase particulaire et s'intéressent à la contamination des MES pour des échantillons ayant des concentrations en MES supérieures à 500 mg/L (Coquery *et al.* 2005) bien que la limite soit fixée dans les protocoles normalisés mentionnant la phase particulaire à 50 mg/L. Notre objectif est donc de mettre en place une recherche ciblée, ou *screening*, de polluants urbains qui consiste à analyser pour la première fois les polluants prioritaires de la DCE ainsi que d'autres polluants urbains, à la fois, sur les phases dissoute et particulaire d'échantillons. Ce qui implique que le *screening* dans ce travail n'est plus « une méthode de criblage qualitative ou semi-quantitative utilisée pour l'analyse rapide d'échantillons qui pourront être soumis à des analyses plus poussées si nécessaire » mais « une méthode de mesure quantitative des polluants sur les phases dissoute et particulaire ».

Ce chapitre décrira en détails :

- la procédure de sélection des polluants urbains, qui seront par la suite étudiés dans ce projet ;
- la rédaction du cahier des charges transmis à différents laboratoires accrédités COFRAC et agréé par le MEEDDEM pour l'analyse des substances retenues ;

- la méthodologie suivie pour le choix du laboratoire prestataire au travers de l'analyse des réponses fournies aux prescriptions du cahier des charges ;
- la méthodologie novatrice de *screening*, notamment avec les précautions à prendre lors de l'échantillonnage et de la préparation des échantillons avant leurs analyses ;
- les méthodes d'analyses normalisées pour mesurer les concentrations des polluants dans les eaux urbaines ;
- l'évaluation de la qualité des méthodes d'analyses par rapport aux exigences règlementaires françaises ;
- les caractéristiques des campagnes de mesure.

Le choix délibéré de travailler avec des laboratoires accrédités a été retenu afin de réaliser les analyses en appliquant des méthodes normalisées, en cohérence avec la règlementation qui impose aux gestionnaires de travailler avec les laboratoires accrédités.

I. Sélection des polluants urbains

Comme nous l'avons démontré, les données concernant la contamination des eaux pluviales sont rares voire inexistantes pour les polluants prioritaires de la DCE. Il est ainsi judicieux d'apporter des éléments de réponse dans un premier temps en analysant les 33 polluants prioritaires sur des matrices réelles d'eaux pluviales. Mais, ces polluants ne sont pas spécifiques du milieu urbain. Ils ont été choisis par l'Union européenne selon la procédure COMMPS ciblant les substances dont l'origine est industrielle. Ceci est notamment marqué par le choix des BTEX et de certains COV pour constituer la liste de la DCE. De plus, la liste nationale établie dans le cadre de l'action 3RSDE pour évaluer les rejets industriels renferme 106 substances. Leurs résultats montrent la prédominance des COV dans les rejets industriels tandis que les rejets de STEP urbaines étaient plutôt marqués par les métaux, les HAP, les pesticides etc. Ce qui implique de nouveau que les polluants urbains sont spécifiques ; il est necessaire de cibler leur recherche. La seule liste établie pour les polluants urbains est celle issue de la procédure CHIAT (Eriksson *et al.* 2007b). Elle est spécifique des eaux pluviales. Mais elle n'a pas fait l'objet jusqu'à maintenant d'un suivi expérimental de terrain. Cette liste renferme 25 polluants dont certains sont communs avec la DCE. Toutes ces observations nous ont conduits à réfléchir aux polluants qu'il faudrait rechercher dans les eaux urbaines. Nous avons focalisé notre étude sur les polluants susceptibles d'être apportés majoritairement par les eaux pluviales. Ainsi, ont été écartées les substances émergentes qui peuvent être présentes dans les eaux usées (EU) tels que les produits pharmaceutiques, les fragrances et les cosmétiques. Puis nous avons intégré également tous les polluants de la DCE à notre liste, dite « liste des polluants urbains prioritaires », afin de la compléter. Au final, cette liste renferme 88 substances chimiques individuelles dont (Tableau 15) :

- 43 substances individuelles appartenant à la liste des « 33 substances ou groupes de substances prioritaires » de la DCE dont 26 substances sont classées *prioritaires* et 17 substances sont classées *dangereuses prioritaires* ;
- 45 substances individuelles, nommée « autres substances » choisies :
  - ✓ 4 polluants de la liste CHIAT du programme de recherche européen Daywater (platine, déséthylatrazine, glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA) (Eriksson *et al.* 2007b) ;
  - ✓ 8 substances appartiennent à la liste I de la directive 76/464/CEE permettant alors de couvrir la totalité des 41 substances règlementées dans la circulaire du 7 mai 2007 ((MEEDDAT 2007a) et pour lesquelles des NQE ont été fixées par la directive 2008/105/CE (EC 2008b) : aldrine, endrine, dieldrine, DDT-2,4', DDT-4,4', isodrine, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène ;
  - ✓ 8 HAPs supplémentaires afin de couvrir la totalité de la liste des 16 HAP de l'US EPA (acénaphtène, acénaphtylène, fluorène, phénanthrène, pyrène, benzo[*a*]anthracène, chrysène, dibenzo[*a,h*]anthracène) ;
  - ✓ 13 substances appartenant à la liste des substances pour les milieux aquatiques de la directive 76/464/CEE, qui ont été recherchées dans différentes études initiées par l'INERIS : chrome, cuivre, zinc, 4-chloro-3-méthylphénol, dibutylétain, monobutylétain et les PCB (sommes des 7 congénères)) ;
  - ✓ 4 substances appartenant à la famille des BTEX recherchées et quantifiés dans le cadre du programme 3RSDE : éthylbenzène, isopropylbenzène, toluène et les xylènes (somme o,m,p) ;
  - ✓ 1 congénère supplémentaire appartenant à la famille des PCB (PCB 194) est l'une des substances quantifiée dans le cadre du programme 3RSDE ;
  - ✓ 7 substances non règlementées actuellement et qui pourraient être émises en milieu urbain : PBDE (octa-, déca-BDE), 4-ter-butylphénol, 4-n-octylphénol, métaldéhyde, aminotriazole, déséthylsimazine.

Dans le but d'évaluer la représentativité des échantillons recueillis, les paramètres globaux « classiques » de suivi de pollution tels que pH, conductivité, MES, DCO, phosphore total et NTK totaux ont été ajoutés à la liste des 88 substances. Ces paramètres sont considérés comme les premiers indicateurs de la qualité des eaux et permettent de vérifier la représentativité des échantillons par comparaison avec la littérature, notamment pour les réseaux pluviaux dont certains pourraient présenter des infiltrations d'eaux usées.

Tableau 15. Liste des 88 polluants urbains

N°	Famille	Substance	N° CAS	Log10 K_{OW}	K_H (atm/m³/mole)	sp 26	sdp 17	Autres 45
1	OE	Tributylétain	36643-28-4	3.91			+	
2	OE	Dibutylétain	1002-53-5	3.91				+
3	OE	Monobutylétain	78763-54-9	3.91				+
4	M	Cd	7440-43-9	-	-		+	
5	M	Pb	7439-92-1	-	-	+		
6	M	Hg	7439-97-8	-	-		+	
7	M	Ni	7440-02-0	-	-	+		
8	M	Pt	7440-38-2	-	-			+
9	M	Cr	7440-47-3	-	-			+
10	M	Cu	7440-50-8	-	-			+
11	M	Zn	7440-66-6	-	-			+
12	HAP	Naphtalène	50-32-8	3.31	5.26E-04	+		
13	HAP	Acénaphtène	205-99-2	4.22				+
14	HAP	Acénaphtylène	191-24-2	4.08				+
15	HAP	Fluorène	207-08-9	4.38				+
16	HAP	Phénanthrène	193-39-5	4.46				+
17	HAP	Anthracène	120-12-7	4.50	4.14E-05	+		
18	HAP	Fluoranthène	91-20-3	5.23	1.03E-05	+		
19	HAP	Pyrène	206-44-0	5.30				+
20	HAP	Benzo [*a*] Anthracène	208-96-8	5.91				+
21	HAP	Chrysène	86-73-7	5.61				+
22	HAP	Benzo [*a*] Pyrène	85-01-8	6.08	6.24E-07		+	
23	HAP	Benzo [*k*] Fluoranthène	129-00-0	6.35	6.49E-07		+	
24	HAP	Benzo [*b*] Fluoranthène	56-55-3	6.24	3.10E-05		+	
25	HAP	Dibenzo[*a,h*] Anthracène	218-01-9	6.70				+
26	HAP	Benzo [*g,h,i*]Pérylène	53-70-3	6.63	2.00E-07		+	
27	HAP	Indeno [*1,2,3-cd*] Pyrène	83-32-9	6.70	5.22E-07		+	
PCB	PCB	∑ 7 PCB	1336-36-3	-	-			
28	PCB	PCB 28		5.62	2.00E-04			+
29	PCB	PCB 52		6.09	2.00E-04			+
30	PCB	PCB 101		6.80	9.00E-05			+
31	PCB	PCB 118		7.20	2,88E4			+

N°	Famille	Substance	N° CAS	Log10 K_{OW}	K_H (atm/m³/mole)	sp 26	sdp 17	Autres 45
44	BTEX	Toluène	108-88-3	2.69				+
45	BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	1330-20-7	3.20				+
46	COHV	1,2 dichloroéthane	107-06-2	1.48	0.00118	+		
47	COHV	Chlorure de méthylène	75-09-2	3.15		+		
48	COHV	Hexachlorobutadiène	87-68-3	4.78	2.28E-02		+	
49	COHV	Chloroforme	67-66-3	1.97	0.0034078	+		
50	COHV	Tétrachlorure de carbone	56-23-5	2.75	2.79E-02	+		
51	COHV	Tétrachloroéthylène	127-18-4	3.17	1.81E-02			+
52	COHV	Trichloroéthylène	79-01-6	2.51	1.04E-02			+
53	CP	Pentachlorophénol	87-86-5	5.10	1.45E-06	+		
54	CP	4-chloro-3-méthylphénol	59-50-7	3.10				+
55	AP	Nonylphénols	25154-52-3	4.95	1.35E-05		+	
56	AP	4-(para)-nonylphénol	84852-15-3	5.30	2.05E-05		+	
57	AP	para-tert-octylphénol	140-66-9	4.95	1.02E-05	+		
58	AP	4-ter-butyl phénol	98-54-4	3.29				+
59	AP	4-n-octylphénol	1806-26-4	4.12	7.66E-06			+
60	PBDE	Pentabromodiphényléther	32534-81-9	7.51	3.54E-06		+	
61	PBDE	Octabromodiphényléther	32536-52-0	-				+
62	PBDE	Décabromodiphényléther	1163-19-5	-				+
63	P	Alachlore	15972-60-8	3.23	2.29E-08	+		
64	P	Aldrine	309-00-2	6.35	2.53E-04			+
65	P	Endrine	72-20-8	5.16	5.27E-06			+
66	P	Dieldrine	60-87-1	5.37	1.60E-05			+
67	P	DDT-2,4'	789-02-6	6.32	1.96E-05			+
68	P	DDT-4,4'	50-29-3	6.32	1.29E-05			+
69	P	Isodrine	465-73-6	6.64	2.52E-03			+
70	P	α- endosulfan	959-98-8	3.86	1.89E-05	+		
71	P	β-endosulfan	33213-65-9	-		+		
72	P	gamma isomère - Lindane	608-73-1	3.72	1.66E-05		+	
73	P	alpha Hexachlorocyclohexane	319-84-6	3.97	2.10E-06		+	
74	P	Chlorfenvinphos	470-90-6	3.89	1.09E-03	+		
75	P	Chlorpyrifos	2921-88-2	4.89	5.80E-06	+		

N°	Famille	Substance	N° CAS	Log10 K_{OW}	K_H (atm/m³/mole)	sp 26	sdp 17	Autres 45
32	PCB	PCB 138		7.64	2.10E-05			+
33	PCB	PCB 153		7.75	2.30E-05			+
34	PCB	PCB 180		8.27	0.00001			+
35	PCB	PCB 194						+
36	CB	Hexachlorobenzène	118-74-1	5.60	1.08E-03		+	
37	CB	Pentachlorobenzène	608-93-5	5.13	3.48E-03		+	
	CB	Trichlorobenzènes	12002-48-1	4.07	2.30E-03			
38	CB	1,2,4 trichlorobenzène	120-82-1	4.07	1.73E-03	+		
39	CB	1,2,3 trichlorobenzène	87-61-6	4.07		+		
40	CB	1,3,5 trichlorobenzène	108-70-3	4.07		+		
41	BTEX	Benzène	71-43-2	2.13	0.0053474	+		
42	BTEX	Ethylbenzène	100-41-4	-				+
43	BTEX	Isopropylbenzène	98-82-8	-				+

N°	Famille	Substance	N° CAS	Log10 K_{OW}	K_H (atm/m³/mole)	sp 26	sdp 17	Autres 45
76	P	Trifluraline	1582-09-8	5.23	1.34E-03	+		
77	P	Atrazine	1912-24-9	4.89	1.20E-08	+		
78	P	Déséthylatrazine (DEA)	6190-65-4	5.23				+
79	P	Déséthylsimazine	1007-28-9	5.23				+
80	P	Simazine	122-34-9	2.16	1.12E-08	+		
81	P	Diuron	330-54-1	2.63	1.07E-05	+		
82	P	Isoproturon	34123-59-6	2.66	1.71E-09	+		
83	P	Métaldéhyde	108-62-3	2.62				+
84	P	Aminotriazole	61-82-5	2.66				+
85	P	Glyphosate	38641-94-0	0.12				+
86	P	AMPA	83654-13-1	-0.82				+
87	Autres	Chloroalcanes C10-C13	85535-84-8	5.65	1.90E-04		+	
88	Phtalates	Di (2-éthylhexyl)phtalate	117-81-7	7.23	3.52E-06	+		

CAS : Chemical Abstract Services
OE : organoétains,
M : métaux,
CB : Chlorobenzènes,
CP : Chlorophénols,
AP : Alkylphénols,
P : pesticides,
Log K_{OW} : constante de partage 1-octanol-eau définissant l'hydrophobicité des substances organiques (d'après la base de données de Socopse (Seriki et al. 2008)),
K_H : constante de Henry mesurée à 20°C (d'après la base de données de Socopse (Seriki et al. 2008))
Sp : substances prioritaires de la DCE 2000/60/CE
Sdp : substances dangereuses prioritaires de la DCE 2000/60/CE
Autres : autres substances n'appartenant pas à la DCE 2000/60/CE

II. Intérêt de la séparation de la phase dissoute et particulairee

Ces 88 polluants sont majoritairement très faiblement solubles dans l'eau. Les substances ayant un $LogK_{OW} > 3$ ont une tendance à s'associer aux particules (cf. Tableau 15). Dans les systèmes aquatiques, ils pourront sédimenter avec les MES auxquelles ils seront associés et contaminer par la suite les sédiments. Alors que les substances hydrophiles resteront dans la phase dissoute (Marchand *et al.* 2004). Ce phénomène de répartition ou distribution des polluants entre les phases dissoute et particulaire détermine en grande partie le devenir de ces molécules dans l'environnement, leur biodisponibilité et leur impact sur le système aquatique.

Les critères minimaux de performance pour les méthodes analytiques utilisées pour la surveillance chimique sont couverts par le paragraphe 3 de l'article 8 de la DCE qui indique que l'adoption des spécifications techniques et des méthodes normalisées pour l'analyse et la surveillance de l'état des eaux est déclarée obligatoire. En effet, pour ces paramètres (par exemple, teneurs extractibles d'éléments basées sur une méthode d'extraction spécifique), les résultats sont directement liés aux méthodes en question et donc la comparabilité des données ne peut être assurée que par le biais de méthodes normalisées. Pour certains polluants prioritaires, le développement analytique est en cours par les laboratoires accrédités (Lepom *et al.* 2009). Ces derniers s'appuient sur les protocoles analytiques normalisés. Les échantillons aqueux sont généralement analysés soit sur la phase totale (échantillon brut) soit sur la phase dissoute. Alors qu'une analyse conjointe des phases dissoute et particulaire sur le même échantillon n'est pas ou peu réalisée par ces laboratoires (Coquery *et al.*, 2005). Plusieurs cas de figures se présentent. Dans le cas d'échantillons contenant de faibles quantités de matières en suspension, la fraction particulaire est souvent négligée, et les échantillons totaux sont alors analysés. En revanche, lorsque des informations concernant les fractions dissoutes et/ou particulaires sont requises, l'analyse de la concentartion totale devient problématique pour des échantillons d'eau contenant de fortes quantités de matières en suspension. Même s'il était possible d'évaluer correctement la quantité de matière en suspension avant l'échantillonnage, il n'existe pas de limite claire pour définir à quel moment une technique de séparation des fractions dissoutes/particulaires devrait être appliquée. À l'heure actuelle, il semble que chaque laboratoire définisse lui-même si une séparation est nécessaire ou non, en fonction de critères la plupart du temps indépendants de la quantité en matière en suspension (Kramer 2006).

Une récente étude française (Coquery *et al.*, 2005), portant sur les méthodes analytiques de référence utilisées par les laboratoires accrédités (normes ISO, CEN, AFNOR, EPA), souligne que parmi une cinquantaine de méthodes disponibles pour analyser les substances prioritaires, il en existe seulement 12 mentionnant les matières en suspension (MES) (Figure 35). Toutefois, cela ne signifie pas qu'elles permettent l'analyse des substances prioritaires sur les MES, puisque

seulement pour 5 d'entre elles, le protocole analytique spécifié consiste à filtrer l'échantillon pour éliminer les MES et à analyser à la fin la seule phase dissoute. Pour les 7 autres, rien n'est indiqué. Les 38 protocoles restants décrivent l'analyse de l'échantillon brut (soit la phase totale). (Coquery *et al.* 2005) ont également constaté que ces méthodes ne sont théoriquement applicables que pour des eaux présentant des concentrations en MES inférieures à 50 mg/L et que la présence de matière organique influence les analyses en augmentant les limites de détections. Néanmoins, aucune recommandation n'est donnée pour le traitement des eaux dont les MES sont au-dessus de cette limite.

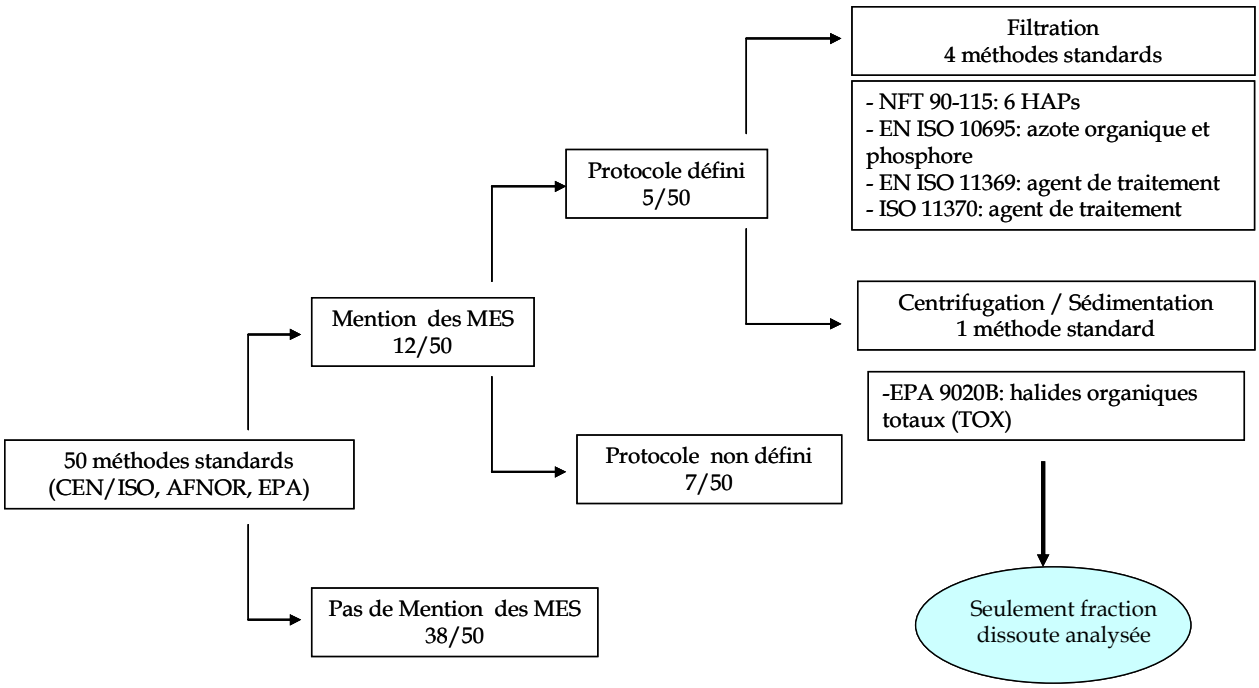


Figure 35.Méthodes normalisées de préparation des échantillons destinés à l'analyse des composés organiques (Coquery *et al.* 2005)

Par ailleurs, le suivi des substances prioritaires de la DCE en France a été confié à l'INERIS. La compilation des résultats de ce suivi est accessible en ligne : http://rsde.ineris.fr/. Il apparaît que les MES ont été prises en compte par les laboratoires accrédités lorsqu'elles étaient au-dessus de 500 mg/L (Greaud-Hoveman *et al.* 2008). Dans ce cas, l'échantillon est filtré et des analyses de la phase particulaire et de la phase dissoute sont effectuées séparément. Dans la plupart des cas, les analyses ont donc été réalisées sur l'échantillon brut, sans aucune analyse des matières en suspension avec des conséquences sur l'exploitation des données que nous évoquerons par la suite. Cependant, actuellement, la grande majorité des analyses se font sur la phase totale (Rule *et al.* 2006b; Gasperi *et al.* 2008, 2009a) ou la phase dissoute des échantillons.

Il en résulte alors que l'analyse de la phase totale (échantillon brut) peut conduire à des biais analytiques : la somme des concentrations déterminées pour la phase dissoute et pour la phase particulaire n'est généralement pas égale à la concentration mesurée sur l'échantillon brut (Coquery *et al.* 2005; Lepom *et al.* 2009; Vignati *et al.* 2009). Ces résultats s'expliquent, entre autre,

par une mauvaise extraction des composés liés aux particules et par l'influence des MES sur l'extraction des composés dissous (formation d'émulsion avec des solvants organiques). Pour les substances organiques, par exemple, ayant un $LogK_{OW} > 3$ (57 substances parmi les 88), la concentration devrait être mesurée de préférence sur les MES plutôt que sur l'échantillon brut ou la phase dissoute (Coquery *et al.* 2005; Vignati *et al.* 2009). En effet, l'extraction par solvant des polluants liés aux particules des échantillons possédant une forte concentration en MES devient plus efficace pour ces substances en utilisant des méthodes d'extraction conçues pour les phases solides, tels que les sédiments ou les sols (Coquery *et al.* 2005).

Cependant, bien que l'intérêt d'une analyse séparée des phases dissoute et particulaire soit évident pour une meilleure compréhension de la contamination du milieu récepteur et l'orientation technique des filières de traitements des effluents urbains, cette approche présente des difficultés considérables à prendre en compte (Marchand *et al.* 2004; Coquery *et al.* 2005). En effet :

- Dans le cas d'une eau faible en MES, il faut filtrer un volume assez important pour récupérer une masse de MES compatible avec les exigences analytiques des laboratoires accrédités ;
- Les laboratoires d'analyses n'ont pas toujours développé des méthodes d'analyses des contaminants organiques sur les MES, encore moins pour des masse de particules relativement faibles ;
- Dans certains cas, les méthodes analytiques ne sont pas entièrement validées pour la phase solide dans des laboratoires accrédités alors qu'ils sont analysés en routine dans les laboratoires de recherche.

Finalement, nous constatons que l'absence de séparation entre phase particulaire et phase dissoute peut entraîner des imprécisions à l'égard des résultats dans les études portant sur le devenir et le comportement de contaminants dans l'environnement aquatique. Ce fractionnement doit faire l'objet d'un intérêt particulier pour conduire à une meilleure évaluation écotoxicologique des rejets dans les écosystèmes aquatiques bien que sa mise en œuvre pose un certain nombre de challenges analytiques (Vignati *et al.* 2009).

III. Recherche d'un laboratoire prestataire accrédité

Malgré les challenges analytiques évoqués précédemment concernant l'analyse de la phase particulaire dans une matrice complexe, nous avons souhaité mettre en place une méthode permettant d'analyser les 88 polluants de notre liste à la fois sur les phases dissoute et particulaire. Nous nous sommes ainsi orientés vers la recherche de laboratoires capables de nous fournir une garantie de crédibilité, de conformité aux exigences des références européennes et internationales, de compétences et d'impartialités dans l'analyse des polluants prioritaires dans le domaine de l'eau. *De facto*, le prestataire sera un laboratoire d'analyses accrédité COFRAC et agréé bénéficiant au minimum des agréments de type 2, 3, 4 et 13 du MEEDDAT (Ministère de l'Ecologie, de

l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire). La liste des laboratoires agréés et accrédités COFRAC est publiée chaque année par arrêté au Journal Officiel de la République Française.

III.1 Elaboration d'un cahier des charges

Un cahier des charges technique a été rédigé pour définir les prescriptions techniques pour l'analyse des 88 substances de notre liste et des paramètres globaux (Zgheib *et al.* 2008d). L'objet de ce cahier de charges consiste à réaliser un *screening* quantitatif sur les phases particulaires et dissoutes de l'ensemble des 88 substances et effectuer un *screening* qualitatif pour identifier d'autres polluants potentiellement présents dans l'échantillon sans qu'ils aient été retenus dans notre liste. Le présent cahier de prescriptions est applicable aux opérations relatives à l'analyse des substances.

Les échantillons sont systématiquement collectés et traités par nos soins puis envoyés au laboratoire prestataire qui réceptionne, conserve et effectue les analyses chimiques sur ces échantillons. Pour assurer la qualité des analyses, le cahier des charges mentionne que le laboratoire prestataire décrit dans un mémoire les éléments suivants :

- La méthodologie générale utilisée pour les analyses ;
- Les procédures d'organisation visant à garantir la qualité de ces prestations, comprenant la qualification du personnel chargé des analyses ;
- La description des procédures qualité mises en place, dont la conservation des échantillons et la validation des méthodes analytiques et des résultats ;
- Son expérience dans le domaine de l'analyse des substances polluantes (micropolluants organiques et métaux toxiques) ;
- Les méthodes normalisées (NF, EN ou ISO) ou non utilisées pour la réalisation des analyses prescrites par substance ou famille de substances. Les méthodes d'analyses utilisées par le laboratoire doivent suivre en général les normes existantes au niveau français (AFNOR) ou international (ISO). Lorsqu'aucune méthode normalisée n'existe, le laboratoire met au point ses propres méthodes. Si des substances, autres que celles mentionnées dans la liste de 88, sont détectées au cours de l'analyse de l'échantillon (par exemple par CG/SM), elles doivent obligatoirement faire l'objet d'une identification et, si possible, seront également quantifiées.
- Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ), les incertitudes, les rendements d'extraction (ou taux de récupération) dans le cas des polluants organiques ;
- La liste des substances ou de familles de substances ne pouvant pas être analysées.

Ces éléments (méthode analytique et LD/LQ) doivent être rappelés lors de la transmission des résultats. Le laboratoire précise aussi les critères de validation des analyses. Par exemple,

l'utilisation d'étalons internes (ajoutés directement à l'échantillon avant l'extraction) constitue un bon moyen de contrôle des résultats.

Conformément au cahier des charges, le rapport final comprenant les tableaux de résultats sur les phases dissoute et particulaire doit être soumis aux formats électronique et papier. Ces informations seront transmises en respectant le format décrit dans le cahier des charges. Ce rapport final présentera donc les remarques sur : les conditions de réception des échantillons, l'aspect des échantillons, les tableaux renseignant les concentrations en µg/L et µg/g des substances et tout problème éventuellement rencontré lors des analyses.

Finalement, le devis devra au minimum comprendre le coût unitaire des analyses chimiques par échantillon et celui du rapport final ainsi que les délais avant transmission des résultats après réception des échantillons.

III.2 Soumission du cahier des charges

Une douzaine de laboratoires (Figure 36) ont répondu au cahier des charges, parmi lesquels certains participaient aux actions 3RSDE organisées par l'INERIS dans les régions Champagne-Ardenne (2005) et Basse-Normandie (2006) (INERIS 2005, 2006).

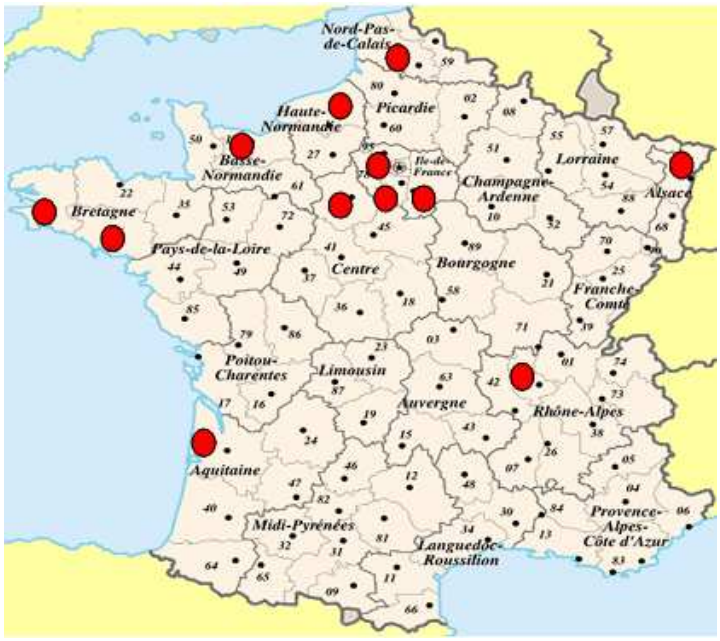


Figure 36. Localisation des laboratoires ayant répondu aux cahiers des charges

Les réponses ont mis de un à quatre mois avant de nous parvenir et elles étaient très disparates. En effet, la matrice, les eaux pluviales, est nouvelle pour les laboratoires et, de plus, les analyses des phases particulaire et dissoute ne sont généralement appliquées par les laboratoires accrédités qu'à partir d'un échantillon possédant des MES supérieures à 500 mg/L. Malgré l'originalité de notre

démarche, les laboratoires ont été sensibles à notre méthodologie et ont répondu à notre appel d'offre, dont l'exploitation sera l'objet du paragraphe suivant.

III.3 Analyse des appels d'offre

L'étape suivante de notre approche a été d'analyser les réponses afin de retenir le laboratoire le plus pertinent. Un outil dit de *comparaison multicritère* a été utilisé. Il a pour ambition de s'éloigner de la subjectivité qui préside trop souvent à la sélection d'une offre (Roux 2007). Afin de ne pas orienter notre choix, une liste de critères et sous critères, de même que leur pondération, ont été établis avant réception des premières offres.

La comparaison multicritère se décompose en plusieurs étapes (Figure 37) :

- Choix des critères pour juger le degré de satisfaction du besoin apportée par les différentes offres ;
- Décomposition plus fines des critères en sous critères ;
- Pondération des critères choisis puis à l'intérieur de ceux-ci des sous critères ;
- Notation des sous critères de chaque offre ;
- Consolidation du tableau et conclusion.

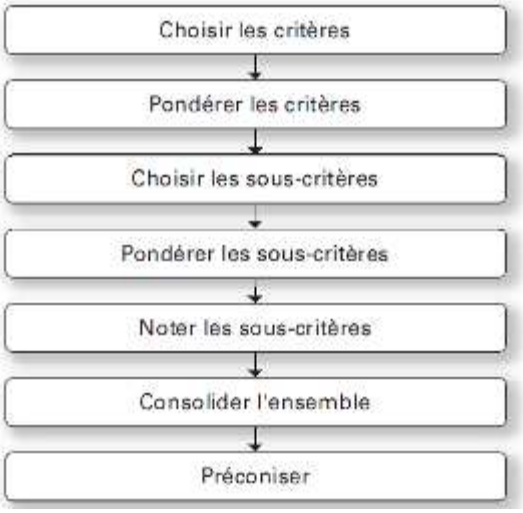


Figure 37. Méthode de comparaison multicritères (Roux 2007)

III.3.1 Choix des critères

Avant d'en arriver à définir les critères de choix, des critères d'élimination sont définis puisque certaines offres ne répondent pas à certaines spécifications techniques incontournables. Ceci permet une première sélection. Ces critères correspondent essentiellement à la capacité du candidat à analyser les 88 substances puis son aptitude à le faire à la fois sur les phases dissoute et particulaire. Une fois ces critères d'élimination validés, les critères de choix dépendent de la nature du besoin à satisfaire et plus spécifiquement :

- la masse (en mg) de particules sèches par analyse préconisée : la masse est un critère très important du fait que les échantillons qui seront filtrés peuvent renfermer des MES de l'ordre de 40 mg/L. Plus la masse demandée est grande, plus il est difficile de répondre favorablement à la requête du candidat, la masse maximale de particules récupérables étant limitée par le volume d'eau échantillonné (2 x 12 L) ;
- la qualité des résultats : ce critère est évalué à partir des limites de quantification fournies pour les phases particulaire et dissoute ; l'ensemble des informations sur les 88 substances seront prises en considération ;
- les délais de transmission des résultats ;
- le coût.

III.3.2 Le choix des sous critères

Par définition, les sous critères dépendent plus encore de la nature du besoin à satisfaire, ils sont alors beaucoup plus détaillés et permettent d'affiner les critères. Dans notre cas, nous ne pouvons pas subdiviser tous les critères en sous critères. Le critère « qualité » peut être subdivisé : LQ phase dissoute et LQ phase particulaire. Mais cette dernière est étroitement liée au critère « masse ». En effet, il est clair que si le laboratoire dispose d'une masse importante de particules, les limites de quantification seront d'autant plus faibles. C'est l'un des sous critères qui permettra de différencier les laboratoires lorsqu'ils présentent dans leur offre une masse comparable. Le critère « prix » est aussi subdivisé en sous critères puisqu'il englobe à la fois le prix de l'analyse de la phase particulaire, celui de la phase dissoute ainsi que le prix unitaire total proposé pour l'analyse d'une cinquantaine d'échantillons.

III.3.3 La pondération

Après avoir dégagé les critères de choix et détaillé les sous critères, la pondération consiste à finaliser la grille de comparaison en attribuant un poids à chacun d'entre eux. Bien évidemment, le coût d'une prestation a une grande importance mais celui-ci ne doit pas constituer le seul critère de choix. Ainsi avec l'attribution des poids à chacun des critères, la notion de rapport qualité/prix est prise en compte, ce qui est judicieux et prudent dans la sélection du laboratoire prestataire. Ainsi il a été décidé que le critère « masse » aurait un poids de 50 % dans la décision finale et que les 50 % restants seraient partagés en 30 % pour le critère « qualité » et 10 % pour chacun des critères « délai » et « prix ». Toutefois, sachant que les résultats sur la phase particulaire dépendent de la masse requise par le laboratoire, pour compenser notre attribution du poids de la « masse », le sous critère « LQ particulaire » a été pondéré à 80 %.

III.3.4 Mode de notation

Le mode de notation des offres est destiné à comparer des propositions et non pas à les noter dans l'absolu. Il s'agit de faire apparaître des différences afin de départager les candidats le plus objectivement possible (ou le moins subjectivement possible…). Ainsi, elle s'effectue de la façon suivante (Roux 2007) :

- Pour un critère ou un sous critère donné, la note 10 est attribuée à l'offre qui semble la plus *séduisante* dans cette rubrique et cela même si ce point paraît assez éloigné de l'idéal ;
- Pour ce même critère, la note 0 est attribuée à l'offre qui semble la moins *séduisante* dans cette rubrique et cela même si ce point paraît assez proche de l'idéal ;

Enfin, toujours pour ce même critère, les notes attribuées aux offres intermédiaires s'obtiennent par péréquation. Dans notre cas, la valeur la moins élevée correspond à la note 10 (masse, prix, délai, etc.), les valeurs intermédiaires sont calculées par la formule suivante :

$$N = 10 \times (Val - Min) / (Max - Min)$$

Avec N la note recherchée pour le critère donné de la proposition intermédiaire donnée, Max est la valeur du même critère de l'offre jugée la meilleure et Min est la valeur du même critère de l'offre jugée la moins bonne.

III.3.5 Résultats

La première sélection dans les réponses des 12 candidats a été effectuée par l'application des critères d'éliminations:

- réponse négative du fait de l'incapacité du laboratoire à analyser les 88 substances (n=3),
- impossibilité d'analyser la phase particulaire avec une masse faible (n=3),
- pas de réponse malgré plusieurs relances (n=1).

Ce premier tri a permis de limiter le nombre de candidats à cinq laboratoires (A, B, C, D et E), capables d'analyser les 88 substances et ayant accepté la méthodologie décrite dans le cahier des charges. La grille de comparaison multicritères, établie suite à l'analyse des réponses, est présentée dans le Tableau 16.

Tableau 16. Tableau de comparaison entre les laboratoires prestataires

Critères		Sous critères		Candidats									
				A		B		C		D		E	
	P (%)		P (%)	NB	NP	NB	NP	NB	NP	NB	NP	NB	NP
Masse	50	**Total critère pondéré**		1,94	0,97	0,00	0,00	10,00	5,00	10,00	5,00	0,32	0,16
Qualité	30	LQ dissous	20%	0,36	0,07	10,00	2,00	2,86	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00
		LQ particulaire	80%	3,44	2,75	7,87	6,30	10,00	8,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		Total sous critère			2,82		8,30		8,57		0,00		0,00
		Total critère pondéré			0,85		2,49		2,57		0,00		0,00
Délai	10	**Total critère pondéré**		10,00	1,00	3,85	0,38	7,69	0,77	10,00	1,00	0,00	0,00
Prix	10	Phase particulaire	25%	2,54	0,64	10,00	2,50	1,01	0,25	2,77	0,69	0,00	0,00

Critères	Sous critères	Candidats										
			A		B		C		D		E	
P (%)		P (%)	NB	NP	NB	NP	NB	NP	NB	NP	NB	NP
	Phase dissoute	25%	3,45	0,86	10,00	2,50	2,42	0,61	1,39	0,35	0,00	0,00
	Echantillon	50%	3,00	1,50	10,00	5,00	1,72	0,86	2,08	1,04	0,00	0,00
	Total sous critère			3,00		10,00		1,72		2,08		0,00
	Total critère pondéré			0,30		1,00		0,17		0,21		0,00
Total général				**3,11**		**3,87**		**8,51**		**6,21**		**0,16**

P : Pondération ; NB : notes brutes, NP ; notes pondérées

Il est important d'indiquer que les valeurs des LQ ont subit également une comparaison multicritères pour chacune des substances sur les deux phases dissoute et particulaire. Puis une note a été attribuée par substance et par devis. Par conséquent, bien que le laboratoire B présente des LQ faibles, la masse qu'il demande est très élevée d'où l'explication de son classement en troisième position. Les laboratoires C et D ont proposé la même masse (la plus faible masse) mais la différence s'est faite au niveau des LQ particulaires où la note obtenue par le laboratoire C était plus élevée. Par contre, le laboratoire E n'a fourni dans son devis que masse et prix sans donner de LQ, ce qui explique l'obtention de la note « 0 » pour ce critère.

III.3.6 Conclusion : le laboratoire sélectionné

Le but de cet appel d'offre était double : travailler avec un seul laboratoire capable de fournir les LQ particulaires les plus faibles pour des masses de MES relativement faibles afin d'éviter tout biais analytique inter-laboratoire comme relevé dans le cas des résultats des 3RSDE (Greaud-Hoveman *et al.* 2008). Ces critères sont validés par le candidat C qui a obtenu la note la plus élevée lors de la comparaison multicritères. L'ensemble des analyses lui sera confié.

IV. Méthodologie de séparation et d'analyse de la phase dissoute et particulaire

IV.1 Echantillonnage

Pour établir un programme de surveillance, toute analyse représente une combinaison de composantes étroitement liées (Quevauviller 2004; Kramer 2006) :

- l'échantillonnage, la conservation et la préservation de la représentativité des échantillons ;
- le prétraitement des échantillons ;
- le transport ;
- le traitement des échantillons ;
- l'analyse instrumentale ;
- le calcul et le report des résultats.

Pour répondre à ces objectifs, il est nécessaire de maîtriser l'échantillonnage, dans un premier temps, afin de limiter les risques de contamination et modification de la matrice par des conditions de conservation mal adaptées. Puis d'appliquer de bonnes pratiques lors de l'analyse de ces échantillons au laboratoire. Les échantillons concernés dans le cadre de cette thèse sont en provenance :

- de réseaux d'assainissement séparatifs : eaux pluviales et eaux usées ;
- de réseaux d'assainissement unitaires : eaux usées de temps sec et dépôts de réseaux (couche organique, dépôt grossier) ;
- de retombées atmosphériques.

En outre, la méthodologie du *screening* développée dans cette étude (analyse des phases dissoute et particulaire) sera comparée au protocole d'analyse classique utilisé par les laboratoires accrédités (analyse sur échantillon brut). Pour un même échantillon les analyses seront conduites sur les phases particulaire / dissoute et sur l'échantillon brut (total). Ce qui permettra de vérifier l'intérêt de la méthode du *screening* pour la mesure des polluants prioritaires dans les eaux urbaines et de statuer sur les hypothèses et réserves émises dans la littérature (Coquery *et al.* 2005; Lepom *et al.* 2009; Vignati *et al.* 2009).

IV.1.1 Stratégie d'échantillonnage des eaux destinées au screening : méthodologie et précautions

Bien que les procédures d'assurance qualité et de contrôle en analyse soient désormais considérées comme « standards », les procédures de manipulation des échantillons n'ont pas toujours été considérées comme faisant partie intégrante de l'analyse et n'ont pas toujours fait l'objet d'attentions suffisantes en matière d'assurance qualité alors qu'elles devraient être prises en compte dans le développement de toute stratégie d'échantillonnage (Kramer 2006). Le choix du type de matériel d'échantillonnage est l'un des facteurs qui peut influencer la qualité de l'échantillon récupéré (Kramer 2006). Il dépend des analyses qui seront conduites par la suite. Les polluants prioritaires, au sens large, regroupent des substances chimiques de natures différentes : des substances minérales et des substances organiques. Pour éviter alors toute contamination par relargage ou adsorption de contaminants sur les matériaux lors de l'échantillonnage, il est nécessaire d'utiliser un matériau inerte comme le Téflon®. Ce dernier étant un matériau couteux, nous avons essayé d'en chercher d'autres moins onéreux. La solution retenue a été de mettre en place deux préleveurs configurés différemment :

- ✓ les échantillons destinés à l'analyse des substances organiques sont récupérés dans des flacons en verre (Figure 38) à l'aide d'un tuyau d'aspiration en téflon (Tygon SE 200 ou tube PFA, Φinterne : 12,8 mm et Φexterne : 16 mm). Dans ce cas, nous avons évité l'utilisation de flacons plastiques qui peuvent d'une part, constituer un site d'adsorption

des polluants hydrophobes et, d'autre part, relarguer des substances organiques tels que les alkylphénols et les phtalates ;

- ✓ les échantillons destinés à l'analyse des métaux et des paramètres globaux sont récupérés dans des flacons en plastique (Figure 39) à l'aide d'un tuyau d'aspiration en PVC (Φinterne : 12 mm et Φexterne : 14 mm) ; le plastique est inerte pour les métaux alors que le verre peut relarguer des métaux lors de son contact avec l'eau (Garnaud 1999).

Figure 38. Flacons en verre des préleveurs

Figure 39. Flacons en plastique des préleveurs

Le protocole de nettoyage des flacons (Kramer 2006) est un autre facteur qui peut influencer la qualité de l'échantillonnage. Tous les flacons subissent, avant et après chaque campagne d'échantillonnage, un protocole de lavage spécifique :

- ✓ les flacons en plastiques sont plongés 24 h dans un bac de détergent (Extran 5 %), puis 24 h dans un bac d'acide nitrique 5 %, ensuite 24 h dans un bac d'acide nitrique Normapur à 2 %, enfin lavés à l'eau milli-Q et séchés sous hotte à flux laminaire ;
- ✓ les flacons en verres sont plongés pendant 24 h dans du détergent (TFD4), rincés à l'eau du robinet puis à l'eau milli-Q. Ils sont ensuite séchés à l'air libre et finalement grillés dans un four à moufles à 525°C pour éliminer toute trace d'impuretés organiques.

Les eaux destinées au screening sont collectées alors à l'aide de 2 préleveurs automatiques, de 12 x 1 litre chacun. Ils sont réfrigérés (à 4°C) pour éviter toute transformation ou évolution des polluants dans les 24 heures qui suivent le prélèvement (Kafi - Benyahia *et al.* 2006). Il s'agit d'un système de pompage offrant la possibilité de prélèvement dans un système clos, évitant tout contact avec l'atmosphère.

Les campagnes d'échantillonnage sont effectuées par nos soins. Après prélèvement, un échantillon moyen est reconstitué en mélangeant des volumes appropriés (en se basant sur la chronique de débits) à partir des volumes prélevés dans chaque flacon dans le cas d'un prélèvement à pas de

temps constant, ou bien en mélangeant tous les flacons dans le cas d'un prélèvement asservi au débit. En fonction de la nature de l'échantillon, il peut s'agir soit d'un échantillon moyen d'un événement pluvieux (cas des EP, des ER et des effluents unitaires de temps de pluie) soit d'un échantillon moyen journalier (cas des EU de temps sec, des EU traitées).

L'échantillonnage de ces matrices urbaines correspond à la partie la plus sensible et la plus délicate à mettre en œuvre et plus particulièrement dans le cas de l'échantillonnage des eaux pluviales. Ce sera seulement à l'occasion de l'événement pluvieux que l'on pourra se rendre compte, par exemple, que l'asservissement pose un problème. Un problème récurrent est relatif aux seuils de hauteur. Ainsi, dans le cas où la hauteur d'eau fluctue autour du seuil, le préleveur ne fonctionne pas correctement et il passe d'un flacon à l'autre en considérant qu'il y a plusieurs événements (alternativement au-dessus puis au-dessous de la hauteur fixée). De ce fait, arrivé sur le terrain, il n'y a que quelques ml dans les flacons. Pour cette raison, même si aucun échantillon n'a été collecté après un événement ayant déclenché les préleveurs, dès lors que quelques mL sont présents dans les flacons, le jeu de flacon est entièrement remplacé.

Échantillon témoin. Une eau de source, provenant d'un site non impacté par les activités humaines ou industrielles, a été analysée en screening. Cette eau constitue un échantillon témoin (ou de référence) et ne devrait pas renfermer de polluants.

Blancs terrain. Pour tester l'innocuité des préleveurs et les éventuelles contaminations dues au système de prélèvement ou de stockage, « un blanc préleveur » ainsi que des blancs de validation (eau de robinet analysée avant et après passage dans le préleveur) ont été réalisés. Les préleveurs ont été conditionnés de la même façon que sur le terrain :

- préleveur destiné à l'analyse des substances organiques : flacons « verre » et tuyau de prélèvement en téflon ;
- préleveur destiné à l'analyse des métaux : flacons « plastique » et tuyau de prélèvement en PVC.

Le jour (j-1) précédent le prélèvement, la base réfrigérée est portée à 4°C, le distributeur et le bocal de prélèvement sont lavés avec de l'eau du robinet et, enfin, les flacons de prélèvements installés. Le jour (j), jour du prélèvement, il faut s'assurer de la température des préleveurs (4°C), puis les programmer pour prélever un échantillon moyen, mais en fonction du type d'échantillon nous devons procéder comme suit :

- Préleveur « métaux » : un bidon en plastique est lavé à l'eau du robinet et à l'eau milli-Q puis rincé avec le même type d'eau qui sert pour l'échantillonnage (eau du robinet) et rempli avec un volume de 20 litres. Deux flacons de 1 L chacun sont prélevés manuellement dans le bidon pour l'analyse des paramètres globaux et des métaux.
- Préleveur « organiques » : un récipient en verre calciné est utilisé, il a été également lavé avec le même type d'eau que celle qui sert pour l'échantillonnage (eau du robinet) puis

rempli avec un volume de 20 litres. Les volumes nécessaires à l'analyse des substances organiques sont prélevés manuellement.

Cette étape permet d'obtenir les premiers échantillons d'eau sans passage dans le préleveur ; ils serviront de référence. Les préleveurs sont alors synchronisés et programmés pour prélever pendant 2 h. L'échantillon moyen est constitué en homogénéisant les flacons pour chaque préleveur dans un récipient (un en plastique et l'autre en verre calciné). Les volumes nécessaires pour les analyses sont récupérés et envoyés au laboratoire pour analyse.

IV.1.2 Prétraitement des échantillons

Les paramètres globaux sont analysés sur l'échantillon brut, qui ne subit aucun prétraitement avant son envoi vers le laboratoire pour analyse.

Le laboratoire, sélectionné après appel d'offres, propose des protocoles analytiques basés sur des méthodes normalisées décrites ci-après. L'analyse des substances organiques sur la phase particulaire consiste en 5 extractions différentes : (i) phtalates, (ii) HAP/ PCB / phénols / certains pesticides (analysés en CG), (iii) autres pesticides (analysés spécifiquement en HPLC), (iv) organoétains et (v) chloroalcanes / PBDE, avec une contrainte supplémentaire, celle d'avoir des masses identiques pour réaliser chacune des extractions. Ainsi, l'échantillon moyen constitué à partir des flacons en verre est réparti en volume qui diffère en fonction du type de polluant analysé :

- 250 ml (échantillon total) destinés pour l'analyse des composés organiques volatils ;
- Le volume total restant (maximum 10 litres) est réparti en 5 volumes égaux (de 2 L) dans des flacons en verre pour subir la filtration (Figure 40).

Toujours dans l'objectif de réduire les contaminations des substances organiques, nous avons utilisé des filtres en fibres de verre préalablement grillés à 525°C comme pour les flacons en verre. Chaque sous-échantillon (n=5) de 2 L est filtré sur un filtre (0,7 µm GF/F Wattman) pré-pesé. Cependant, en raison d'une saturation rapide des filtres par les particules, une succession de filtres de porosité décroissante (2,5 µm GF/D Wattman puis 0,7 µm GF/F Wattman) s'avère nécessaire ; les filtres sont dans ce cas regroupés. La phase particulaire est congelée, lyophilisée (10 à 15 h), pesée puis transmise au laboratoire certifié dans les 48 h pour analyse. Ce prétraitement de la phase particulaire permet de conserver l'intégralité des propriétés physico-chimiques des substances organiques (en évitant toute réduction ou oxydation).

La phase dissoute (Figure 41) obtenue à partir de la filtration des 5 sous-échantillons est homogénéisée, le volume final de phase dissoute nécessaire pour les analyses est de :

- 1 x 2 L dans un flacon en verre destiné à l'analyse des phtalates et des pesticides ;

- 3 x 1 L répartis dans 3 flacons en verre blanc destinés à l'analyse des HAP et PCB, des PBDE et chloroalcanes, et autres substances organiques.

Figure 40. Montage utilisé pour la filtration des échantillons aqueux

Figure 41. Phases obtenues après filtration d'un échantillon d'eau pluviale

Si la masse de particules recueillie s'avérait insuffisante pour analyser, dans les conditions optimales définies par le laboratoire accrédité, tous les polluants organiques, l'hypothèse suivante sera considérée : « les MES des flacons plastiques ne sont pas différentes de celles des flacons verres ; la nature du flaconnage n'entraîne pas d'altération ». En conséquence, le volume d'eau récupéré dans les flacons plastiques sera filtré pour collecter les MES mais sans se servir du dissous. Toutefois, ces filtres ne devront pas servir à l'analyse des phtalates ou des alkylphénols.

Les métaux sont analysés sur la phase dissoute et l'échantillon brut. La phase dissoute est, dans ce cas, obtenue après passage sur des filtres en nitrates de cellulose 0,45 µm ; elle est ensuite acidifiée par HNO_3. Ainsi, la teneur en métaux ($[M]_P$) est déduite par différence. En effet, la totalité des métaux liés aux particules sera minéralisée après acidification de l'échantillon brut. Cette approche permet d'échapper à l'étape de filtration de gros volumes d'eaux lorsque l'échantillon présente des teneurs très faibles en MES. Les métaux sont donc mesurés sur la phase dissoute et l'échantillon brut acidifié.

$$[M]_P \text{ (mg/kg.ms)} = 1000 \times \{[M]_T \text{ (µg/L)} - [M]_D \text{ (µg/L)}\} / [MES] \text{ (mg/L)}$$

Avec : $[M]_P$ la teneur en métaux dans la phase particulaire en mg/kg.ms,

$[M]_T$ la concentration en métaux dans l'échantillon brut en µg/L,

$[M]_D$ la concentration en métaux dans la phase dissoute en µg/L,

[MES] la concentration en matières en suspension de l'échantillon brut en mg/L.

Ce protocole a été validé (Garnaud 1999) pour des eaux ayant des MES allant de 10 mg/L (eaux de ruissellement de cours) à 500 mg/L (eaux usées de temps de pluie). (Garnaud 1999) a montré que :

- les résultats sont semblables pour les trois types d'échantillons étudiés (eaux de ruissellement, eaux usées de temps sec et de temps de pluie) ;
- les écarts absolus entre la somme (dissous+particulaire) et le total varient entre 7 et 24 %. Cet écart est expliqué par les nombreuses étapes que nécessite la minéralisation des MES, les incertitudes, qui en découlent, sont plus élevées que la digestion d'un volume d'eau contenant les MES.

Le flaconnage utilisé pour l'envoi des échantillons destinés au screening est visualisé Figure 42. Les flacons (échantillon liquide) et les filtres (échantillon particulaire) sont envoyés au laboratoire par Chronopost® ou transporteur express.

N°	Volume	Echantillon	Analyses
1	1 L	Brut (total)	Paramètres globaux
2	1 L		Métaux
3	100 mL		Mercure
4	1 L	Filtré (dissous)	Substances organiques
5	1 L		
6	1 L		
7	2 L	Filtré (dissous)	Phtalates et pesticides
8	250 mL	Brut (total)	COV

Figure 42. Flaconnages nécessaires pour le transfert des échantillons vers le laboratoire accrédité

En résumé : seuls les métaux, les paramètres globaux et les COV sont analysés sur l'échantillon brut moyen. Le volume d'échantillon destiné à l'analyse des substances organiques est filtré et envoyé au laboratoire comme suit :

Phase dissoute	Phase particulaire
- Homogénéiser les différents filtrats. - Récupérer le volume convenable de dissous pour les analyses, à savoir : - 1 x 2 L dans un flacon en verre destiné à l'analyse des phtalates et des pesticides ; - 3 x 1 L répartis dans 3 flacons en verre blanc destinés à l'analyse des HAP et PCB, des PBDE et chloroalcanes, et autres substances organiques. - Envoi des flacons étiquetés au laboratoire directement après filtration.	- Mettre les filtres dans des boites de pétri. - Congeler les filtres. - Lyophiliser les filtres pendant 24h. - Peser et noter la masse sèche des filtres. - Envoi des filtres au laboratoire dans les 36 h à 48 h qui suivent la collecte des échantillons.

IV.2 Protocoles analytiques utilisés lors du screening

L'ensemble des méthodes analytiques, sous assurance qualité, utilisées pour réaliser le screening est synthétisé dans le Tableau 17. Les procédures analytiques sont décrites succinctement ci-après.

Tableau 17. Analyses accréditées COFRAC utilisées par le laboratoire prestataire dans le cadre du screening

Substances ou familles	Normes	Analyse
Triazines	NF EN ISO 11369 et NF EN ISO 10695	LC/MS et LC/MS/MS
Urées substituées	NF EN ISO 11369	LC/MS et LC/MS/MS
PCB et pesticides chlorés	NF EN ISO 6468	GC/MS
Organophosphorés	NF EN 12918	GC/MS
HAP	NF EN ISO 17993	CG/MS
COV	NF EN ISO 10301 – Juillet 1997 et NF EN ISO 11423-1 – Septembre 1997	CG/MS
Glyphosate et AMPA	ISO 21458	LC/MS/MS
Aminotriazole	méthode interne	LC/MS/MS
Métaux	NF EN ISO 11885	ICP-AES
Mercure	NF EN 1483 (T90-113-1 juin 2007)	Spectrométrie d'adsorption
pH	NF T90-008	-
Conductivité	NF EN 27888	-
NTK total	NF EN 25663	-
Phosphore total	NF EN ISO 11885	-
Matières en suspension	NF EN 872	-
Demande chimique en oxygène	NF T90-101	-

IV.2.1 Analyse des paramètres globaux

L'analyse des paramètres globaux est effectuée sur l'échantillon brut. Les paramètres analysés sont : pH, température, conductivité, NTK total, phosphore total, MES et DCO (Tableau 17).

IV.2.2 Analyse des métaux

Le laboratoire retenu est accrédité COFRAC pour l'analyse des métaux (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) selon la norme NF EN ISO 11885.

Minéralisation. La digestion de certains éléments par attaque d'un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique est nécessaire dans le cas des eaux résiduaires ayant [MES] < 4 g/L et des eaux naturelles avec 100 mg/L < [MES] < 4 g/L. Cette méthode s'applique aux échantillons bruts, dits « totaux » ; les échantillons filtrés (phases dissoutes) sont analysés directement selon les méthodes décrites ci-après. La minéralisation est réalisée selon la norme NF EN ISO 15587-2 (mai 2002) : 50 mL d'échantillon sont prélevés après agitation. Un ajout d'HNO_3 est réalisé et les échantillons sont stockés entre 2 et 6°C. Les échantillons sont ensuite évaporés par Digiprep® et Gigiset®. Un ajout d'HCl concentré dans chaque tube permet d'obtenir un volume final de 2,4 mL. La température du bloc chauffant est réglée à 103°C et la minéralisation s'effectue pendant 2 heures. Les échantillons sont ensuite refroidis à température ambiante et complétés avec de l'eau osmosée jusqu'au trait de jauge (50 mL). Les minéralisats sont stockés entre 2 et 6° C.

Analyse par ICP. Le matériel utilisé est une ICP VISTA (Varian). Les différentes étapes de l'analyse sont :

1. Etalonnage par passage d'un blanc de calibration de 7 points de gammes ;
2. Analyse de différents échantillons de contrôle et de blancs ;
3. Analyse des échantillons minéralisés suivi d'un blanc de calibration et d'un étalon de vérification de dérive de l'instrument tous les 10 échantillons ;
4. Analyses finales d'un blanc de calibration et d'un étalon de vérification de dérive.

Analyse du mercure. Elle est réalisée selon la norme NF EN 1483 (T90-113-1 juin 2007). La méthode permet le dosage du mercure total, en solution aqueuse, à des teneurs supérieures à 0,5 µg/L, par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. Ce dosage est applicable aux matrices liquides et solides après digestion ou extraction. Le principe est basé sur la réduction du mercure (II) à l'état de métal par le chlorure stanneux, puis entraînement du mercure par un courant d'azote à température ambiante, et dosage à l'état de vapeur monoatomique, par spectrométrie d'absorption atomique à une longueur d'onde de 253,7 nm.

IV.2.3 Analyse des substances organiques dans la phase dissoute

HAP. L'échantillon (500 ml) est introduit dans une ampoule à décanter et extrait mécaniquement avec du cyclohexane (selon les préconisations de la norme NF EN ISO 17993). L'extrait organique est ensuite séché avec du sulfate de sodium anhydre, jusqu'à élimination complète de l'eau. Le tout est agité et laissé en contact pendant une demi-heure minimum. La phase organique est ensuite filtrée sur du coton de verre puis évaporée sous courant d'azote. Après un ajout successif de cyclohexane, DMF et dichlorométhane, l'extrait est évaporé de nouveau à 0,15 ml environ puis transféré dans une fiole et complété à 1 ml avec de l'acétonitrile. L'extrait est analysé par chromatographie en phase liquide avec une détection fluorimétrique et UV (pour l'acénaphtylène uniquement).

PCB. Le pH de l'échantillon est ajusté entre 5 et 7,5 (avec NaOH ou HCl) puis extrait avec du dichlorométhane (DCM) dans une ampoule à décanter. L'extrait organique est congelé, filtré sur laine de verre puis évaporé sous courrant d'azote. L'extrait est complété à 1 ml avec du DCM, puis analysé par CG/SM (selon la norme NF EN ISO 6468) : l'étalon interne est le pentachlorobenzène. Le chromatographe en phase gazeuse (Varian CP3800) est équipé d'un injecteur on-column, couplé à un détecteur de masse de type trappe d'ion et d'un passeur automatique d'échantillons, et d'une colonne DB5MS.

Phénols, pesticides chlorés et phosphorés. L'analyse des pesticides organophosphorés est réalisée suivant la norme NF EN 12918, celle des phénols et des pesticides organochlorés selon la norme NF EN 6468 par CG/SM/SM. Le pH de l'échantillon est ajusté entre 5 et 7,5 avec NaOH ou HCl. L'échantillon est ensuite introduit dans une ampoule à décanter de 500 ml et extrait mécaniquement avec du dichlorométhane. L'extrait organique est congelé, filtré sur laine de

verre puis évaporé sous courant d'azote. L'extrait est complété à 1 ml avec du dichlorométhane. L'analyse de l'extrait est réalisée par CG/SM/SM avec les conditions suivantes : l'étalon interne est le PCB 78, la CG (Varian CP3800) est équipée d'un injecteur on-column, couplé à un détecteur de masse triple quadripôle 1200 avec une colonne VF5MS.

Phtalates. Le pH de l'échantillon est ajusté entre 6 et 7,5 puis extrait avec du DCM dans une ampoule à décanter. La phase organique est séchée au congélateur à -18°C pendant au moins 2 heures puis filtrée sur laine de verre dans un entonnoir. Le volume filtré est mesuré. L'analyse de l'extrait est réalisée par CG/SM (Varian CP3800) avec une colonne DB5MS.

Triazines, urées substituées et métaldéhyde. L'analyse des pesticides triazines et urées dans les eaux traitées et naturelles est conduite selon la norme NF EN ISO 11369 (LC/MS et LC/MS/MS). L'échantillon est filtré puis ajusté à pH=2,5 avec HCl puis extrait par SPE sur cartouche de type styrène divinylbenzène avec un extracteur Gilson ASPEC XL. L'extrait est ensuite évaporé sous courant d'azote à 35°C puis analysé par chromatographie en phase liquide (UPLC Acquity Waters) et détection MS/MS (détecteur triple quadripôle). Les étalons internes utilisés sont le diuron D6 et l'atrazine D5. La colonne est de type C18.

Aminotriazole. L'analyse de l'aminotriazole est basée sur une dérivation de l'aminotriazole (1-H-3-amino-1,2,4-triazole) par la fluorescamine. Après ajustement de l'échantillon à pH 4,2 et ajout du réactif de dérivation, l'échantillon est incubé pendant 1 heure à 20°C puis analysé par chromatographie liquide en phase inverse avec détection fluorimétrique. La colonne analytique est de type RP18. Les solutions d'étalonnage sont préparées de la même façon que les échantillons à partir d'eau ultrapure.

Glyphosate et AMPA. Le glyphosate et l'AMPA sont analysés en suivant le projet de norme ISO 21458. Cette méthode est basée sur une dérivation de l'amine des 2 composés par le 9-fluorenylmethylchloroformate (FMOCCl) en milieu basique suivie d'une analyse par chromatographie liquide sur phase polaire (NH_2) couplée à une détection fluorimétrique. Les solutions d'étalonnage sont dérivées de la même façon que les échantillons et sont réalisées à partir d'eau de Volvic.

Organoétains. Les organoétains sont mesurés selon la norme ISO 17353 par CG/SM/SM. Cette méthode est basée sur une dérivation (éthylation) des organoétains par le tétraéthylborate de sodium en milieu acide. Les organoétains dérivés sont extraits par de l'hexane. Après séchage de l'extrait, le résidu est analysé par chromatographie en CG/SM (triple quadripôle). Un tampon acétique est ajouté à 500 ml d'échantillon et le pH est ajusté entre 4,5 et 5 avec de l'acide acétique ou de la soude. L''étalon interne et le NaBET4 sont ensuite ajoutés. L'extraction se fait mécaniquement par de l'hexane. La phase organique est recueillie et séchée à -18°C au congélateur pendant au moins 2 heures. L'extrait organique est ensuite évaporé à 0,5 ml puis ajusté dans une fiole à 1 ml avec de l'hexane puis analysé par CG/SM/SM avec un appareil Varian 3800 équipé

d'un injecteur splitless CP8400, couplé à un détecteur de masse Varian 1200 et d'une colonne VF5MS.

Chloroalcanes. L'extraction des échantillons est réalisée par LLE alors que celle des échantillons solides est réalisée sous pression à chaud (ASE 200). L'analyse de l'extrait obtenu est réalisée par CG/ECD (méthode interne).

PBDE. L'échantillon liquide est extrait par LLE avec un mélange DCM/acétate d'éthyle (80/20) à plusieurs pH. L'extrait est ensuite analysé en combinant une multi détection systématique en chromatographie gazeuse et liquide. L'échantillon solide est extrait sous pression à chaud (ASE 200). Puis, l'analyse est réalisée par CG/ECD (ISO 22032).

COV. L'analyse des composés organiques halogénés volatils est accréditée selon la norme NF EN ISO 0301 (Juillet 1997) et pour les BTEX selon la norme NF EN ISO 11423-1 (septembre 1997). Les échantillons sont préparés sous une hotte réservée ou dans un lieu sans solvant. Les échantillons sont transvasés dans des flacons de 20 ml à sertir. Ils sont ensuite placés sur un passeur automatique en vue d'une thermostatisation. L'espace de tête est alors prélevé à l'aide d'un passeur automatique et analysé par CG/SM. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Thermostatisation des échantillons à l'aide du système COMBIPAL (Varian), à 80°C pendant 10 minutes afin de se placer dans des conditions d'équilibre déterminées ;
- Chromatographe VARIAN 3800 couplé au Saturn 2000 (quadripôle).
- Colonne RTX VMS.

IV.2.4 Analyse des substances organiques dans la phase particulaire

HAP, PCB, alkylpéhnols, chlorophénols, pesticides organochlorés et phosphorés. L'extraction sur la phase particulaire s'effectue à chaud sous pression avec un extracteur ASE 200 (Dionex). L'échantillon (1 g environ) est placé dans une cellule d'extraction avec du florisil et un étalon interne. L'extraction est conduite à une pression de 100 bars à 100°C avec un mélange Hexane/DCM. L'extrait obtenu est congelé, filtré, évaporé sous azote puis complété à 1 ml avec de l'hexane en vue de l'analyse chromatographique. L'analyse des HAP et des PCB est réalisée selon la norme AFNOR XP X33-012 par CG/SM/SM avec une colonne VF5MS (montée sur un chromatographe Varian 3800 couplé au détecteur de masse Varian 1200). Le même extrait est utilisé pour la détermination des alkylphénols, chlorophénols, pesticides organochlorés et phosphorés. L'analyse est réalisée dans les mêmes conditions que pour les échantillons liquides.

Phtalates. L'échantillon est homogénéisé (prise d'essai d'environ 1 g) et placé dans un erlenmeyer, mis en contact avec du dichlorométhane et agité mécaniquement pendant 2 heures. L'extrait est ensuite analysé par CG/SM dans les mêmes conditions que les échantillons liquides.

Pesticides triazines, urées, métaldéhyde, glyphosate, AMPA et aminotriazole. L'échantillon est homogénéisé (1 g environ) et placé dans une cellule d'extraction avec ajout de billes de verre de

façon à remplir la cellule. L'extraction est effectuée par ASE à une pression de 50 bars à 50°C avec un mélange acétonitrile/eau osmosée. L'analyse de l'extrait pour la détermination des triazines et des urées est réalisée par chromatographie en phase liquide et détection SM/SM dans les mêmes conditions que les échantillons liquides. Pour la détermination du glyphosate, de l'AMPA et de l'aminotriazole, l'extrait obtenu après extraction ASE est ajusté à 40 ml puis dilué 20 fois avec de l'eau ultrapure. L'analyse est ensuite réalisée par HPLC/fluo dans les mêmes conditions que les échantillons liquides.

Organoétains. 1 g d'échantillon est homogénéisé et placé dans un bécher en contact avec de l'acide acétique glacial pendant 12 h. L'extrait acide obtenu est centrifugé et une partie (5 ml) est diluée dans 500 ml d'eau purifiée. L'extraction et l'analyse sont ensuite réalisées comme pour un échantillon liquide.

IV.2.5 Assurance qualité et contrôle qualité

Les données de contrôle de la qualité (CQ) sont utilisées pour mesurer le biais et la variabilité de la méthode d'analyse. Sans elles, on ne peut connaître la grandeur des erreurs et, par conséquent, la qualité des données analytiques.

Echantillons de contrôles. Des contrôles sont analysés afin de garantir la validité des méthodes d'analyse. Les tolérances appliquées sont de 10 % pour les métaux et HAP, de 20 % pour le reste des composés organiques et entre 1 et 18 % pour les paramètres globaux (cf. Annexes pour plus de détail). Les performances analytiques sont évaluées, pour le screening, en suivant les recommandations de la norme XP T90-210 et par application du programme 100-1 du COFRAC en terme de linéarité, limites de détection et de quantification.

Rendements et incertitudes analytiques. Ils sont calculés à la suite d'essais inter-laboratoires sur des eaux naturelles selon la norme NF T90-220. Les rendements et les incertitudes analytiques sont récapitulés pour l'analyse des phases dissoute (D), particulaire (P) et totale (T) dans les Tableau 18, Tableau 19 et Tableau 20.

Tableau 18. Rendements et incertitudes pour les analyses en phases dissoute, particulaire et totale des organoétains, HAP, PCB, chlorophénols, alkylphénols et phtalates

Famille	Paramètres	Méthode d'analyse	R (%) D/T	I (%) D/T	R (%) P*	I (%) P*
Organoétains	TBT	ISO 17353	in situ	32	in situ	48
	DBT	ISO 17353	in situ	39	in situ	57
	MBT	ISO 17353	in situ	50	in situ	60
HAP	Benzo[*a*]pyrène	ISO 17993	88	19	106	48
	Benzo[*b*]fluoranthène	ISO 17993	87	20	105	53
	Benzo[*g,h,i*]pérylène	ISO 17993	88	23	100	55
	Benzo[*k*]fluoranthène	ISO 17993	87	19	93	51
	Indeno[*1,2,3-cd*]pyrène	ISO 17993	88	25	111	56
	Anthracène	ISO 17993	78	20	68	40
	Naphtalène	ISO 17993	64	30	62	-
	Fluoranthène	ISO 17993	78	21	95	40
	Acénaphtylène	ISO 17993	68	31	58	-
	Fluorène	ISO 17993	77	22	64	-

Famille	Paramètres	Méthode d'analyse	R (%) D/T	I (%) D/T	R (%) P*	I (%) P*
	Phénanthrène	ISO 17993	78	30	71	-
	Pyrène	ISO 17993	81	20	91	-
	Benzo[*a*]anthracène	ISO 17993	83	17	98	45
	Chrysène	ISO 17993	85	15	93	-
	Dibenzo[*a,h*]anthracène	ISO 17993	88	25	103	53
	Acénaphtène	ISO 17993	76	31	60	-
PCB	PCB 28	ISO 6468	95	30	59	44
	PCB 52	ISO 6468	95	27	58	43
	PCB 101	ISO 6468	95	28	58	46
	PCB 118	ISO 6468	106	23	65	43
	PCB 138	ISO 6468	106	33	65	44
	PCB 153	ISO 6468	94	29	64	45
	PCB 180	ISO 6468	107	31	65	44
	PCB 194	ISO 6468	100	-	66	-
Chlorophénols	Pentachlorophénol	NF EN 12673	52	59	100	-
	4-chloro-3-méthylphénol	NF EN 12673	100	43	74	-
Alkylphénols	Nonylphénols	ISO 18857-1	97	-	99	-
	4-(para)-nonylphénol	ISO 18857-1	88	-	100	-
	para-tert-octylphénol	ISO 18857-1	95	-	108	-
	4-n-octylphénol	ISO 18857-1	93	-	100	-
Phtalates	Di (2-éthylhexyl)phtalate	Interne GC/MS	98	-	en cours	-

R : rendement d'extraction, I : incertitudes, D : phase dissoute, T : phase totale, P : phase particulaire ; in situ : valeur déterminée pour chaque échantillon sans essai inter-laboratoire, « - » pas d'essai inter-laboratoire ; « en cours » : rendement non encore fourni*

Tableau 19. Rendements et incertitudes pour les analyses en phases dissoute, particulaire et totale des chlorobenzènes, BTEX et COHV

Famille	Paramètres	Méthode d'analyse	R (%) D/T	I (%) D/T	R (%) P*	I (%) P*
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène	ISO 6468	88	36	64	-
	Pentachlorobenzène	ISO 6468	93	-	66	-
	1,2,4 trichlorobenzène	NF ISO 11423-1	in situ	-		
	1,2,3 trichlorobenzène	NF ISO 11423-1	in situ	-		
	1,3,5 trichlorobenzène	NF ISO 11423-1	in situ	-		
BTEX	Benzène	NF ISO 11423-1	in situ	26		
	Ethylbenzène	NF ISO 11423-1	in situ	18		
	Isopropylbenzène	NF ISO 11423-1	in situ			
	Toluène	NF ISO 11423-1	in situ	23		
	Xylènes (Somme o,m,p)	NF ISO 11423-1	in situ	28		
COHV	1,2 dichloroéthane	NF EN ISO 10301	in situ	17		
	Chlorure de méthylène	NF EN ISO 10301	in situ	20		
	Hexachlorobutadiène	ISO 6468	88	30		
	Chloroforme	NF EN ISO 10301*	in situ	18		
	Tétrachlorure de carbone	NF EN ISO 10301*	in situ	32		
	Tétrachloroéthylène	NF EN ISO 10301*	in situ	36		
	Trichloroéthylène	NF EN ISO 10301*	in situ	29		

R : rendement d'extraction, I : incertitudes, D : phase dissoute, T : phase totale, P : phase particulaire, in situ : valeur déterminée pour chaque échantillon sans essai inter-laboratoire, « - »pas d'essai inter-laboratoire*

Tableau 20. Rendements et incertitudes analytiques pour les analyses en phases dissoute, particulaire et totale des pesticides

Paramètres	Méthode d'analyse	R (%) D/T	I (%) D/T	R (%) P*	I (%) P*
Alachlore	Interne GC/MS	100	38	88	-
Aldrine	ISO 6468	82	32	85	-
Endrine	ISO 6468	92	16	113	-
Dieldrine	ISO 6468	104	32	62	-
DDT-2,4'	ISO 6468	97	30	65	-
DDT-4,4'	ISO 6468	100	25	66	-
Isodrine	ISO 6468	92	-	74	-
α-endosulfan	ISO 6468	95	26	75	-

Paramètres	Méthode d'analyse	R (%) D/T	I (%) D/T	R (%) P*	I (%) P*
β-endosulfan	ISO 6468	108	20	84	-
Lindane	ISO 6468	93	29	68	-
Hexachlorocyclohexane	ISO 6468	100	28	65	-
Chlorfenvinphos	NF EN 12918*	121	22	63	-
Chlorpyrifos	NF EN 12918*	90	27	118	-
Trifluraline	Interne GC/MS	85	36	75	-
Atrazine	NF EN ISO 11369	104	17	92	-
Déséthylatrazine (DEA)	NF EN ISO 11369	98	22	91	-
Déséthylsimazine	NF EN ISO 11369	98	24	93	-
Simazine	NF EN ISO 11369	100	18	89	-
Diuron	NF EN ISO 11369	103	16	101	-
Isoproturon	NF EN ISO 11369	100	16	91	-
Métaldéhyde	Interne HPLC/MS/MS	94	-	83	-
Aminotriazole	Interne HPLC/MS/MS	in situ	27	82	-
Glyphosate	Interne HPLC/MS/MS	in situ	38	80	-
AMPA	Interne HPLC/MS/MS	in situ	27	82	-

R : rendement d'extraction, I : incertitudes, D : phase dissoute, T : phase totale, P : phase particulaire, in situ : valeur déterminée pour chaque échantillon sans essai inter-laboratoire, « - »pas d'essai inter-laboratoire*

Nous considérons comme acceptables les rendements dès lors qu'ils sont compris entre 75 et 125 %. Les incertitudes sur l'analyse des métaux découlent également d'essais inter-laboratoire. Ils sont récapitulés dans le Tableau 21.

Tableau 21. Incertitudes et limites de quantification des métaux et des paramètres globaux (screening)

Paramètres	Méthode	LQ (µg/L)	Incertitude (%)
Cadmium	NF EN ISO 11885	2	10
Plomb	NF EN ISO 11885	10	13
Nickel	NF EN ISO 11885	20	10
Platine	NF EN ISO 11885	0,02	-
Chrome	NF EN ISO 11885	10	8
Cuivre	NF EN ISO 11885	0,02	8
Zinc	NF EN ISO 11885	0,02	9
Mercure	NF EN 1483	1	20
pH	NF T90-008	-	2
Conductivité	NF EN 27888	-	-
NTK total	NF EN 25663	2	10
Phosphore total	NF EN ISO 11885	0,05	-
MES	NF EN 872	5	13
Demande chimique en oxygène (DCO)	NF T90-101	30	10

I : incertitudes, LQ : limite de quantification

Limites de quantification (LQ). Les limites de quantification ont été évaluées pour tous les analytes et pour chaque échantillon (Tableau 21 et Tableau 22). Pour rappels, la limite de quantification (LQ) est la valeur au-dessous de laquelle il est difficile de quantifier un analyte avec une incertitude acceptable. En général, la LQ pour l'analyse de l'échantillon liquide (D ou T) n'a pas varié d'un échantillon à un autre alors que celle de la phase particulaire dépend fortement de la concentration en MES de l'échantillon en question. Un exemple de trois masses de MES (11 µg/L ; 153 µg/L et 430 µg/L) est illustré dans le (Tableau 22). Ces MES correspondent à la

valeur minimale, moyenne et maximale observée dans les échantillons d'eaux pluviales et pour lesquels une mesure de la phase particulaire a été réalisée.

Tableau 22. Limites de quantification des polluants prioritaires de la DCE sur phases dissoute et particulaire

						MES (mg/L)	
					11	153	430
	Substances prioritaires	Sdp	NQE-MA	NQEp	LQ D/T	LQ P	LQ P	LQ P
			µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
(1)	Alachlore		0,3	0,3	0,05	0,0190	0,0090	0,0011
(2)	Anthracène	X	0,1	0,1	0,01	0,046	0,0021	0,0002
(3)	Atrazine		0,6	0,6	0,02	0,0760	0,0233	0,0044
(4)	Benzène		10	10	1	-	-	-
(5)	PBDE (congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154)	X	0,0005	0,0005	**0,01**	**0,0076**	**0,0028**	**0,0002**
(6)	Cadmium et ses composés	X	0,15	5	2	2	2	2
(7)	C_{10-13}-Chloroalcanes	X	0,4	0,4	10	**38**	**13,28**	**1,1**
(8)	Chlorfenvinphos		0,1	0,1	0,1	0,038	0,018	0,0022
(9)	Chlorpyriphos		0,03	0,03	**0,1**	0,038	0,018	0,0022
(10)	1,2-dichloroéthane		10	10	1	-	-	-
(11)	Dichlorométhane		20	20	-	-	-	-
(12)	Di(2-éthylhexyl)phtalate		1,3	1,3	**5**	**3,8**	1,115	0,35
(13)	Diuron		0,2	0,2	0,02	0,076	0,023	0,0044
(14)	Endosulfan	X	0,005	0,005	**0,10**	0,038	0,018	0,0022
(15)	Fluoroanthène		0,1	0,1	0,01	0,0046	0,0021	0,0002
(16)	Hexachlorobenzène	X	0,01	0,03	**0,10**	0,038	0,018	0,0022
(17)	Hexachlorobutadiène	X	0,1	0,1	0,10			-
(18)	Hexachlorocyclohexane	X	0,02	0,1	0,10	0,038	0,018	0,0022
(19)	Isoproturon		0,3	0,3	0,02	0,076	0,023	0,0044
(20)	Plomb et ses composés		7,2	7,2	10	10	10	10
(21)	Mercure et ses composés	X	0,05	1	1	1	1	1
(22)	Naphtalène		2,4	2,4	0,05	0,012	0,0027	0,0002
(23)	Nickel et ses composés		20	20	20	20	20	20
(24)	Nonylphénols	X		0,3	0,20	0,076	0,0226	0,0044
	4-(para)-nonylphénol	X	0,3		0,10	0,038	0,0180	0,0022
(25)	Octylphénols			0,1	0,10	0,038	0,0180	0,0022
	(para-tert-octylphénol)		0,1		0,10	0,038	0,0180	0,0022
(26)	Pentachlorobenzène	X	0,007	0,007	0,10	0,038	0,0180	0,0022
(27)	Pentachlorophénol		0,4	2	0,10	0,19	0,055	0,011
(28)	HAP	X						
	(Benzo[*a*]pyrène),	X	0,05	0,05	0,002	0,0046	0,0021	0,0002
	(Benzo[*b*]fluoranthène),	X	Σ= 0,03	Σ= 0,03	0,01	0,0046	0,0021	0,0002
	(Benzo[*k*]fluoranthène),	X			0,01	0,0046	0,0021	0,0002
	(Benzo[*g,h,i*]pérylène),	X	Σ= 0,002	Σ= 0,002	0,01	0,0046	0,0021	0,0002
	(Indeno[*1,2,3-cd*]pyrène)	X			0,01	0,0046	0,0021	0,0002
(29)	Simazine		1	1	0,02	0,0760	0,0233	0,0044
(30)	Composés du tributylétain	X		0,0002	0,02	0,0380	0,0163	0,0006
	(Tributylétain-cation)	X	0,0002		0,02	0,0380	0,0163	0,0006
(31)	Trichlorobenzènes		0,4	0,4	**2,5**	-	-	-
	(1,2,4-trichlorobenzène)				2,5	-	-	-
(32)	Trichlorométhane (Chloroforme)		2,5	12	2	-	-	-
(33)	Trifluraline		0,03	0,03	**0,10**	0,038	0,0180	0,0022
(6 bis)	Tétrachlorure de carbone		12	12	0,50	-	-	-
(9 bis)	Pesticides cyclodiènes		Σ= 0,01					
	Aldrine			0,010	**0,03**	0,0114	0,0063	0,0007
	Dieldrine			0,010	**0,03**	0,0380	0,0160	0,0022
	Endrine			0,005	**0,05**	0,0380	0,0176	0,0022
	Isodrine			0,005	**0,03**	0,0114	0,0056	0,0007
(9 ter)	DDT total		0,025	0,025	**0,03**	0,0114	0,0056	0,0007
	Para-para-DDT		0,01	0,010	**0,03**	0,0114	0,0056	0,0007
(29 bis)	Tétrachloroéthylène		10	10	0,50	-	-	-
(29 bis)	Trichloroéthylène		10	10	0,50	-	-	-

NQE-MA : NQE européenne de moyenne annuelle fixée par la directive 2008/105/C ; NQEp : NQE provisoires fixées par la circulaire du 7 Mai 2007 ; LQ D/T : limite de quantification des phases dissoute et totale ; LQ P : limite de quantification de la phase particulaire transformée de µg/g en µg/L en tenant compte des MES (de 11 ; 153 ; 430 mg/L), Sdp : substances dangereuses prioritaires

Ainsi, les LQ sont très faibles pour un échantillon lorsque sa concentration en MES est élevée. De ce fait, les LQ sont propres pour chaque échantillon et sont estimées lors de chaque analyse.

Les LQ dans les phases dissoute et particulaire (MES = 430 mg/L) des autres substances qui n'appartiennent pas à la liste de la DCE sont récapitulées dans le Tableau 23.

Tableau 23. LQ dans les phases dissoute et particulaire des substances n'appartenant pas à la DCE

Analyte	LQ P (µg/L)	LQ D (µg/L)	Analyte	LQ P (µg/L)	LQ D (µg/L)
DBT	0,0380	0,02	**PCB 153**	0,0120	0,03
MBT	0,0380	0,02	**PCB 180**	0,0120	0,03
Acénaphtylène	0,0046	0,02	**PCB 194**	0,0120	0,03
Fluorène	0,0046	0,01	**4-chloro-3-méthylphénol**	0,0380	0,10
Phénanthrène	0,0046	0,01	**4-ter-butyl phénol**	0,0380	0,10
Pyrène	0,0046	0,01	**Octabromodiphényléther**	0,0076	0,01
Benzo[*a*]anthracène	0,0046	0,01	**Décabromodiphényléther**	0,0076	0,01
Chrysène	0,0046	0,01	**β-endosulfan**	0,0380	0,10
Dibenzo[*a,h*]anthracène	0,0046	0,01	**Lindane**	0,0380	0,10
Acénaphtène	0,0046	0,01	**Déséthylatrazine (DEA)**	0,0760	0,02
PCB 28	0,0120	0,03	**Déséthylsimazine**	0,0760	0,02
PCB 52	0,0120	0,03	**Métaldéhyde**	0,0760	0,04
PCB 101	0,0120	0,03	**Aminotriazole**	0,0380	0,05
PCB 118	0,0120	0,03	**Glyphosate**	0,0570	0,05
PCB 138	0,0120	0,03	**AMPA**	0,0570	0,05

Les LQ des COV (échantillon brut), autres que ceux classés comme polluants prioritaires et analysés uniquement sur la phase totale, sont présentées dans le Tableau 24.

Tableau 24. LQ des COV non polluants prioritaires

Eléments	1,2,3-trichlorobenzène	1,3,5-trichlorobenzène	Ethylbenzène	Isopropylbenzène
LQ (µg/L)	2,5	2,5	1	2,5
Eléments	**Toluène**	**Xylènes**	**Chlorure de méthylène**	
LQ (µg/L)	2,5	1	2,5	

Limites de détection (LD). La limite de détection est la plus petite quantité d'analyte observable dans un échantillon donné. Les limites de détection pour les substances organiques sont résumées dans le Tableau 25. Il s'agit de valeurs données à titre indicatif (valeurs minimale et maximale dépendent des substances) obtenues pour les échantillons analysés dans cette thèse. Les LD des métaux sont égaux aux LQ mentionnées dans le Tableau 21.

Tableau 25. LD pour les substances organiques

Famille chimique	LD dissous µg/L	LD particulaire µg/g
HAP	0,005-0,01	0,005-0,02
PCB	0,02	0,005-0,10
Chlorobenzènes	0,05	0,05-0,10
Chlorophénols	0,05-0,10	0,05-0,30
Alkyphénols	0,05-0,10	0,05-0,20
Pesticides	0,01-0,05	0,02-0,13
Phtalates	2	2,5-13
Organoétains	0,025	0,06-0,15
PBDE	0,03	0,007
Chloroalcanes	3,3	33

IV.3 Analyse complémentaires au Leesu

En plus du screening, nous avons analysé certains échantillons au Leesu pour quelques familles de substances comme les métaux, les HAP et les PCB. Le but était de comparer les protocoles analytiques lorsque cela était possible. Ces analyses étaient donc réalisées :

- En parallèle du screening quand il restait un volume d'eau suffisant pour analyser les métaux ;
- Seulement au Leesu pour les HAP et les PCB sur deux échantillons et pour les métaux et les paramètres globaux sur trois échantillons.

Les protocoles analytiques pour ces familles existaient déjà au Leesu. Ils avaient été développés dans le cadre de travaux antérieurs :

- HAP et PCB sur la phase particulaire, type sédiments et sols (Jung 2009) ;
- HAP et PCB sur la phase dissoute et les MES (Bressy à paraître) ;

Les HAP et les PCB sont co-extraits et analysés avec la même configuration en CG/SM (même colonnes et mêmes conditions chromatographiques). Les méthodes d'analyses sont présentées succinctement (Figure 43).

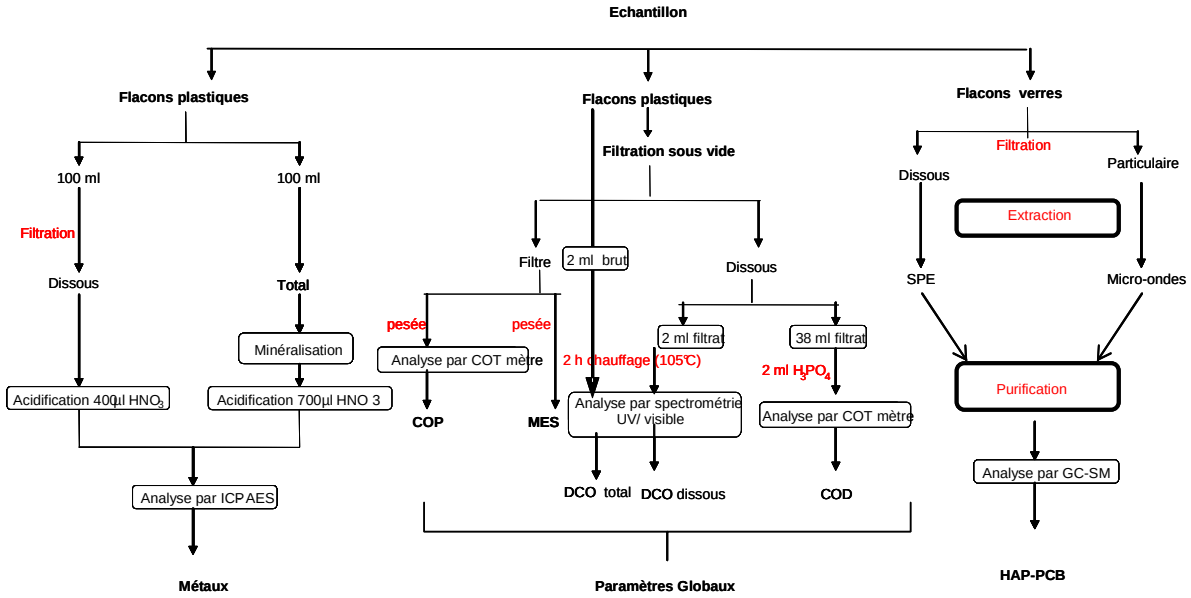


Figure 43. Récapitulatif des analyses effectuées au Leesu

IV.3.1 Protocole d'analyse des paramètres globaux

Les méthodes normalisées citées pour les paramètres globaux du screening sont appliquées au Leesu. Mais le carbone organique dissous et particulaire, ainsi que la demande chimique en oxygène dissous, ont été réalisés en plus. Mais aucune analyse de NTK ni de phosphore ne sont faites au Leesu.

IV.3.2 Protocole d'analyse des métaux

L'analyse des métaux au Leesu est faite par ICP-AES sur les phases dissoute et totale. Cette analyse s'effectue, classiquement, en 3 étapes : filtration, minéralisation puis quantification par ICP-AES. Le traitement des échantillons est effectué en salle blanche (classe 1000) pour éviter toute contamination.

Après collecte, une partie des échantillons (50 ml) est filtrée afin de quantifier les métaux dans la fraction dissoute. La filtration se fait à l'aide d'un filtre-seringue de 0,45 µm en nitrate de cellulose. La fraction dissoute (50 ml) et l'échantillon brut (100 ml) sont acidifiés à pH=1 par de l'acide nitrique ultrapure (65 %) respectivement avec des volumes de 400 µl et 700 µl et les flacons sont ensuite conservés en chambre froide à 5°C jusqu'à analyse.

Avant analyse, l'échantillon brut est minéralisé. La minéralisation consiste à chauffer sous hotte dans un appareil (DigiPREP) à 95°C pendant 150 min des tubes contenant 50 ml de l'échantillon total avec de l'acide chlorhydrique (620 µl) et de l'acide nitrique (1150 µl). Les tubes sont couverts par un verre de montre afin de réduire les pertes. Les tubes sont ensuite amenés à température ambiante et enfin conservés fermés en chambre froide à 5°C jusqu' analyse.

Les échantillons sont analysés par ICP-AES (Vista MPX, Varian). 26 éléments sont accessibles: Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, V et Zn. La méthode a été validée sur des matrices certifiées (sédiments d'origine domestiques *BCR-144 R* et d'origine industrielle *BCR-146R*, VWR).

Sur les 26 éléments suivis, 14 ont pu être quantifiés dans nos échantillons. Pour la quantification du Fe, Al, Mg et Sr, les échantillons ont du être dilués 10 fois. Les limites de détections des 14 éléments quantifiés sont rapportées dans le Tableau 26. Les limites de quantification ont été prises comme étant 3 fois la limite de détection.

Tableau 26. Limites de détection des éléments métalliques quantifiés au Leesu

Eléments	**Al**	**Ba**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**
LD (en µg/L)	1,6	0,2	0,15	?	0,4	0,5	0,3
Eléments	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Sr**	**Zn**
LD (en µg/L)	0,1	0,02	0,05	0,5	2	0,05	0,2

IV.3.3 Protocole d'analyse des substances organiques

Afin de minimiser les pertes par évaporation ou dégradation des polluants organiques, il est indispensable de commencer le traitement des échantillons dans les 24 heures suivant le prélèvement. Les échantillons collectés subissent le même pré-traitement que ceux destinés au screening. Les deux phases obtenues sont ensuite extraites selon deux protocoles différents, alors que les étapes de purification et d'analyse sont identiques.

La séparation des phases dissoute et particulaire est réalisée selon le protocole décrit précédemment pour les échantillons destinés au screening. Toutefois, une différence majeure existe : l'ajout d'étalons internes. En ce qui concerne la phase dissoute, l'ajout a lieu juste après

filtration. 4 litres sont nécessaires pour l'analyse des HAP et des PCB dans les retombées atmosphériques, alors que 2 litres suffisent pour les eaux pluviales. La phase dissoute est ensuite conservée une nuit en chambre froide (5 °C) avant extraction, pour permettre à l'échantillon de « s'équilibrer ». Pour la phase particulaire, les étalons internes sont ajoutés en même temps que les solvants, juste avant de démarrer l'extraction.

Le mélange d'étalons internes, ajoutés aux phases dissoute et particulaire, contient comme suit :

- Pour les HAP : 25 µL/échantillon d'un mélange à 10 mg/L dans de l'acétone de naphtalène D8, phénanthrène D10, acénaphtène D10, pérylène D12, chrysène D12 (Internal Standard, mix 26, Dc Erhenstorfer, CIL CLUZEAU, France) ;
- Pour les PCB : 50 µL/échantillon d'une solution à 2 mg/L dans de l'acétone de PCB36, PCB112 et PCB209 (Ultrascientific, LGC Promochem, France).

L'extraction sur phase solide (SPE – Solid Phase Extraction) est utilisée pour pré-concentrer la phase dissoute, ainsi que pour éliminer une partie des impuretés. Pour cela, des cartouches Chromabond C18ec (Magerey-Nagel, France), contenant 2 g de silice greffée avec des chaînes carbonées C18, sont utilisées. Le conditionnement des cartouches est réalisé par du méthanol (2 volumes), puis passage de l'eau Milli-RO (1 volume). L'échantillon est ensuite élué à environ 10 ml/mn sous vide, ce qui nécessite à peu près 3 à 4 heures par échantillon. Puis 800 µL de méthanol sont élués, le vide cassé. Finalement, tous les polluants sont élués par 12 ml (4 x 3 ml) d'une solution de DCM/éthylacétate (Suprasolv, Merk, VWR, France) (80/20, v/v). Ce protocole demeure inchangé pour l'extraction de la phase dissoute des deux familles : les HAP et les PCB.

L'extraction sous micro-ondes à pression atmosphérique par Soxwave (Prolabo, France) a été utilisée pour la phase particulaire. La masse nécessaire est de 250 à 500 mg. Les filtres (GF/D et GF/F) d'un même échantillon sont rassemblés et découpés en petits morceaux, qui sont placés dans un matras ; les étalons internes ajoutés. Le mélange d'extraction se compose de 35 ml de DCM (Suprasolv, Merk, VWR, France) et 5 ml de méthanol. Les filtres doivent être impérativement recouverts de solvants (si besoin, les volumes de solvants sont augmentés). L'extrait obtenu est ensuite filtré, séché sur $CaCl_2$. Les matras sont rincés trois fois au DCM et ce volume mélangé à l'extrait filtré. Cette solution est évaporée via un évaporateur rotatif (Büchi, Suisse) à température ambiante jusqu'à obtenir un volume final d'environ 1 ml. Après rinçage au DCM (3 fois), l'extrait est transféré dans un flacon ambré de 15 ml.

Les extraits sont évaporés à sec sous flux d'azote (qualité 6.0, Linde Gas, France) pour éliminer le dichlorométhane, et repris par 300 µL d'heptane (Picograde, LGC Promochem, France). Avant leur passage sur colonne de silice (2 g de silice (70-230 mesh, 60Å, Sigma Aldrich, France)), il est nécessaire de conditionner cette dernière avec de l'heptane (4 ml). Les 300 µL d'extrait sont déposés en tête de colonne, additionnés de 300 µL d'heptane utilisés pour le rinçage du flacon.

Chaque famille de polluant est éluée par un mélange spécifique de solvants : les PCB sont élués en premier par 15 ml d'un mélange heptane/DCM (98/2, v/v), puis les HAP par 10 ml d'un mélange heptane/DCM à (80/20, v/v). Les deux premiers millilitres de la fraction PCB à traverser la colonne ne sont pas récupérés, car il a été montré qu'ils ne contiennent pas de polluants (Jung 2009).

L'analyse est effectuée par CG/SM sur un Focus DSQ (Thermo Fisher Scientific France) et équipé d'une colonne capillaire (RXI 5 Sil MS, 60 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne, 0,25 µm d'épaisseur de film) avec comme gaz vecteur, de l'hélium circulant à 1,2 ml/min. Le détecteur SM est un quadripôle.

Les extraits contenant les HAP sont amenés à sec sous flux d'azote (qualité 6.0, Linde Gas, France), repris dans 50 µL d'heptane, homogénéisés au vortex, transférés dans un restricteur lui-même placé dans vial de 1 ml. Les échantillons de PCB sont concentrés jusqu'à environ 200 µL, puis une pointe de spatule de cuivre activé est ajoutée à la solution qui est agitée au vortex et transférée dans un vial (sans le cuivre). Le flacon (où le Cu a été ajouté) est rincé trois fois avec 200 µL d'heptane, le tout est évaporé à sec, puis repris dans 50 µL d'heptane et placé dans un restricteur. Le traitement au cuivre activé permet de réduire les composés soufrés présents qui causent des interférences au moment de l'analyse : ils produisent un ion 256 que l'on retrouve également suite à l'ionisation des PCB légers. Le cuivre activé est préparé par agitation de 15 g de Cu en poudre avec 2 x 10 ml d'HCl 1 M. Le cuivre est ensuite rincé à l'eau jusqu'à la neutralité, puis successivement avec 2 x 10 ml d'acétone et 2 x 10 ml d'heptane. Il est conservé dans de l'heptane au réfrigérateur.

La gamme d'étalonnage est préparée à partir de deux solutions commerciales contenant 16 HAP (SV#mix5, Restek, France) et 15 PCB (15 PCB Congener Standard solution, LGC Promochem, France). Les étalons internes sont ajoutés à chaque point de gamme. Afin de mettre en évidence une éventuelle dérive dans l'analyse, un contrôle bas et un contrôle haut sont réalisés toutes les dix injections avec les solutions la moins et la plus concentrées de la gamme.

IV.3.4 Incertitudes et limites de quantification des analyses au Leesu

Les incertitudes et les rendements analytiques pour HAP et PCB sont décrits largement dans (Muresan 2009; Bressy à paraître). Deux échantillons d'EP et deux échantillons de retombées atmosphériques ont été analysés pour déterminer les concentrations en HAP et PCB sur les phases dissoute et particulaire. Les limites de quantification sont récapitulées dans le Tableau 27.

Tableau 27. Limites de détection et limites de quantification des HAP et PCB au Leesu

	Composés	Phase dissoute		Phase particulaire	
		LD (ng/L)	LQ (ng/L)	LD (ng/L)	LQ (ng/L)
EP	HAP	0,06-0,063	0,180-0,189	0,0001-0,0002	0,004-0,007
	PCB	0,06-0,063	0,180-0,189	0,0003-0,0006	0,001-0,002

	Composés	Phase dissoute		Phase particulaire	
		LD (ng/L)	LQ (ng/L)	LD (ng/L)	LQ (ng/L)
RT	HAP	0,031-0,038	0,095-0,115	0,0001-0,0002	0,004-0,007
	PCB	0,031-0,038	0,095-0,115	0,0003-0,0006	0,001-0,002
		-	-	-	-

EP : eaux pluviales, RT : retombées atmosphériques

V. Comparaison entre les limites de quantification (LQ) du screening et les normes de qualité environnementale provisoire (NQEp)

La circulaire 2007/23 en mai 2007 fixe des « Normes de Qualité Environnementale provisoires (NQEp) » (cf. Chapitre 1) pour les substances prioritaires de l'annexe X de la DCE 2000/60, les 8 substances et familles de substances de la liste I de la directive 76/464 et pour les substances de la liste II. *Pour une substance donnée, une masse d'eau de surface est présumée conforme si, pour tout point de surveillance représentatif de cette masse d'eau, la moyenne arithmétique des concentrations dans l'eau de cette substance, mesurées à différentes périodes de l'année, est inférieure à la « norme de qualité environnementale provisoire (NQEp).* La circulaire 2007/23 en mai 2007 exige, d'autre part, que les méthodes analytiques utilisées pour déterminer les concentrations des substances doivent présenter des caractéristiques de performances suffisantes : la limite de quantification doit être au plus inférieure ou égale à la norme de qualité. L'objectif de ce paragraphe est donc de comparer les limites de quantification imposées par les protocoles analytiques du screening aux NQEp (des eaux de surfaces intérieures) pour chaque substance (cf. Chapitre 1). Seules les NQEp des eaux de surfaces intérieures sont considérées ici puisque les effluents urbains (eaux pluviales notamment) peuvent être rejetés directement sans traitement dans les rivières.

V.1 Méthodologie

Les 88 substances recherchées dans le cadre du screening sont analysées sur l'échantillon brut (ou phase totale) et les phases dissoute et particulaire. Lorsque les analyses sont effectuées sur la phase totale de l'échantillon, la limite de quantification de chaque substance peut être comparée à sa NQEp puisque cette dernière est définie pour la concentration totale pour les substances organiques. Bien que les NQEp ne soient pas fixées pour des concentrations évaluées sur les phases dissoute et particulaire (à l'exception des NQEp des métaux dissous), dans les paragraphes qui suivent nous comparerons chacune des $LQ_{dissoute}$ et des $LQ_{particulaire}$ de chaque substance à sa NQEp fixée pour la phase totale. Cette comparaison conduit aux situations suivantes :

- L'exigence analytique de la circulaire est respectée lorsque, à la fois, $LQ_{dissoute}$ et $LQ_{particulaire}$ sont inférieures à la NQEp ;
- L'exigence analytique de la circulaire n'est pas respectée lorsque, à la fois, $LQ_{dissoute}$ et $LQ_{particulaire}$ sont supérieures à la NQEp ;

- L'exigence analytique de la circulaire est « partiellement » respectée lorsqu'une substance possède une des deux LQ supérieure à la NQEp.

Dans ce dernier cas, il sera nécessaire de regarder plus attentivement les résultats afin de statuer sur le respect ou non de l'exigence analytique de la circulaire du 7 mai 2007.

Dans le cas où une substance ne disposerait pas de norme de qualité spécifique alors que sa famille en possèderait, au lieu de sommer les concentrations et les comparer à la NQEp de la famille, nous attribuons à chaque substance la norme fixée pour sa famille. En appliquant cette hypothèse nous maximisons ainsi l'exigence analytique de la circulaire. Par exemple, la NQEp (0,001 µg/L) est fixée pour les PCB ayant un numéro CAS (1336-36-3). Il s'agit d'une famille regroupant 8 congénères (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180). Dans notre hypothèse, au lieu de considérer que la somme de ces 8 congénères doit être inférieure à 0,001 µg/L nous exigeons que chaque substance constituant ce groupe présente une concentration inférieure à 0,001 µg/L. Il en est de même pour les trichlorobenzènes.

Parmi les 88 substances recherchées, 73 substances possèdent des NQEp mentionnées dans la circulaire du 7 mai 2007. Si les échantillons n'étaient analysés que sur la phase totale (c'est-à-dire l'échantillon brut), l'étude des limites de quantification fournies par le laboratoire accrédité montrerait que 41 substances possèderaient des LQ ≤ NQEp et 32 auraient des LQ > NQEp. Les $LQ_{dissoute}$ de ces éléments sont comparées à leurs NQEp dissoutes. Les protocoles analytiques respectent totalement les normes puisque les LQ sont toutes inférieures aux NQEp.

Il reste 15 substances pour lesquelles aucune NQEp n'est fixée à l'heure actuelle. Sont concernés Pt, PCB194, 4-(para)-nonylphénol, para-tert-octylphénol, 4-ter-butylphénol, OctaBDE, DecaBDE, β-endosulfan, lindane, DEA, déséthylsimazine, métaldéhyde, aminotriazole, glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA. La Figure 44 récapitule la comparaison des $LQ_{totales}$ des substances par rapport à leurs NQEp.

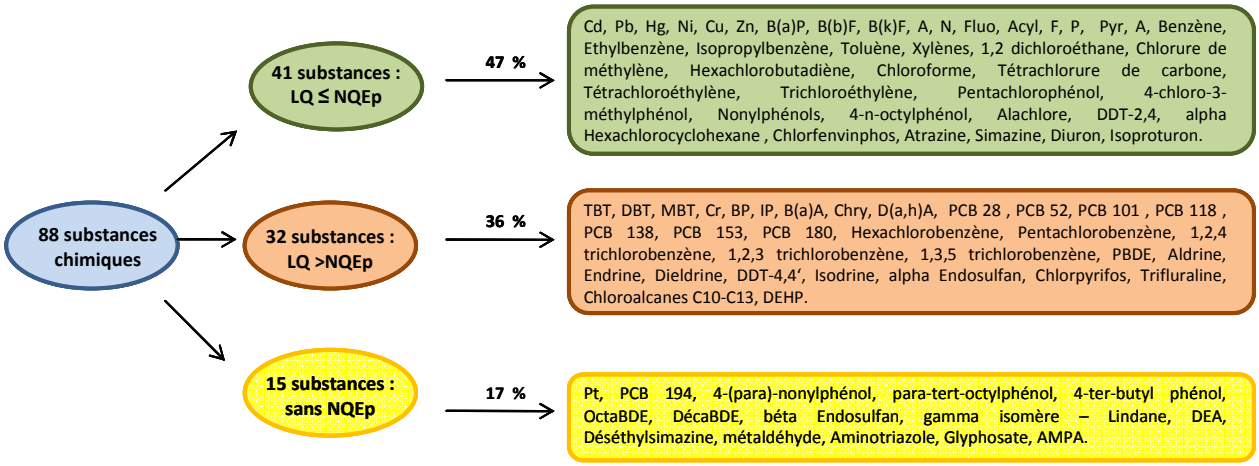


Figure 44. Schéma récapitulatif de comparaison des LQ pour la phase totale aux NQEp

V.2 Cas des COV

15 COV (benzène, éthylbenzène, isopropylbenzène, toluène, xylènes, 1,2-dichloroéthane, chlorure de méthylène, hexachlorobutadiène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, 1,2,4-trichlorobenzène, 1,2,3-trichlorobenzène, 1,3,5-trichlorobenzène) possèdent des NQEp fixées par la circulaire du 7 mai 2007. En raison de leur forte volatilité, elles sont analysées uniquement sur la phase totale de l'échantillon. En comparant pour les COV, les NQEp à leurs LQ, nous remarquons que deux groupes se distinguent (Figure 45) : le premier regroupe 12 substances pour lesquelles LQ < NQEp, le second groupe renferme 3 substances, correspondant au mélange constituant le trichlorobenzène, pour lesquelles LQ > NQEp.

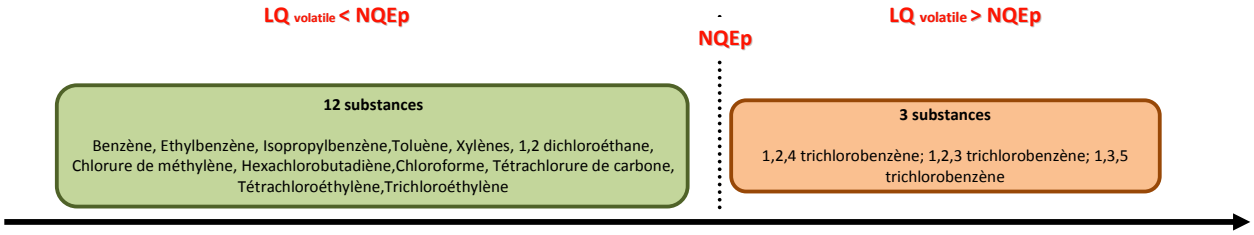


Figure 45. Comparaison des LQ des COV à leur NQEp

V.3 Cas de la phase dissoute (D)

Parmi les 88 substances recherchées durant le screening, 58 substances ayant des NQEp sont analysées sur la phase dissoute et possèdent des NQEp pour l'analyse de l'échantillon brut ou phase totale. Comme cela a déjà été évoqué, les $LQ_{dissoute}$ sont comparées aux NQEp. Deux groupes se distinguent, le premier renferme 29 substances, pour lesquelles les $LQ_{dissoute}$ sont toujours inférieures aux NQEp. Il regroupe : les HAP légers, les alkylphénols, les métaux, certains pesticides. Le deuxième groupe inclut également 29 substances pour lesquelles les $LQ_{dissoute}$ sont supérieures aux NQEp. Il comprend les PCB, les organoétains, certains pesticides, les PBDE, les chloro-alcanes et les phtalates (Figure 46).

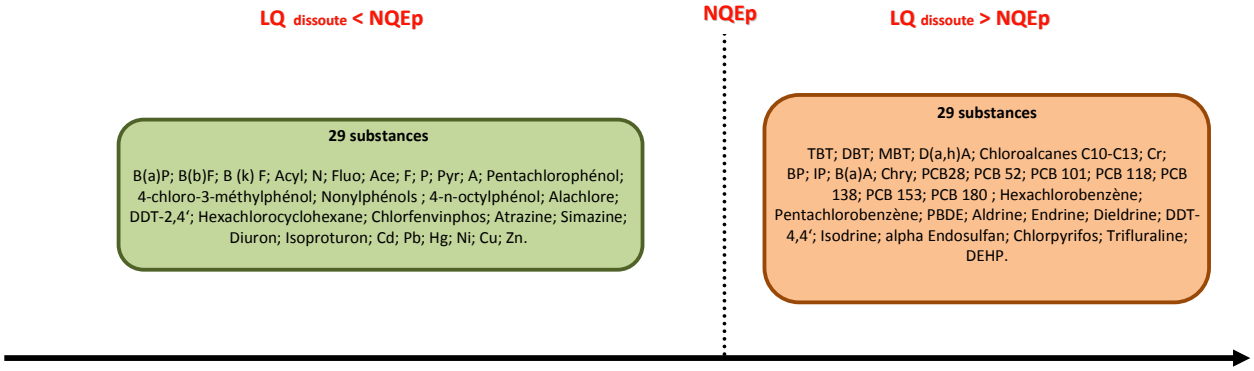


Figure 46. Comparaison entre les LQ de la phase dissoute et les NQEp

V.4 Cas de la phase particulaire (P)

58 substances organiques, possédant des NQEp, sont analysées sur la phase particulaire. Les teneurs et leurs limites de quantification sont exprimées en µg/g.ms. Afin de transformer cette concentration en µg/L, il faut tenir compte de la concentration en MES. En effet, cette concentration influence la limite de quantification, elle est inversement proportionnelle : plus l'échantillon est chargé en MES, plus les $LQ_{particulaire}$ sont faibles (Tableau 22). Pour cette raison, 3 cas de figures sont à considérer (Figure 47) par comparaison aux NQEp des cours intérieures : (i) échantillons fortement chargés en MES, (ii) échantillons moyennement chargés en MES, (iii) échantillons faiblement chargés en MES.

Echantillons fortement chargés en MES. Pour illustrer ce groupe nous avons considéré un échantillon d'eaux pluviales possédant la concentration la plus élevée en MES (430 mg/L). C'est le cas le plus favorable car 90 % des substances (soit 52 substances parmi 58) respectent les NQEp. Les 10 % restant constitue un groupe de 6 substances comprenant les organoétains (TBT, DBT et MBT), les chloro-alcanes et le chrome.

Echantillons moyennement chargés en MES. Pour illustrer ce groupe nous avons considéré un échantillon d'eaux pluviales possédant une concentration moyenne en MES (153 mg/L). 15 substances s'ajoutent alors au groupe de substances ayant des LQ supérieures aux NQEp, à savoir 2 HAP lourds (IP et BP), les PCB, les PBDE, le pentachlorobenzène et certains pesticides. Ce qui restreint alors le nombre de substances ayant des LQ respectant les normes à 67% (soit 37 substances parmi 58).

Echantillons faiblement chargés en MES. Pour illustrer ce groupe nous avons considéré un échantillon d'eaux pluviales possédant la concentration minimale en MES (11 mg/L). 5 nouvelles substances seront ajoutées au groupe qui ne respectent pas les NQEp : l'hexachlorobenzène, certains pesticides (DTT -4,4', aldrine, chloropyrifos, trifluraline) et le DEHP.

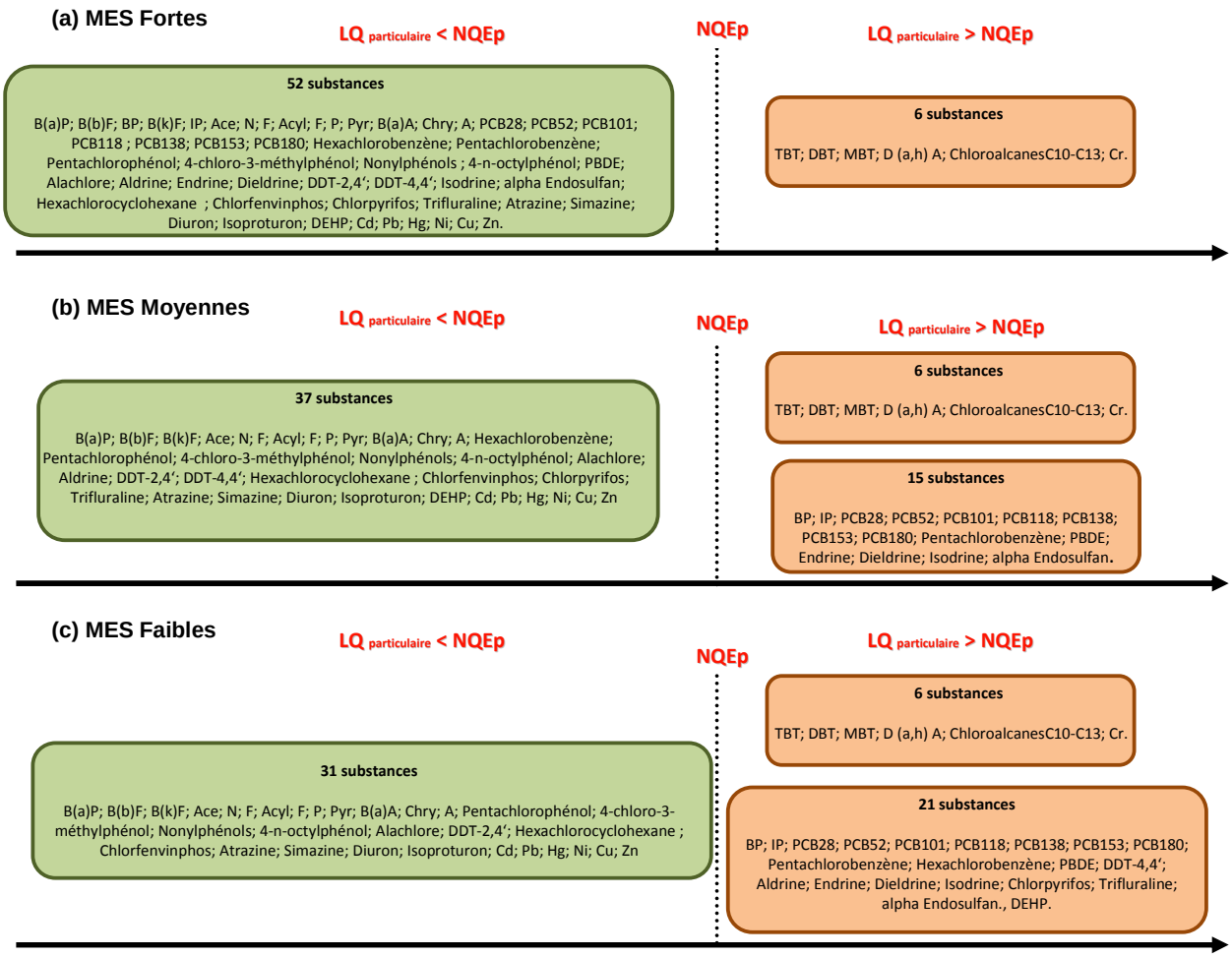


Figure 47. Comparaison entre les LQ de la phase particulaire et les NQEp

V.5 Conclusion

Les méthodes d'analyses respectent les exigences analytiques de la circulaire du 7 mai 2007normes lorsqu'elles fournissent des LQ inférieures ou égales aux NQEp. Parmi les 88 substances recherchées dans le cadre du screening, 15 substances ne possèdent pas de NQEp.

Ce qui restreint le nombre des substances, dont les LQ peuvent être comparées aux NQEp, à 73. Ainsi :

- Parmi les COV, seuls les trichlorobenzènes (COV) possèdent des LQ > NQEp (Figure 48).

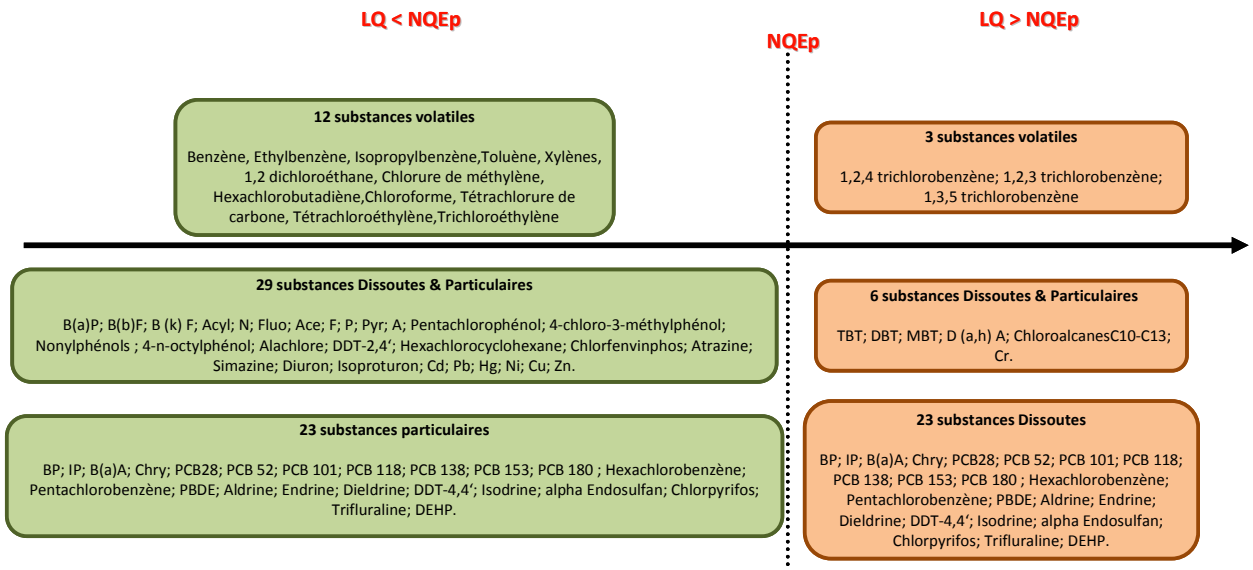


Figure 48. Synoptique de la comparaison entre NQEp et LQ

- Pour les substances analysées à la fois sur les phases dissoute et particulaire, nous distinguons :
    - LQ des substances ne dépendant pas de la concentration en MES de l'échantillon : c'est le cas de 23 substances ayant toujours LQ < NQEp, alors que 6 substances exhibent LQ > NQEp, quelque soit la phase analysée.
    - LQ des substances dépendant de la concentration en MES de l'échantillon : c'est notamment le cas de 23 substances pour lesquelles $LQ_{particulaire}$ < NQEp lorsque l'échantillon est riche en MES, alors que certaines substances rejoindront le groupe ne respectant pas la norme lorsque la concentration en MES diminue. Ces mêmes substances présentent également des $LQ_{dissoute}$ > NQEp.

Enfin, lorsque la qualité d'un effluent (eaux pluviales par exemple) est évaluée selon les méthodes d'analyse du screening, la non détection d'une molécule :

- ne permet pas de conclure sur la qualité lorsque les LQ sont au dessus des normes de qualités environnementales ;
- permet de confirmer la bonne qualité mais non pas l'absence lorsque les LQ sont au-dessous des normes de qualités environnementales.

VI. Description des campagnes de mesure

Durant ce travail, une quarantaine échantillons ont été analysés : eaux pluviales (n=20), retombées atmosphériques (n=5), eaux usées du réseau séparatif (n=4), eaux usées du réseau unitaire de temps sec (n=4), dépôts du réseau unitaire (n=2). A ces échantillons s'ajoutent l'eau de source comme échantillon témoin exempt de polluants et le « blanc préleveur ». Les procédures qui ont été mises en œuvre pour ces échantillons sont les suivantes :

- analyse par *screening* (n=30) ;
- analyse au Leesu de quelques familles (métaux, HAP et PCB) ;
- analyse simultanée des métaux par *screening* et au Leesu (n=3) ;
- analyse par *screening* à la fois sur les 2 phases (D et P) et l'échantillon brut (n=5).

VI.1 Campagnes de temps de pluie

VI.1.1 Description des événements pluvieux étudiés

Les campagnes d'échantillonnage des eaux pluviales ont été réalisées entre le 29 octobre 2007 et le 7 avril 2009. Mais, le premier échantillon « exploitable » a été collecté le 1 février 2008, en raison de pannes de préleveurs et des divers aléas techniques du terrain. Les périodes d'étude diffèrent d'un site à un autre du fait de la mise en place progressive des équipements de mesure (Figure 49). En général, les 20 campagnes exploitables couvrent tous les mois de l'année, à l'exception de juillet et de décembre, et toutes les saisons : 5 en hiver (Noisy-le-Grand et ZAC Paris Rive Gauche), 7 au printemps (Noisy-le-Grand, ZAC Paris Rive Gauche et Sucy-en-Brie), 3 en été (Sucy-en-Brie) et 5 en automne (ZAC Paris Rive Gauche et Sucy-en-Brie).

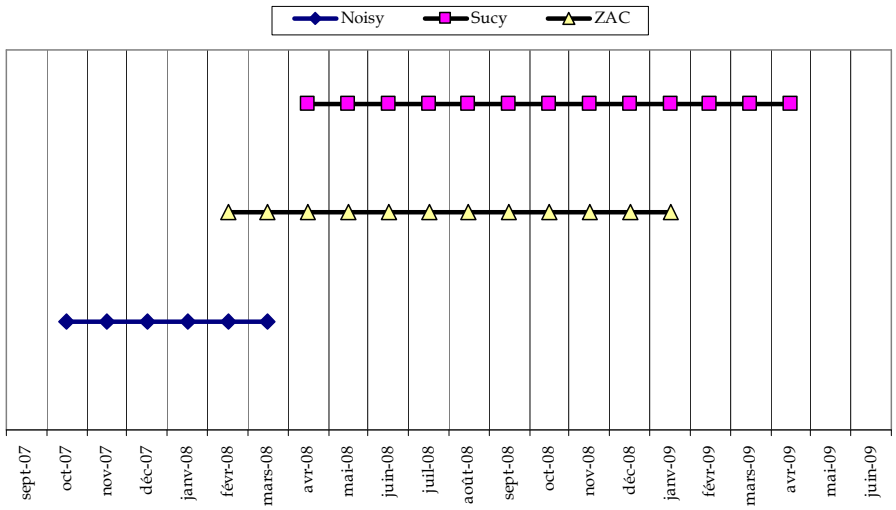


Figure 49. Périodes d'échantillonnage des eaux pluviales

Un événement pluvieux est défini comme une précipitation d'une hauteur totale supérieure à 1 mm, et séparée de l'événement précédent par une durée de temps sec d'au moins 30 minutes (Gromaire-Mertz 1998). Les caractéristiques pluviométriques de l'événement pluvieux sont récapitulées dans le Tableau 28 pour chacun des sites et sont définies comme suit :

- H = hauteur totale de précipitation (en mm) ;
- D = durée totale de l'épisode pluvieux (en h) ;
- Imoy = H/D (mm/h) ;
- Imax = intensité maximale sur la durée de remplissage d'un auget ;
- DTS = Durée de temps sec précédant l'événement.

Dans quelques cas, les échantillons collectés lors de pluies successives n'ont pu être séparés. Un événement pluvieux équivalent est ainsi défini (Gromaire-Mertz 1998), correspondant à la somme des événements successifs, et dont les caractéristiques ont été calculées comme suit :

- Hauteur d'eau (H tot)= somme des hauteurs d'eau des deux pluies
- Durée = somme des durées des deux pluies
- Imoy = Σ (hauteur d'eau)/ Σ (durée)
- Imax = max (Imax1 ; Imax2)
- Temps sec (DTS) = durée de temps sec précédant la première pluie.

Deux événements équivalents ont ainsi été définis et qui correspondent aux deux premières campagnes de Sucy-en-Brie (26/05/2008 et 28/05/2008).

Les événements pluvieux étudiés présentent des caractéristiques pluviométriques et des durées de temps sec variées, avec cependant une majorité d'événements faibles (Tableau 28). L'intensité médiane tous sites confondus est de 2,69 mm/h avec une valeur maximale de 14,58 mm/h. Cette intensité est observée sur l'échantillon collecté à Sucy-en-Brie le 07/08/2008. Cette campagne possède l'intensité maximale de 88,88 mm/h et la durée de pluie la plus élevée parmi toutes les campagnes. D'autre part, la plus longue durée de temps sec correspond à la campagne du 7/4/2009 effectuée à Sucy-en-Brie (8,68 jours).

Tableau 28. Caractéristiques des événements pluvieux par site

	Date de l'événement pluvieux	H (mm)	I moy (mm/h)	I max (mm/h)	Durée (hh:min)	DTS (j)
Noisy-le-Grand	01/02/2008	30.40	3.20	9.60	9:11	0.23
	09/03/2008	4.40	2.80	9.60	3:05	5.48
	10/03/2008	4.00	0.90	8.00	3:36	0.80
	16/03/2008	2.00	0.80	8.00	2:10	0.38
	14/04/2008	8.60	1.10	4.80	7:18	6.01
	21/04/2008	5.40	1.30	7.20	4:02	0.81
	minimum	**2.00**	**0.80**	**4.80**	**2:10**	**0.23**
	médiane	**4.90**	**1.20**	**8.00**	**3:49**	**0.81**
	maximum	**30.40**	**3.20**	**9.60**	**9:11**	**6.01**

	Date de l'événement pluvieux	H (mm)	I moy (mm/h)	I max (mm/h)	Durée (hh:min)	DTS (j)
Sucy-en-Brie	26/05/2008	4.02	2.68	9.60	1:30	0.49
	28/05/2008	21.80	5.81	12.00	2:00	0.06
	04/06/2008	4.22	2.70	4.80	1:35	0.06
	04/08/2008	6.25	2.58	4.80	2:25	0.30
	07/08/2008	35.23	14.58	88.80	2 :42	2.97
	02/09/2008	3.20	2.40	2.40	0:45	0.07
	21/10/2008	8.80	2.40	2.40	3:40	1.03
	27/10/2008	23.85	2.86	4.80	8:20	0.33
	05/11/2008	9.08	2.66	7.20	3:25	1.97
	07/04/2009	7.78	4.25	14.40	1:50	8.68
	minimum	**3.20**	**2.40**	**2.40**	**0:45**	**0.06**
	médiane	**8.29**	**2.69**	**6.00**	**2:00**	**0.33**
	maximum	**35.23**	**14.58**	**88.80**	**8:20**	**8.68**
ZAC Paris Rive Gauche	27/05/2008	4.00	5.00	48.00	0:48	0.03
	05/11/2008	4.80	2.41	6.00	2:19	1.89
	23/11/2008	4.00	3.48	12.00	1:09	0.06
	18/01/2009	9.60	3.62	12.00	2:39	0.66
	minimum	**4.00**	**2.41**	**6.00**	**0:48**	**0.03**
	médiane	**4.40**	**3.55**	**12.00**	**1:44**	**0.36**
	maximum	**9.60**	**5.00**	**48.00**	**2:39**	**1.89**
Récap. EP	**minimum**	**2.00**	**0.80**	**2.40**	**0.03**	**0.03**
	médiane	**5.83**	**2.69**	**8.00**	**2:25**	**0.49**
	maximum	**35.23**	**14.58**	**88.80**	**0.38**	**8.68**

Le nombre d'événements pluvieux, finalement retenus, pour déterminer les concentrations et évaluer les répartitions entre phases dissoute et particulaire est d'une vingtaine pour les eaux pluviales sur les sites : ZAC Paris Rive Gauche, Noisy-le-Grand et Sucy-en-Brie (Tableau 29).

Tableau 29. Récapitulatif des analyses pour les eaux pluviales

date de la pluie		PG	Hg	COV	Métaux		Phtalates			HAP-PCB-pesticides-phénols			pesticides par HPLC			Organoétains			Chloroalcanes et PBDE		
		T	T	T	D	P	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T
	ZAC – Paris Rive Gauche																				
1	27/05/2008	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
2	05/11/2008	1	1	1	(1)	(1)	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
3	23/11/2008	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
4	18/01/2009	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Total	**4**	**4**	**4**	**3**	**3**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**
	Noisy-le-Grand																				
1	01/02/2008	1	1	0	1	1	0	0	0	0	1**	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
2	09/03/2008	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
3	10/03/2008	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
4	16/03/2008	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0
5	14/04/2008	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
6	21/04/2008	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Total	**6**	**6**	**5**	**6**	**6**	**5**	**4**	**1**	**5**	**5****	**1**	**5**	**4**	**1**	**5**	**4**	**1**	**5**	**5**	**1**
	Sucy-en-Brie																				
1	26/05/2008	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0
2	28/05/2008	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0
3	04/06/2008	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
4*	(04/08/2008)	(1)	0	0	(1)	(1)	0	0	0	(1)	(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

date de la pluie		PG	Hg	COV	Métaux		Phtalates			HAP-PCB-pesticides-phénols			pesticides par HPLC			Organoétains			Chloroalcanes et PBDE		
		T	T	T	D	P	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T
5*	(07/08/2008)	(1)	0	0	(1)	(1)	0	0	0	(1)	(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	(02/09/2008)	(1)	0	0	(1)	(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7*	21/10/2008	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
8*	27/10/2008	1	1	1	(1)	(1)	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
9*	05/11/2008	1	1	1	(1)	(1)	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
10	07/04/2009	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Total		**10**	**7**	**7**	**7**	**7**	**6**	**6**	**1**	**8**	**8**	**1**	**6**	**6**	**1**	**6**	**6**	**1**	**7**	**6**	**1**
Total EP		**20**	**17**	**16**	**16**	**16**	**15**	**14**	**3**	**17**	**17**	**3**	**15**	**14**	**3**	**15**	**14**	**3**	**16**	**15**	**3**

**Analyse des eaux pluviales et des retombées atmosphériques en parallèle ;*
(date) : analyse de l'échantillon effectuée au Leesu uniquement
(1) screening et analyse au Leesu en parallèle.
***sans analyser les phénols puisque les flacons récupérés sont en plastique*
D : phase dissoute ; P : phase particulaire et T : échantillon brut ou phase « totale »

Parmi ces vingt événements, 17 événements ont été analysés selon la méthode par « screening » :

- le screening a été réellement complet (paramètres globaux, métaux et toutes les substances organiques) pour 13 échantillons dont trois (un par site) ont été analysés pour comparer les résultats obtenus entre la méthode par « screening », analyse des phases dissoute et particulaire séparément, et la méthode « standard » appliquée sur l'échantillon brut ;
- le screening était partiel pour les 4 échantillons restants (analyse de certaines familles), conséquence de problèmes survenus sur le terrain. L'estimation de l'occurrence des 88 substances dans un échantillon ne tient compte que des 13 screening complets. Les screening partiels n'ont été considérés que pour établir des comparaisons entre les échantillons d'un même site, notamment pour les métaux, les organoétains, les pesticides, les chloroalcanes et les PBDE.

Trois événements (sur le site de Sucy-en-Brie) ont été analysés uniquement au Leesu pour certaines familles : deux (les 4 et 7 août 2008) pour les paramètres globaux, HAP, PCB et métaux, et un (le 2 septembre 2008) pour les paramètres globaux et les métaux uniquement. Le but de ces analyses était de fournir des données supplémentaires pour ces familles de polluants sur le site pavillonnaire de Sucy-en-Brie avec des limites de quantification plus faibles que celles fournies par les méthodes habituellement utilisées lors du screening.

VI.1.2 Campagnes retombées atmosphériques en amont du bassin versant de Sucy-en-Brie

Le collecteur de retombées atmosphériques ne permet pas de mettre en parallèle un flacon en plastique (pour les métaux) et un autre en verre (pour les substances organiques). Les matériaux du collecteur sont, en effet, sources de contamination pour les échantillons. Un blanc terrain du collecteur, réalisé au Leesu, a montré qu'il relarguait du Fe, du Cr, du Ni et du Zn. Aussi le choix s'est-il orienté vers l'utilisation de flacons en verre. De plus, les données sur les concentrations des

composés organiques dans les retombées atmosphériques sont rares par rapport à celles concernant les métaux (Garnaud *et al.* 1999; Azimi *et al.* 2005a).

Cinq échantillons de retombées atmosphériques ont été analysés simultanément aux eaux pluviales sur le site de Sucy-en-Brie. Trois échantillons ont été analysés en suivant le protocole défini pour le screening des eaux pluviales à l'exutoire du bassin versant. Les analyses sont toutefois ici réalisées uniquement sur la phase totale puisque les échantillons ne sont pas suffisamment chargés en MES pour effectuer l'analyse de la phase particulaire. Les deux autres échantillons de retombées atmosphériques ont été analysés au Leesu pour les HAP et les PCB sur les phases dissoute et particulaire (Tableau 30).

Tableau 30. Récapitulatif des analyses pour les retombées atmosphériques

	date de la pluie	PG	Hg	COV	Métaux		Phtalates			HAP-PCB-pesticides-phénols			pesticides par HPLC			organoétains			chloroalcanes et PBDE		
		T	T	T	D	P	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T
	Sucy-en-Brie Retombée atmosphériques totales																				
1*	(04/08/2008)	(1)	0	0	0	0	0	0	0	(1)	(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2*	(07/08/2008)	(1)	0	0	0	0	0	0	0	(1)	(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3*	21/10/2008	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1
4*	27/10/2008	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1
5*	05/11/2008	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1
	Total	**5**	**3**	**3**	**0**	**0**	**0**	**0**	**3**	**2**	**2**	**3**	**0**	**0**	**3**	**0**	**0**	**3**	**0**	**0**	**3**

**Analyse des eaux pluviales et des retombées atmosphériques en parallèle ; (1) analyse de l'échantillon effectuée uniquement au Leesu ; D : phase dissoute ; P : phase particulaire et T : échantillon brut ou phase « totale »*

VI.2 Campagnes de temps sec

Quatre échantillons moyens journaliers ont été collectés sur chacun des deux sites (Clichy pour le réseau unitaire et Sucy-en-Brie pour le réseau séparatif) ; le screening complet a été appliqué sur les phases dissoute et particulaire. Ces échantillons ne couvrent pas la totalité de la semaine car les analyses ne peuvent être effectuées ni le samedi ni le dimanche, écartant *in fine* les journées du vendredi et du samedi (Tableau 31). Parmi ces huit échantillons, deux (un par site) ont été analysés pour comparer les résultats obtenus entre la méthode par « screening et la méthode « standard ».

Tableau 31. Récapitulatif des analyses pour les eaux usées en réseaux séparatif et unitaire

	date	PG	Hg	COV	Métaux		Phtalates			HAP-PCB-pesticides-phénols			pesticides par HPLC			organoétains			chloroalcanes et PBDE		
		T	T	T	D	P	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T
	Clichy EUTS (réseau unitaire)																				
Jeu	9/10/2008	1	1	1	(1)	(1)	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
Dim	12/10/2008	1	1	1	(1)	(1)	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
Lun	20/10/2008	1	1	1	(1)	(1)	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
Mar	17/03/2009	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Total	**4**	**4**	**4**	**3**	**3**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**
	Sucy-en-Brie EUTS (réseau séparatif)																				
Dim	05/04/2009	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0

	date	PG	Hg	COV	Métaux		Phtalates			HAP-PCB-pesticides-phénols			pesticides par HPLC			organoétains			chloroalcanes et PBDE		
		T	T	T	D	P	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T	D	P	T
Mar	21/04/2009	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
Mer	22/04/2009	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Dim	03/05/2009	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
	Total	**4**	**4**	**4**	**3**	**3**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**	**4**	**4**	**1**
Total EU de temps sec		**8**	**8**	**8**	**6**	**6**	**8**	**8**	**2**	**8**	**8**	**2**	**8**	**8**	**2**	**8**	**8**	**2**	**8**	**8**	**2**

(1) analyse de l'échantillon effectuée uniquement au Leesu ;
D : phase dissoute ; P : phase particulaire et T : échantillon brut ou phase « totale »

Deux types de dépôts se forment suite au phénomène de sédimentation des particules en réseau unitaire (Ahyerre *et al.* 2000) :

- le dépôt grossier (DG), d'aspect minéral, se trouve au fond du collecteur ;
- la couche organique (CO), d'aspect organique, se trouve à l'interface DG - eaux usées.

Ces dépôts, et plus particulièrement la CO, contribuent à la pollution diffuse des effluents unitaires de temps de pluie par leur mobilisation et leur remise en suspension lors d'un événement pluvial (Gromaire-Mertz 1998; Kafi-Benyahia 2006).

Afin de fournir une idée sur leur contamination en polluants prioritaires, nous les avons analysés dans le cadre de ce travail. Ils ont été échantillonnés et lyophilisés en 2006 par (Zgheib *et al.* 2008a) ; ils subiront les analyses relatives à la phase particulaire (Tableau 32).

Tableau 32. Récapitulatif des analyses pour les dépôts

Echantillon	Hg	Métaux	Phtalates	HAP-PCB-pesticides-phénols	pesticides par HPLC	organoétains	chloroalcanes et PBDE
24/3/2006 CO	1	1	1	1	1	1	1
24/3/2006 DG	1	1	1	1	1	1	1

VII. Conclusion sur la méthodologie du screening

Cette partie du travail a cerné la liste des polluants regroupant les polluants organiques et métalliques qui seront suivis lors du *screening*. La méthodologie du *screening* a été détaillée en commençant par la définition des objectifs, l'élaboration du cahier des charges et l'analyse des appels d'offres pour aboutir au choix d'un laboratoire accrédité COFRAC capable de fournir de résultats conformément aux exigences règlementaires. Cette partie a largement détaillé les étapes allant du pré-échantillonnage jusqu'à l'évaluation, vis-à-vis du respect des normes, de la qualité des analyses sur les phases dissoute et particulaire.

Le *screening* a été appliqué aux divers échantillons issus du milieu urbain provenant de sites expérimentaux situés à Paris et dans sa proche banlieue. L'un des points novateurs de la méthodologie du *screening* consiste non seulement à analyser les phases dissoute et particulaire séparément, mais aussi à comparer par un laboratoire accrédité, sur un même échantillon, les

résultats obtenus lors des analyses réalisées selon les méthodes classiques normalisées (analyse de la phase totale de l'échantillon brut) avec ceux découlant de l'analyse des phases particulaire et dissoute prises séparément. Cette comparaison sera détaillée dans le chapitre suivant avant d'aborder la partie sur la caractérisation des eaux urbaines.

Chapitre 5 - Quelle(s) méthode(s) pour l'analyse des polluants organiques : Totale (T) ou Dissous / Particulaire (D/P) ?

La possibilité de mesurer des concentrations inférieures aux normes de qualité environnementale définies pour les polluants prioritaires en milieu aquatique est devenue indispensable au regard des objectifs de qualité. En effet pour les rivières, les lacs et les cours d'eaux affectés ou non par les activités humaines, les concentrations sont souvent proches voire parfois inferieures aux limites de détection des méthodes normalisées retenues par les pouvoirs publics (Rule *et al.* 2006b; Gasperi *et al.* 2008, 2009a). Or, (Coquery *et al.* 2005; Lepom *et al.* 2009; Vignati *et al.* 2009) remettent en question les méthodes d'analyses appliquées au sein des laboratoires accrédités pour les substances organiques basées pour l'essentiel sur l'analyse de l'échantillon brut, sans filtration. Ainsi, toute sous-estimation des concentrations autoriserait des rejets d'une plus grande quantité de polluants. Ceci pourrait conduire d'une part à un non respect des exigences réglementaires et par ailleurs à une aggravation de la pollution du milieu récepteur.

La littérature met en évidence l'intérêt d'adapter les méthodes d'analyses standardisées pour prendre en considération les particules lors de la recherche des substances hydrophobes. Les études sont généralement basées sur des considérations théoriques (Coquery *et al.* 2005; Lepom *et al.* 2009; Vignati *et al.* 2009). Aucune comparaison de méthodes analytiques n'a été réalisée sur un échantillon réel, analysé d'une part en considérant l'échantillon brut, méthode dite « standard » et d'autre part les deux phases dissoute et particulaire séparément, comme nous le préconisons, méthode dite « par screening ». C'est donc l'objectif de ce chapitre. Par ailleurs, la comparaison entre deux méthodes, dans le cadre de validation de méthode dite alternative, s'effectue généralement pour un seul polluant et sur *n* échantillons. Ce qui permet, ensuite, par une étude statistique, d'établir une relation entre les méthodes. Or, ici ce n'est pas le but recherché. En raison d'un manque de données expérimentales sur l'évaluation des méthodes d'analyses des polluants prioritaires dans la littérature, notre travail vise à fournir des éléments de réponse sur certaines interrogations :

- la méthode « standard » sous-estime-t-elle la concentration des substances hydrophobes (Coquery *et al.* 2005; Vignati *et al.* 2009) ?
- Existe-t-il réellement une relation linéaire entre la sous-estimation des concentrations d'une substance hydrophobe et la charge en MES d'un échantillon ?

Pour y parvenir, en partenariat avec le laboratoire accrédité retenu qui réalise l'ensemble des analyses, la méthode « standard » pour la mesure des polluants prioritaires est comparée expérimentalement à celle dite « par screening ». Cette comparaison devrait permettre :

- de vérifier si le screening est une méthode adéquate pour la mesure des polluants prioritaires ;
- ensuite de valider ou non les hypothèses et réserves émises dans la littérature ;
- et enfin de vérifier si les concentrations sont protocoles-dépendantes ou non.

I. Caractéristiques générales

I.1 Quels échantillons ?

Les échantillons doivent être représentatifs de la matrice et du site concernés. Cinq échantillons ont été collectés aléatoirement sur cinq sites différents en respectant les prescriptions décrites dans les chapitres précédents. Ces échantillons appartiennent à deux types de matrices : les eaux usées (n=2) et les eaux pluviales (n=3). Les caractéristiques au sein de chacune de ces matrices sont comparables entre elles (Tableau 33) : les EU sont 5 à 10 fois plus concentrés en DCO, NTK et Phosphore total que les EP.

De plus, les échantillons issus de chacun des sites présentent les mêmes caractéristiques que celles observées sur d'autres campagnes effectuées sur le même site, qui seront détaillées ultérieurement. Ces échantillons sont bien représentatifs de chaque site. En effet, les concentrations en MES montrent que tous les échantillons, EP et EU confondues, présentent des concentrations du même ordre de grandeur (entre 200 et 400 mg/L), à l'exception de l'échantillon de Noisy-Le-Grand pour lequel la valeur est plus faible (71 mg/L). Cette différence permettra de comparer les méthodes d'analyses pour des [MES] différentes d'une part et d'estimer la présence ou non de tendances analytiques liées à la charge en MES.

Tableau 33. Paramètres globaux des échantillons subissant une double analyse

Type	Site	Date	pH	MES	Conductivité	DCO Totale	NTK Total	Phosphore total
				mg/L	µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L
EP	Noisy-le-Grand	21/4/2008	7,3	71	325	81	2,8	0,98
	Sucy-en-Brie	7/4/2009	7,1	270	383	320	16	3,5
	ZAC Paris Rive Gauche	18/1/2009	7,7	380	859	200	4,4	1
EU	Clichy	17/3/2009	7,6	220	1062	400	48	6
	Sucy-en-Brie	22/4/2009	7,5	340	1459	750	82	10,8
Eaux pluviales* (n=20)			[6,99-7,87] 7,43	[11-430] 105,5	[166-1316] 349,5	[14-320] 88,50	[<LD-16] 2,80	[0,30-3,52] 0,87
EP** (n=34)			-	[12,9-874] (413,5)	-	[70,1-1455.2] (105,1)	[6,6-23,1] (12,1)	[2,4-13,7] (7,6)
Eaux usées* (n=8)			[7,5-7,8] 7,6	[68-420] 200	[989-1572] 1059	[250-910] 390	[37-101] 47	[4,5-12,4] 6

** Concentrations mesurées dans cette étude, **EP d'une zone urbaine (C_{imp} = 0,75) (Lee and Bang 2000), n = nombre d'échantillons, [min-max] médiane ou (moyenne).*

I.2 Quelles méthodes ?

Les laboratoires accrédités appliquent les méthodes dites « standard ». Elles consistent en une analyse de l'échantillon brut (phase totale ou T), c'est-à-dire sans subir aucun prétraitement à l'exception des échantillons ayant des MES supérieures à 500 mg/L (Coquery *et al.* 2005), même si elle est généralement préconisée à partir de 50 mg/L dans les normes faisant référence aux MES.

La méthode « par screening » consiste en une filtration et donc une séparation systématique des phases dissoute (D) et particulaire (P) en vue de leur analyse séparée ; l'évaluation de la concentration totale résulte de la somme des deux concentrations. Cette procédure est appliquée aux échantillons et ce quel que soit leur concentration en MES. L'intérêt d'une telle approche est soutenue par (Vignati *et al.* 2009), qui montre théoriquement la nécessité de séparer les deux phases notamment pour l'analyse des substances organiques.

Chaque prélèvement, pour conduire dans les meilleures conditions cette double analyse, est subdivisé, après homogénéisation, en deux échantillons :

- l'échantillon brut (T) subira l'analyse par la méthode « standard » ;
- après filtration, les deux sous-échantillons (P et D) obtenus seront analysés suivant la méthode « par screening ».

Les analyses sont effectuées en s'appuyant sur des protocoles analytiques normalisés (NF, EN ou ISO). Ils ont été détaillés dans les chapitres précédents pour la phase dissoute et particulaire. La phase totale est analysée par les mêmes protocoles normalisés que ceux appliqués pour analyser la phase dissoute mais sans filtration.

Une exception existe pour certains pesticides (diuron, isoproturon, DEA, simazine et métaldéhyde) lorsqu'ils sont analysés par la méthode « standard ». En fait, leur analyse sur échantillon brut n'est pas possible. Ainsi, pour l'analyse sur échantillon brut, une filtration est quand même réalisée. Ce point sera pris en considération lors de l'interprétation des résultats.

I.3 Quels Polluants ?

Pour des raisons pratiques (difficultés de mise en œuvre), ni les métaux, ni les COV ne sont concernés par la comparaison. Elle s'appliquera donc à 65 substances organiques appartenant aux familles suivantes : organoétains, HAP, PCB, chlorobenzènes, chlorophénols, alkylphénols, pesticides, phtalates, PBDE et chloroalcanes C10-C13. Cependant certaines de ces substances n'ont jamais été observées sur aucune des phases T, D ou P (concentrations toujours < LD). Il s'agit des chloroalcanes, des PBDE et des chlorobenzènes (Figure 50). Finalement, 41 substances individuelles ont été concernées (Figure 50).

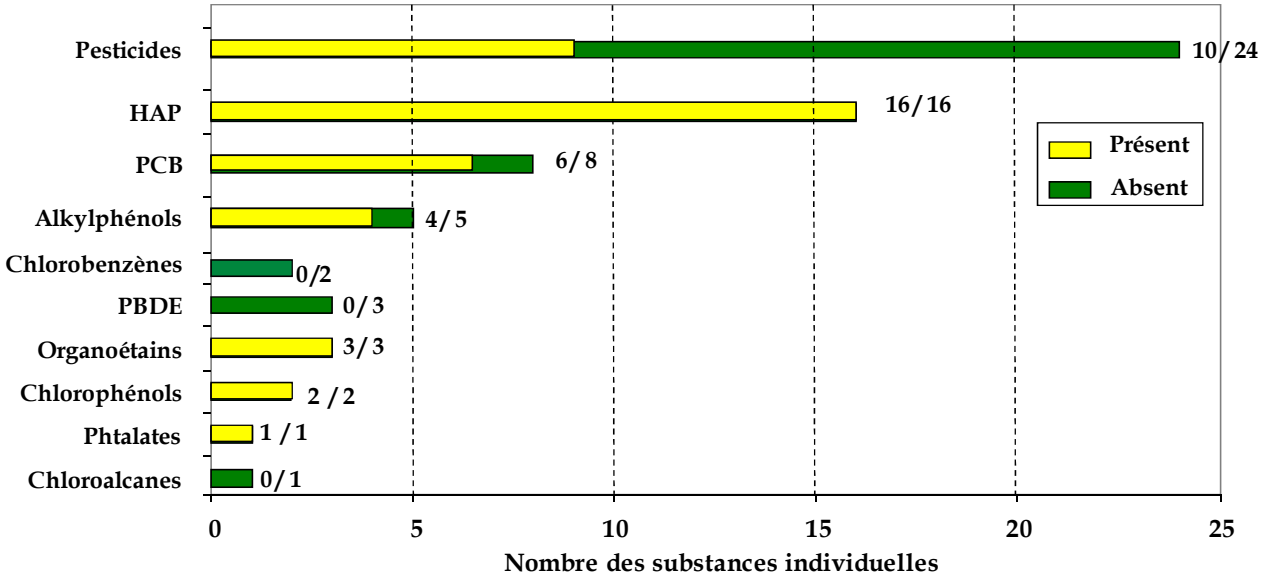


Figure 50. Substances concernées par la comparaison entre méthodes « standard » et « par screening »

I.4 Méthode de traitement des données

I.4.1 Présentation des concentrations

L'analyse, par la méthode « standard », fournit une concentration totale [T] exprimée en µg/L pour un polluant dans un échantillon. L'analyse, par la méthode « screening », conduit à deux concentrations pour un polluant : la concentration dans la phase dissoute [D] exprimée en µg/L et la teneur [P*] exprimée en µg/g de matières sèches. La concentration totale est alors calculée en considérant la somme des concentrations dans les phases dissoute [D] et particulaire [P] :

$$[D+P]\ (\mu g/L) = [D]\ (\mu g/L) + [P]\ (\mu g/L)$$

avec

$$[P]\ (\mu g/L) = [P^*]\ (\mu g/g) \times MES\ (g/L)$$

I.4.2 Comparaison entre les deux méthodes

Pour comparer les deux méthodes, nous avons considéré le rapport entre (D+P) et (T) pour chaque polluant : r = (D+P)/T.

Une substance est présente dans un échantillon lorsqu'elle est quantifiée au moins sur l'une des deux phases (D ou P) par la méthode « screening » ou sur T par la méthode « standard ». Ainsi, dans le cas où sa concentration C mesurée dans une phase (T, P ou D) est :

- C < LD dans toutes les phases alors la substance ne sera pas considérée par la suite (cf. paragraphe I.3) ;
- C < LD dans l'une des trois phases alors pour calculer (D+P)/T, on affectera à la phase concernée la valeur LD.

- LD < C < LQ : ce qui signifie que la substance est présente dans l'échantillon mais possède une concentration inférieure à sa limite de quantification. Dans ce cas la concentration de la substance dans cette phase est égale à LQ.

Notre référence sera arbitrairement la concentration (D+P). Nous considérons comme acceptable une incertitude analytique de 33 % entre les deux approches. Ce qui veut dire que :

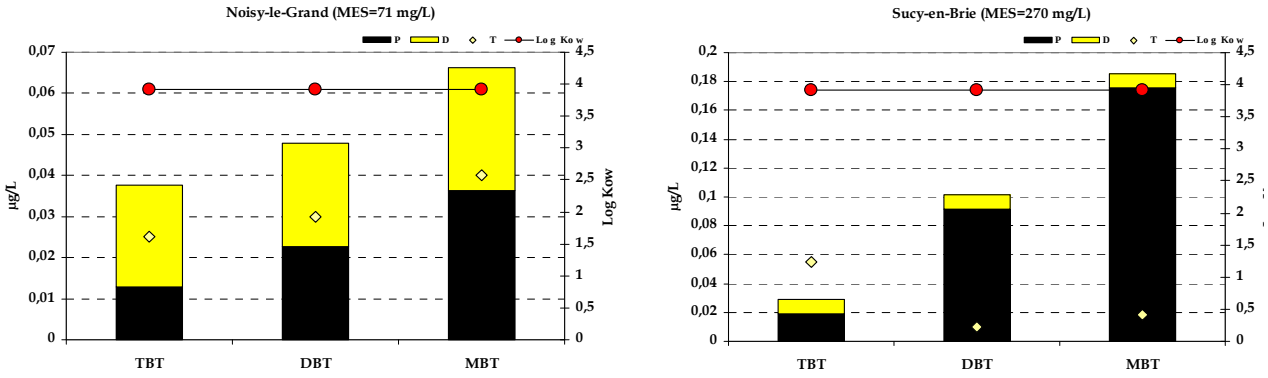
- si r > 1,33, alors il y aurait sous-estimation de la concentration totale par la méthode « standard », la méthode « par screening » serait la plus adaptée ;
- si r < 0,67, alors il y aurait sous-estimation de la concentration totale par la méthode « par screening », la méthode « standard » serait la plus adaptée ;
- si 0,67 < r < 1,33, la différence n'est pas significative et les deux méthodes peuvent être appliquées indifféremment.

II. Organoétains

Trois organoétains ont été mesurés dans les échantillons d'eaux pluviales et d'eaux usées par les deux méthodes. Ce sont le tributylétain (TBT), le dibutylétain (DBT) et le monobutylétain (MBT).

II.1 Eaux pluviales

La Figure 51 illustre la comparaison des concentrations obtenues par chacune des deux méthodes pour chaque organoétain sur chaque site. La valeur du LogKow de chaque composé est donnée à titre de comparaison.



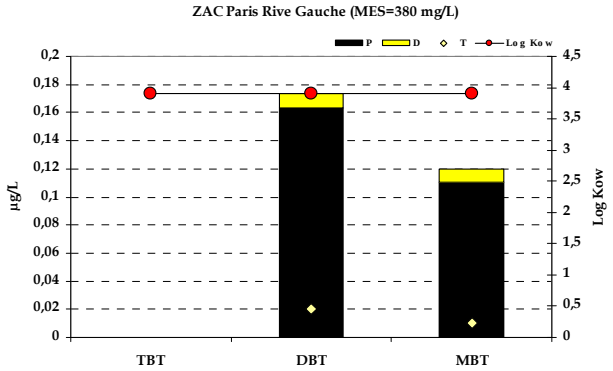


Figure 51. Comparaison des deux méthodes pour les organoétains dans les EP

Les EP de la ZAC Paris Rive Gauche et de Sucy-en-Brie sont fortement chargées en MES, 380 et 280 mg/L respectivement. Les ordres de grandeurs des concentrations en organoétains sont comparables. Les organoétains sont majoritairement sous forme particulaire (65-95 %) comme le montre la méthode par « screening ». Les EP de Noisy-le-Grand se distinguent par leur faible charge en MES (71 mg/L). Les organoétains se trouvent entre 34 % et 55 % dans la phase particulaire. Toutefois, la concentration dissoute illustrée dans la Figure 51 correspond à la limite de détection dissoute pour le TBT et le DBT ($LD_{dissoute}$ = 0,03 µg/L). La répartition des organoétains préférentiellement sous forme particulaire peut être liée à leur caractère hydrophobe (LogKow = 3,91).

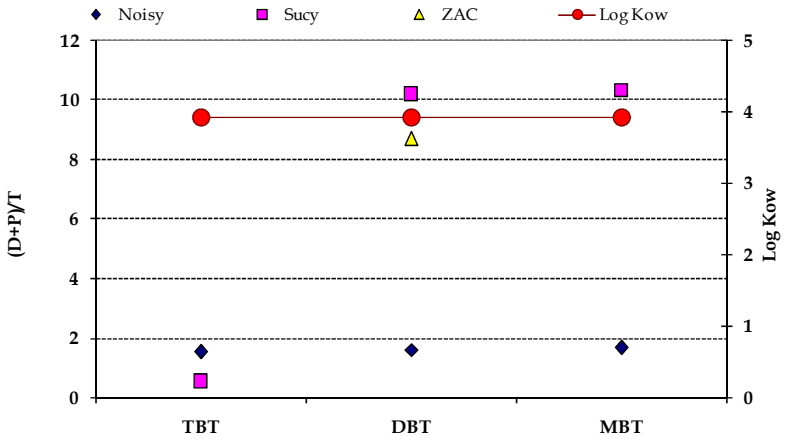


Figure 52. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T des organoétains dans les EP

Pour les organoétains dans les EP (Figure 52), la comparaison des concentrations (T) et (D+P) montre que :

- les deux méthodes « standard » et « par screening » peuvent être appliquées indifféremment pour analyser les organoétains dans les EP dont la charge en MES serait faible (71 mg/L). Il n'existe en effet pas de différence significative entre les deux méthodes. Le rapport (D+P)/T pour chacun des organoétains est proche de 1,34 (± 0,2) ;

- La méthode « standard » sous-estimerait, et très fortement (9 < r< 12), la concentration des organoétains dans les EP chargées en MES. Cette sous-estimation serait corrélée à la charge en MES (Figure 52).

II.2 Eaux usées

La Figure 53 illustre la comparaison des concentrations obtenues par chacune des deux méthodes pour chaque organoétain dans les deux échantillons d'eaux usées de temps sec à Clichy et Sucy-en-Brie.

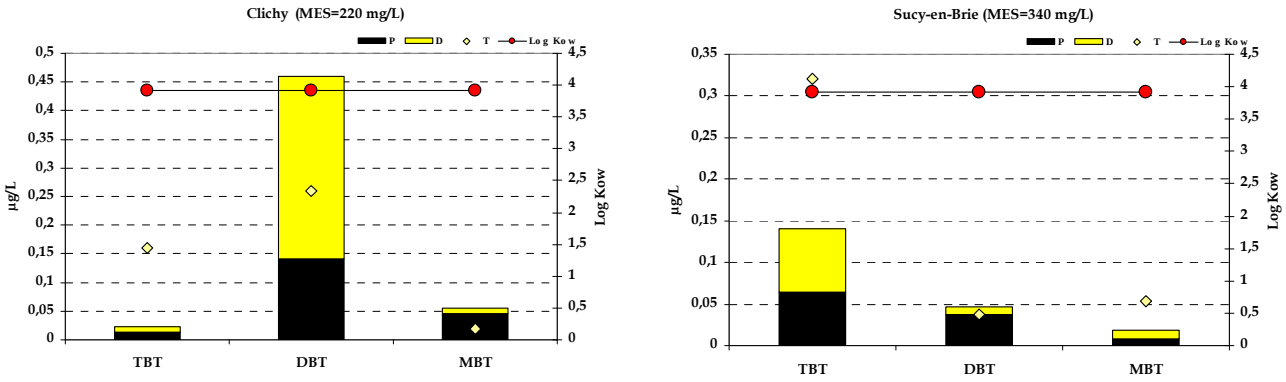


Figure 53. Comparaison des deux méthodes pour les organoétains dans les EUTS

La répartition des organoétains entre les phases dissoute et particulaire dans les EUTS diffère de celle observée pour les EP (Figure 53), de même que les valeurs du rapport (D+P)/T (Figure 54). Ainsi, nous remarquons que globalement les organoétains sont présents sur les deux phases D et P pour les deux types d'eaux. Il est plus difficile d'affirmer ici qu'une méthode ou l'autre est plus appropriée, aucune tendance ne se dégage pour le rapport (D+P)/T.

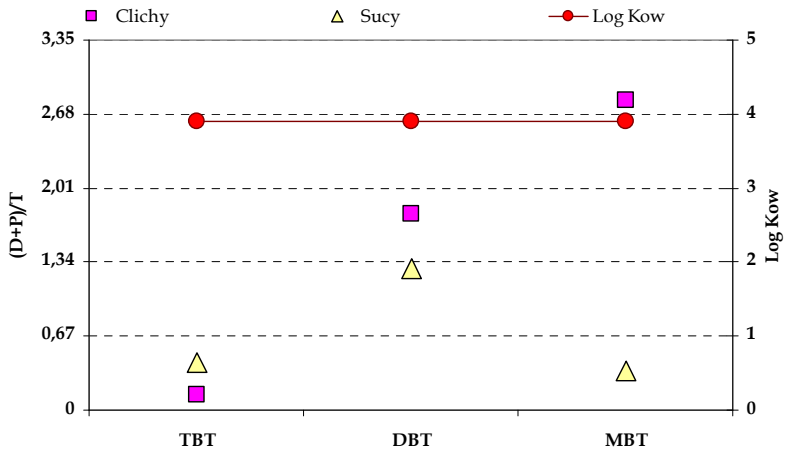


Figure 54. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T des organoétains dans les EUTS

II.3 Conclusion

Au regard des résultats obtenus, l'analyse des organoétains dans les EP par la méthode « screening » est à privilégier à la méthode « standard ».

III. HAP

Les 16 HAP ont été quantifiés par les deux méthodes dans les deux matrices EP et EUTS.

III.1 Eaux pluviales

La Figure 55 fournit une comparaison des concentrations obtenues par chacune des deux méthodes pour chaque HAP dans les échantillons d'eaux pluviales.

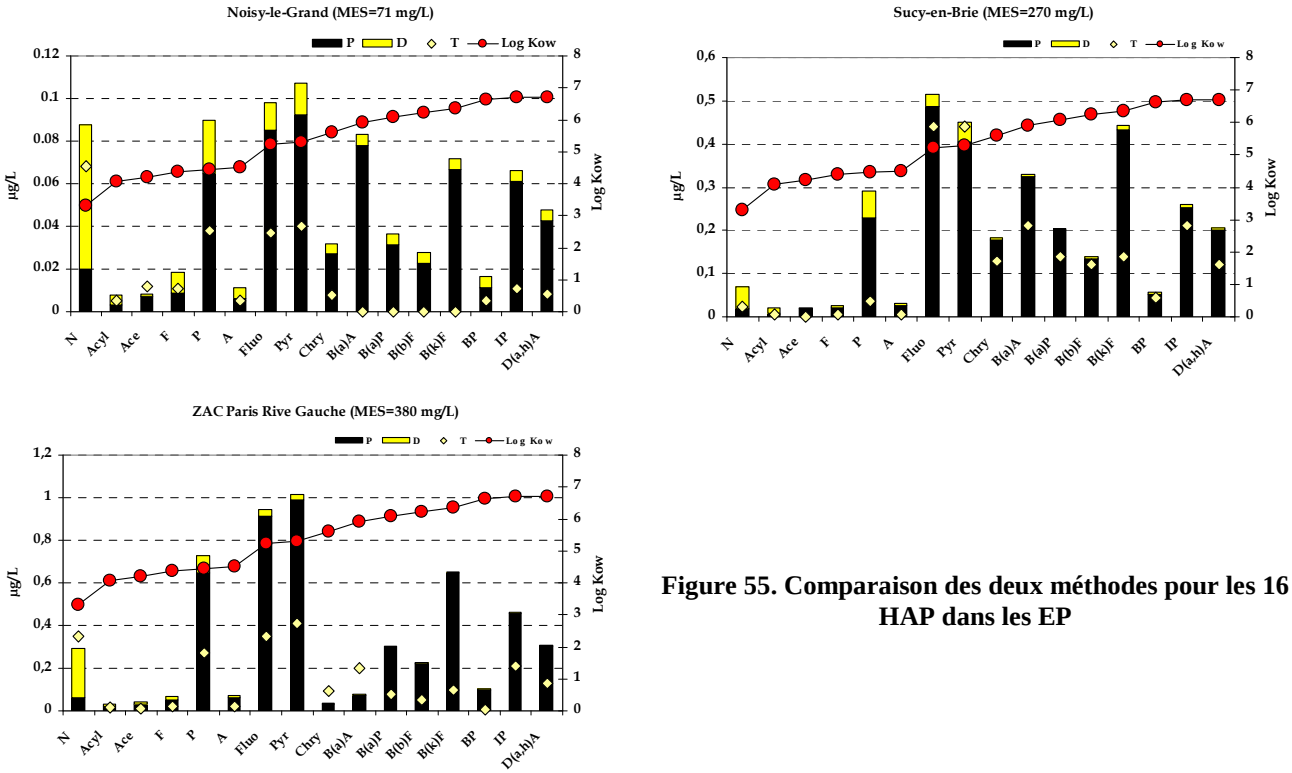


Figure 55. Comparaison des deux méthodes pour les 16 HAP dans les EP

Quel que soit la concentration en MES (Figure 55), la majorité des HAP a été quantifiée dans la phase particulaire par « screening ». Dès lors que LogKow > 4, la proportion dans la phase dissoute est très faible, à l'exception du naphtalène plus volatil que les autres HAP. On constate d'ailleurs que pour beaucoup de HAP, la méthode « standard » aboutit à des concentrations inférieures à la limite de détection. La comparaison entre les deux méthodes (Figure 56) montre ainsi que la méthode « standard » sous-estime fortement la plupart des HAP dans les échantillons d'eaux pluviales ($2 < r < 20$), cette sous-estimation semblerait d'autant plus prononcée que les échantillons renferment des concentrations faibles en MES (71 mg/L, Noisy-le-Grand).

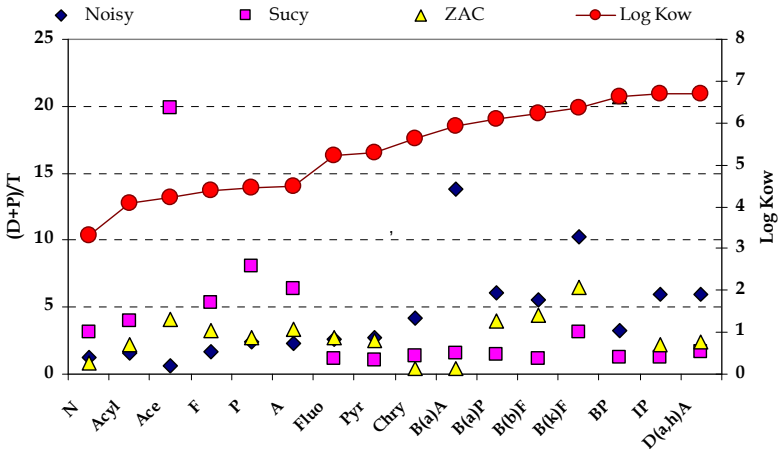


Figure 56. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les HAP dans les EP

Ces premiers résultats fournissent des éléments de réflexion concernant la qualité des mesures et la signification des concentrations obtenues pour les HAP lorsqu'ils sont analysés sur l'échantillon brut par la méthode « standard ». Cette dernière sous-estimerait fortement leur concentration par rapport à la méthode par « screening » même pour des concentrations faibles en MES (71 mg/L). L'information d'un point de vue environnemental s'avère erronée avec d'éventuelles conséquences sur les actions à conduire ensuite. Nos résultats confirment, pour ces composés hydrophobes fortement liés aux particules, les hypothèses émises dans la littérature sur la nécessité de les analyser séparément sur les phases particulaire et dissoute pour évaluer leur concentration (Coquery *et al.* 2005; Vignati *et al.* 2009). Cette séparation devrait être réalisée quel que soit la charge en MES de l'échantillon.

III.2 Eaux usées

L'analyse des HAP dans les échantillons d'eaux usées de temps sec (Figure 57) confirme le caractère particulaire des HAP sauf pour les composés légers (< 3 cycles aromatiques). Quatre HAP (B(a)A, B(b)F, BP, B(a)P) paraîtraient sous-estimés par la méthode « screening » (0,28 < r < 0,65) dans l'échantillon de Clichy.

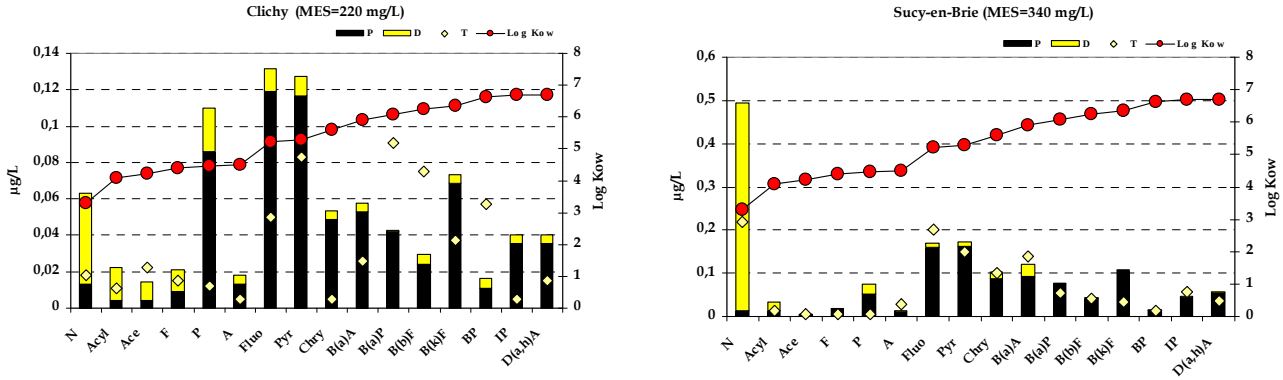


Figure 57. Comparaison des deux méthodes pour les 16 HAP dans les EUTS

Cependant, la comparaison entre les deux méthodes montre une tendance générale (mais moins marquée que pour les échantillons d'eaux pluviales) à la sous-estimation pour la majorité des HAP par la méthode « standard » avec un rapport (D+P)/T compris entre 1,4 et 15 (Figure 58).

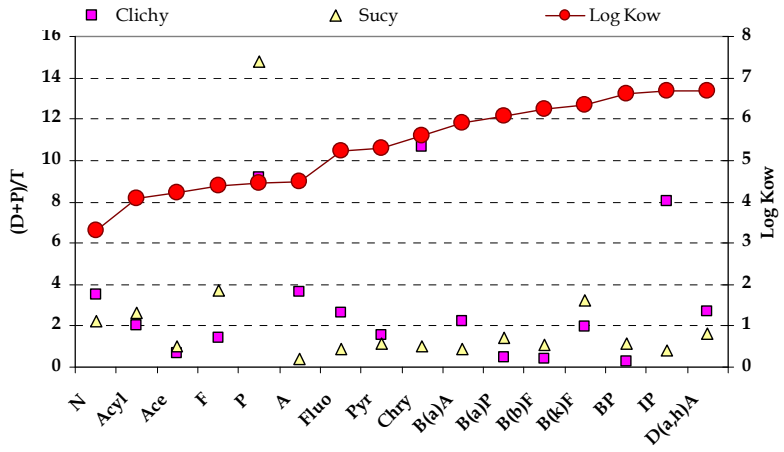
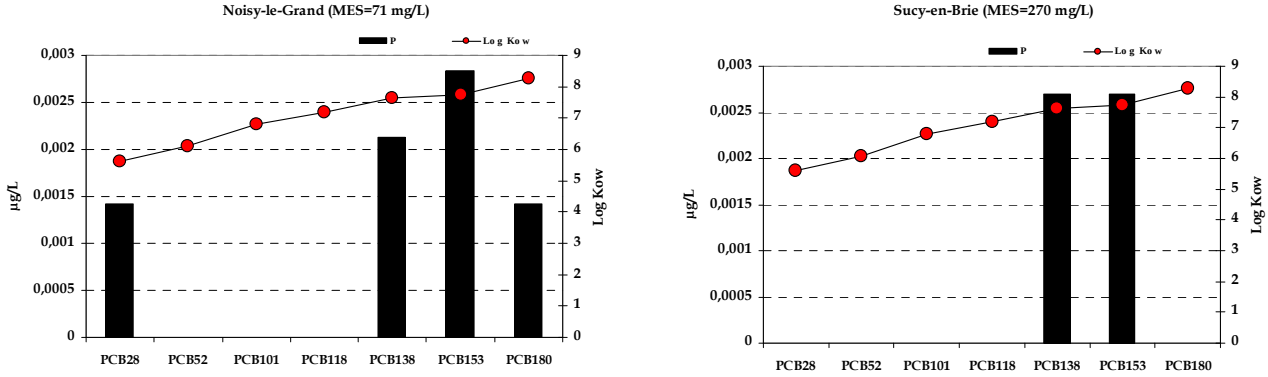


Figure 58. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les HAP dans les EUTS

IV. PCB

Aucun PCB n'a été quantifié dans les EUTS. Ils n'ont été mesurés que lors des trois campagnes menées sur les sites séparatifs d'EP. Toutefois, ils sont absents de la phase dissoute lorsque la méthode « par screening » est appliquée et la méthode « standard » conduit systématiquement à des concentrations < LD pour la phase totale. Le calcul du ratio (D+P)/T n'est pas utile dans le cas présent. Clairement, seule la méthode « par screening » permet l'identification des PCB quand ils sont sous forme particulaire. De ce fait, pour ce seul cas, nous ne considérerons que les concentrations particulaires (exprimées en µg/L) dans nos représentations graphiques (Figure 59).



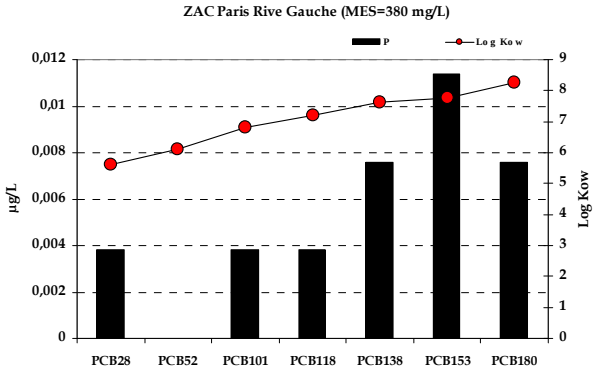


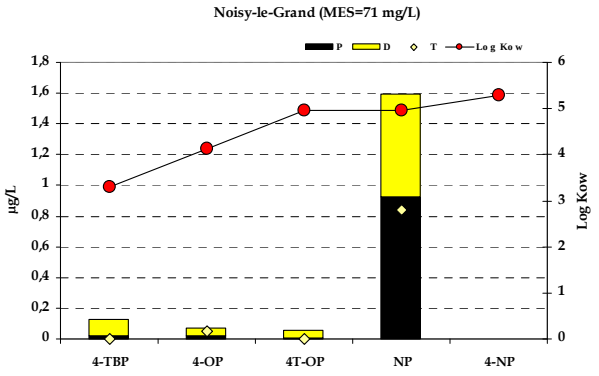
Figure 59. Résultat de la méthode screening pour les PCB dans les EP

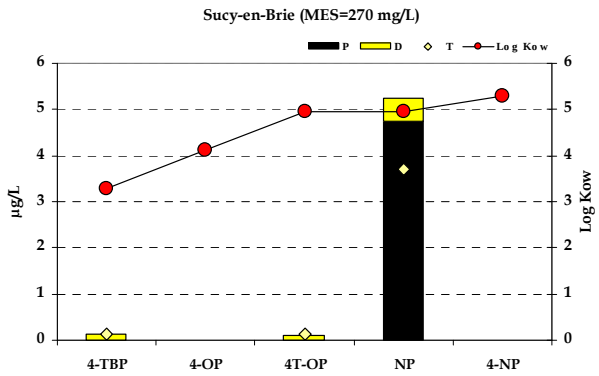
V. Alkylphénols

Cinq alkylphénols (AP) ont été quantifiés dans les eaux urbaines par l'une ou l'autre des deux méthodes. Ce sont le : para-ter-butylphénol (4-TBP), le 4-n-octylphénol (4-OP), le para-tert-octylphénol (4T-OP), les nonylphénols ramifiés (NP), le para-nonylphénol (4-NP). Seul le 4-NP est absent dans les EP.

V.1 Eaux pluviales

La répartition des AP entre les phases dissoute (D) et particulaire (P) comparée à la concentration totale (T) est représentée sur la Figure 60 dans les échantillons EP. En règle générale, quel que soit le site et la concentration en MES, les concentrations en alkylphénols, obtenues par l'une ou l'autre des méthodes, sont comparables. Les alkylphénols se répartissent équitablement entre les deux fractions D et P, à l'exception des NP, pour lesquels la fraction particulaire est dominante.





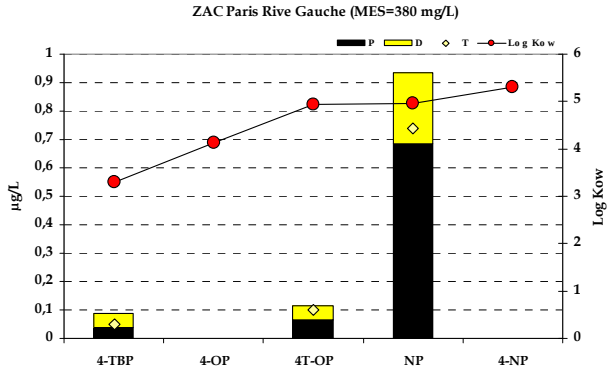


Figure 60. Comparaison des deux méthodes pour les AP dans les EP

La comparaison des concentrations fournies par chacune des méthodes montre que le rapport (D+P)/T est compris entre 0,3 et 2 pour tous les composés (Figure 61). Ce qui souligne que les deux méthodes peuvent être appliquées indifféremment pour analyser les AP.

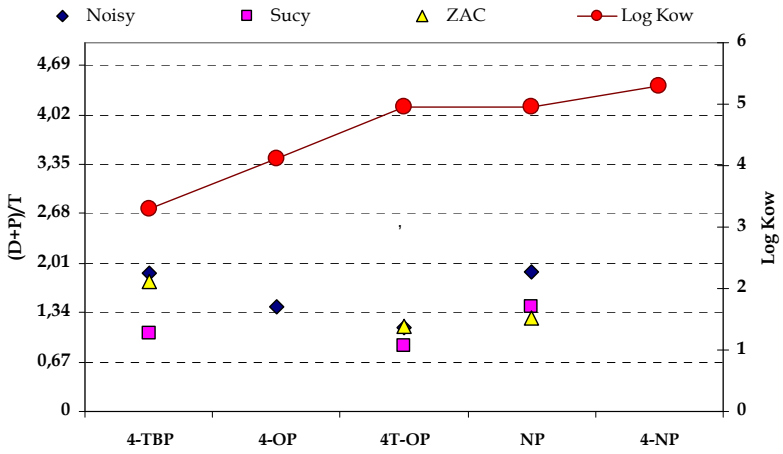


Figure 61. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les AP dans les EP

V.2 Eaux usées

Pour les échantillons EUTS (Figure 62), la répartition des AP entre les phases dissoute et particulaire est comparable à celles observée pour les EP. D'autre part, les deux méthodes d'analyses fournissent des concentrations en alkylphénols comparables (0,64 < (D+P)/T <1,64) (Figure 63). Les deux méthodes peuvent donc être appliquées indifféremment pour analyser les alkylphénols dans les EUTS.

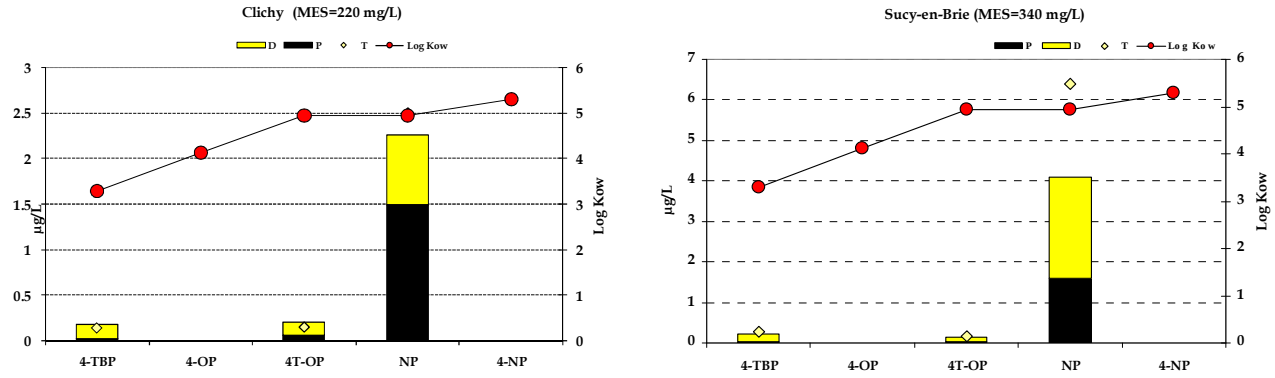


Figure 62. Comparaison des deux méthodes pour les AP dans les EUTS

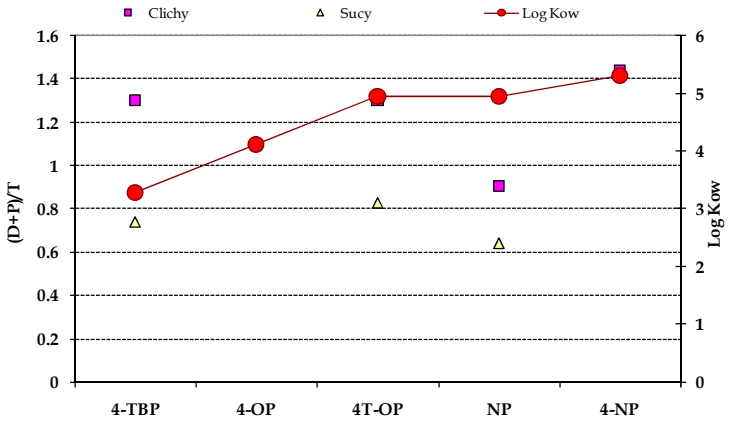


Figure 63. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les AP dans les EUTS

V.3 Conclusion

L'analyse des alkylphénols dans les EP et les EUTS peut être réalisée indifféremment par l'une ou l'autre des méthodes.

VI. Chlorophénols

Les chlorophénols n'ont été quantifiés, par les deux méthodes, que sur un seul échantillon d'eaux usées de temps sec issu du réseau unitaire (Clichy, MES = 220 mg/L). Par contre, si la concentration obtenue pour le 4-chloro-3-méthylphénol, par chacune des deux méthodes, est comparable, le rapport (D+P)/T est de l'ordre de 1,2, la méthode standard sous-estime d'un facteur quatre la concentration du pentachlorophénol (Figure 64, Figure 65). La méthode « screening » semblerait donc plus adaptée à l'analyse des chlorophénols.

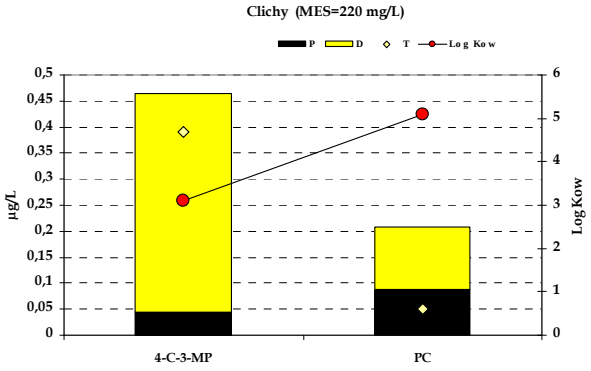


Figure 64. Comparaison des deux méthodes pour les chlorophénols dans les EUTS de Clichy

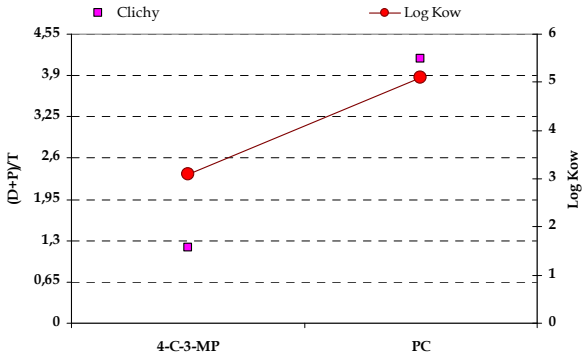


Figure 65. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les chlorophénols dans les EUTS de Clichy

VII. Pesticides

Neuf pesticides ont été quantifiés par l'une ou l'autre des méthodes. Mais, comme cela a été évoqué au début de ce chapitre, les méthodes « standard » pour les pesticides ne permettent pas systématiquement une analyse sur l'échantillon brut non filtré. Pour la simazine, le métaldéhyde, le diuron, l'isoproturon et la DEA (1er groupe de pesticides), leur analyse par la méthode « standard » nécessite une filtration préalable, puis leur identification est réalisée sur la phase dissoute. La méthode « screening » est quant à elle appliquée sans aucun changement. En comparant les résultats obtenus sur les phases dissoutes par les deux méthodes, une estimation de la répétabilité est envisageable pour ces composés. Cette comparaison peut également être considérée comme une piste d'évaluation des ordres de grandeur des incertitudes de mesure.

VII.1 1er groupe : simazine, diuron, métaldéhyde, isoproturon & DEA

VII.1.1 Evaluer les incertitudes

Pour chaque échantillon, nous avons eu la possibilité d'évaluer la concentration de ces pesticides dans la fraction dissoute *stricto sensu*. On tendrait vers une notion de répétabilité, même si le conditionnement des échantillons n'est pas tout à fait identique, notamment pour l'étape de filtration :

- par la méthode « screening », la filtration est faite tout de suite après la collecte des échantillons ;
- par la méthode « standard », la filtration a lieu 24 h après la collecte des échantillons.

La Figure 66 donne un aperçu du rapport des concentrations dissoutes (D_{scr}/D_{std}) mesurées par la méthode screening (D_{scr}) et par la méthode standard (D_{std}), respectivement.

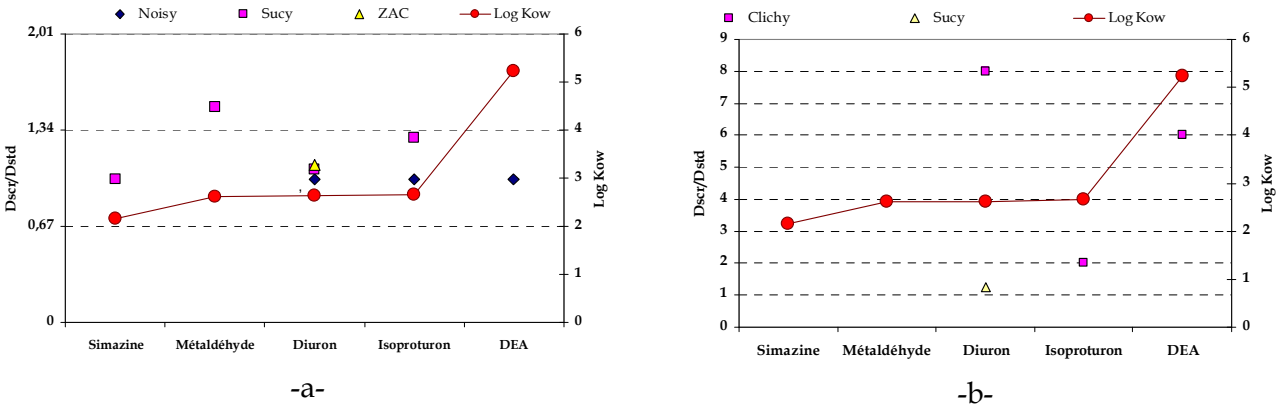


Figure 66. Comparaison de l'analyse des concentrations en phase dissoute par la méthode « screening » (D_{scr}) et par la méthode « standard » (D_{std}) pour (a) les EP et (b) les EUTS

Pour les EP, ce rapport varie entre 0,67 et 1,50. Si on considère que cette différence n'est pas significative, alors l'intervalle [0,67 – 1,33], pour lequel nous avons considéré que les concentrations totales (T) et (D+P) sont équivalentes, est réaliste. Bien évidemment pour confirmer le bien fondé de notre hypothèse, il aurait été nécessaire de multiplier les analyses, ce qui s'avère difficile au regard des volumes d'échantillons nécessaires (24 L). Pour l'échantillon d'eaux usées provenant du réseau séparatif de Sucy-en-Brie, un seul pesticide, le diuron, a été quantifié et les deux méthodes fournissent des concentrations dissoutes équivalentes : $(D_{scr}/D_{std}) = 1,25$.

Les limites de notre approche sont révélées quand les eaux usées de temps sec en réseau unitaire sont étudiées. Dans ces dernières, 3 pesticides ont été observés (diuron, isoproturon et DEA), pour le diuron et la DEA, la méthode « standard » sous-estime très nettement leur concentration $(4 < (D_s/D_{std}) < 8)$. D'où pourrait provenir une telle différence : une différence dans la composition de la matière organique ? Un problème de conservation des échantillons ? Il est difficile de statuer. Cependant, malgré ces derniers résultats, nous conserverons l'intervalle [0,67 – 1,33] comme élément de comparaison.

VII.1.2 Eaux pluviales

Pour établir les mêmes comparaisons que celles réalisées jusqu'à maintenant, la Figure 67 a été tracée. Elle compare la répartition de la simazine, du métaldéhyde, de l'isoproturon et de la DEA entre les phases dissoute (D) et particulaire (P) à la concentration totale (T). La fraction dissoute de ces pesticides domine, elle représente de 73 à 98 % de la concentration totale (D+P) en accord avec leur faible LogKow, voisin de 2 pour tous ces composés à l'exception de la DEA.

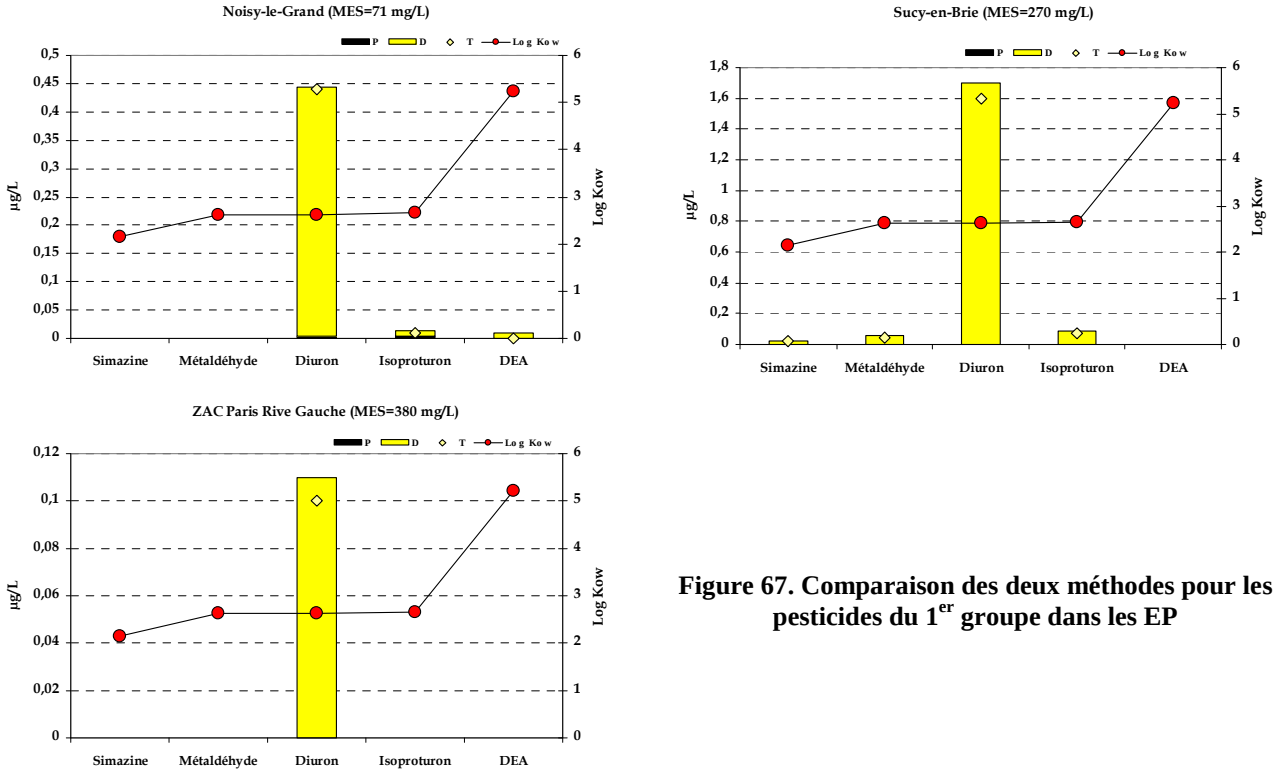


Figure 67. Comparaison des deux méthodes pour les pesticides du 1er groupe dans les EP

En comparant la concentration (D+P) à la concentration dissoute (D_{std}) de la méthode « standard », le rapport est compris entre 1 et 1,36 (Figure 68). Ce qui indique que les deux méthodes peuvent être utilisées indifféremment pour analyser ces pesticides dans les EP.

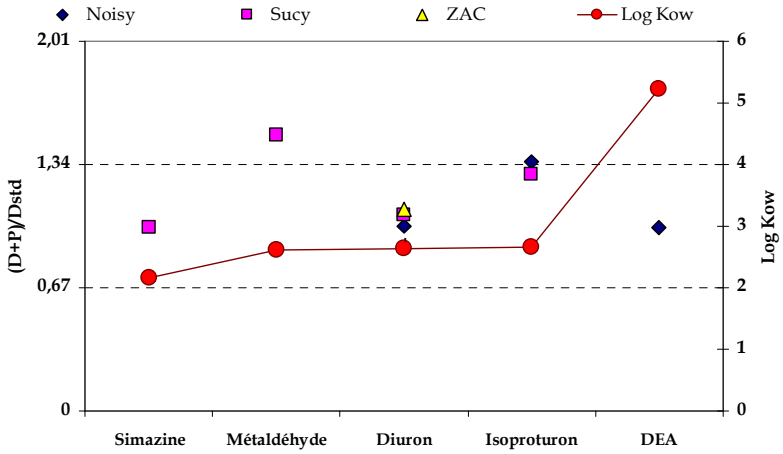


Figure 68. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/D_{std} pour les pesticides du 1er groupe dans les EP

VII.1.3 Eaux usées

Pour les eaux usées, le comportement observé pour ces pesticides est bien différent de celui constaté pour les échantillons provenant de réseaux pluviaux (Figure 69). Dans les EUTS, ces pesticides ont été observés aussi bien dans la phase dissoute que dans la phase particulaire. Leur proportion dans la phase dissoute, majoritaire, est comprise entre 55 et 71 %. Le rapport entre les concentrations (D+P) et D_{std} est toujours supérieur à 2 (Figure 70), soulignant une sous-estimation, tout à fait compréhensible, de la concentration totale en pesticide par la méthode « standard ».

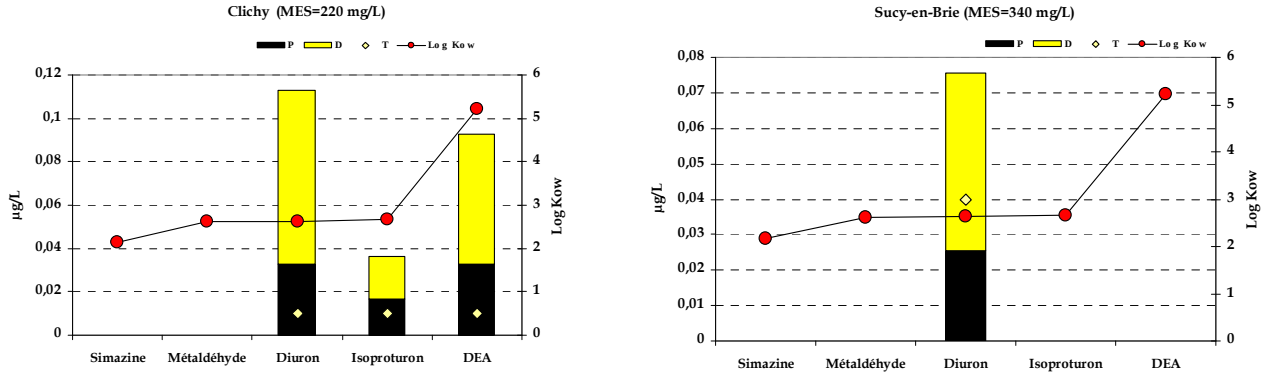


Figure 69. Comparaison des deux méthodes pour les pesticides du 1er groupe dans les EUTS

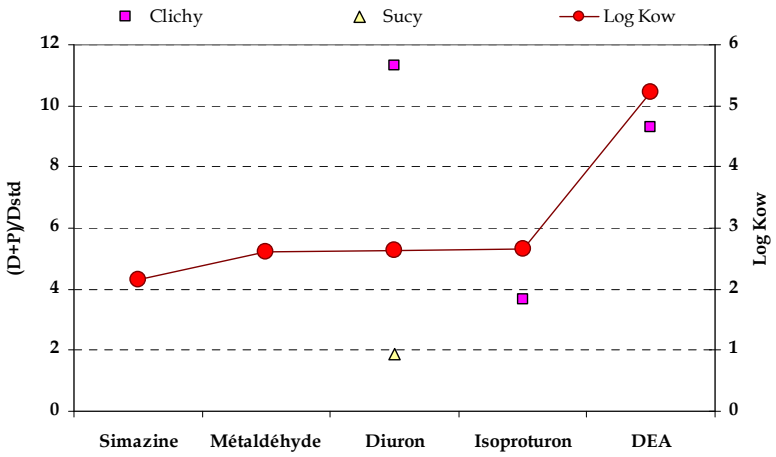


Figure 70. Comparaison LogKow et rapport $(D+P)/D_{std}$ pour les pesticides du 1er groupe dans les EUTS

VII.1.4 Conclusion

L'analyse des pesticides du 1er groupe (simazine, metaldéhyde, diuron, isoproturon et DEA) par les deux méthodes fournit des concentrations comparables dès lors que ces composés sont majoritairement voire essentiellement dissous. Par contre, dès que ces composés se répartissent entre les phases dissoute et particulaire, la méthode « standard », appliquée uniquement sur la fraction dissoute, conduit à une sous-estimation.

VII.2 2e groupe : AMPA, glyphosate, aminotriazole, endrine & aldrine

VII.2.1 Eaux pluviales

Ce deuxième groupe de pesticides intègre les molécules suivantes : glyphosate, AMPA, aminotriazole, endrine et aldrine. Pour ces composés, les deux protocoles ont été appliqués pour la comparaison des méthodes. Les concentrations pour chacune de ces molécules obtenues par la méthode « standard » et la méthode par « screening » sont représentées Figure 71 pour les échantillons EP.

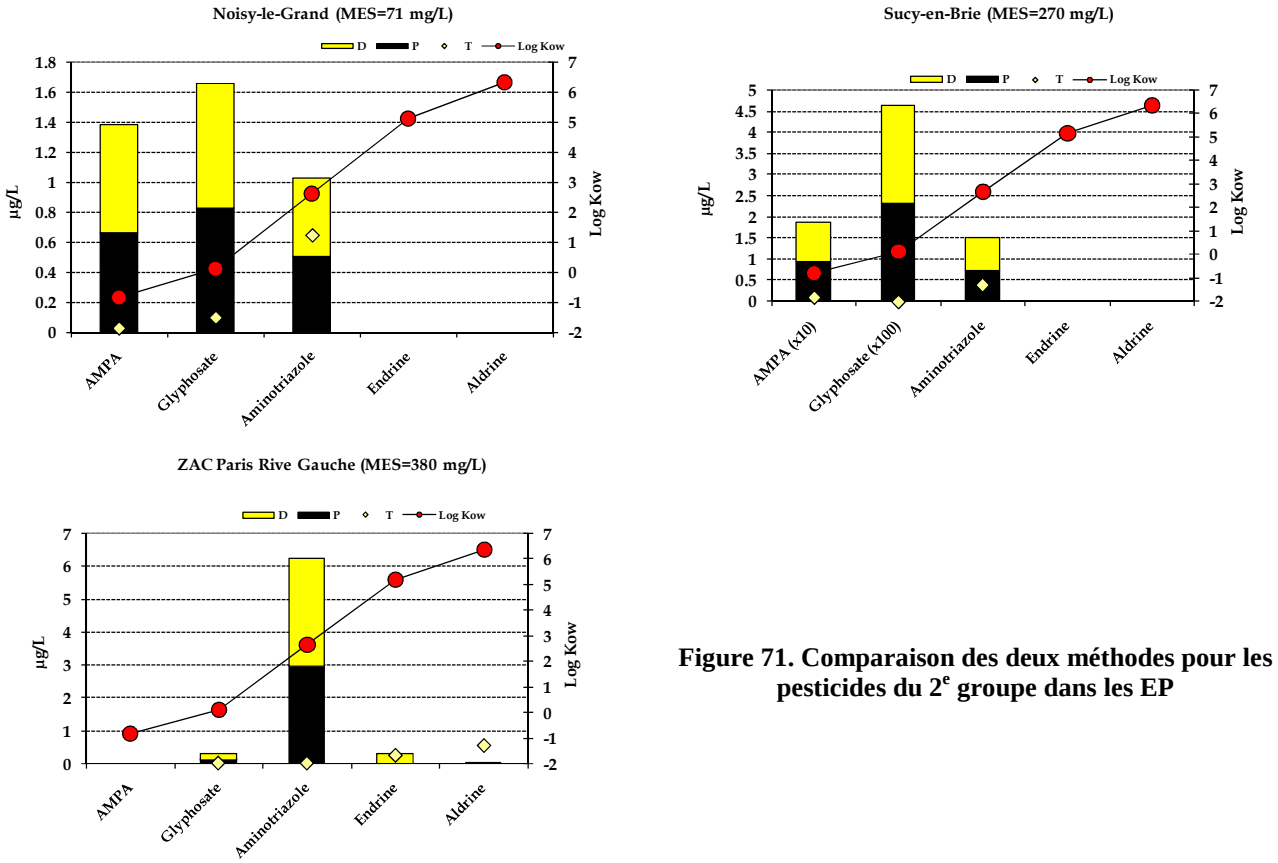


Figure 71. Comparaison des deux méthodes pour les pesticides du 2e groupe dans les EP

Une tendance se dégage pour la répartition entre les phases dissoute et particulaire pour tous les échantillons (Figure 71). Presque tous ces contaminants se retrouvent aussi bien en phase dissoute que particulaire, cette dernière prédomine pour AMPA, glyphosate et aminotriazole. La fraction particulaire s'avère difficilement quantifiable par la méthode « standard ». Ainsi, la sous-estimation par la méthode « standard » apparaît plus marquée pour l'AMPA et le glyphosate (1,58 < (D+P)/T < 15 000) comme le souligne la Figure 72.

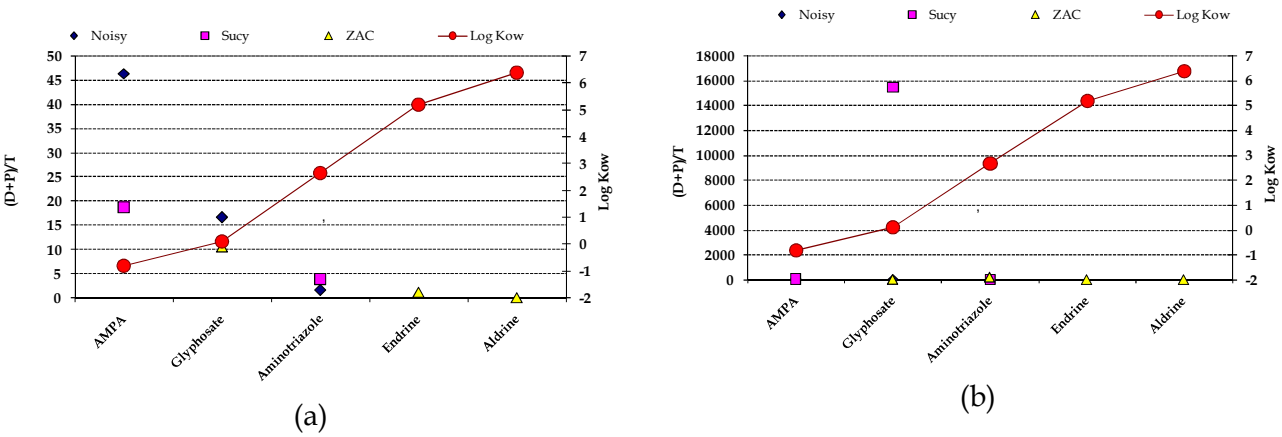


Figure 72. Comparaison entre LogKow et rapport (D+P)/T compris entre (a) 0 et 50 et (b) entre 0 et 18000 pour les pesticides du 2e groupe dans les EP

Pour l'aminotriazole et l'endrine, l'une ou l'autre des méthodes peut être appliquée indifféremment. L'aldrine, détectée uniquement dans l'échantillon de la ZAC Paris Rive Gauche (lors de l'analyse de la phase totale et absente lors de l'analyse par screening), se singularise. La méthode par « screening » aboutit à une concentration plus faible que la méthode « standard » ((D+P)/T = 0,05).

VII.2.2 Eaux usées

L'aminotriazole et l'AMPA ont été les deux seuls pesticides du deuxième groupe observés dans les EUTS, majoritairement en phase particulaire (Figure 73).

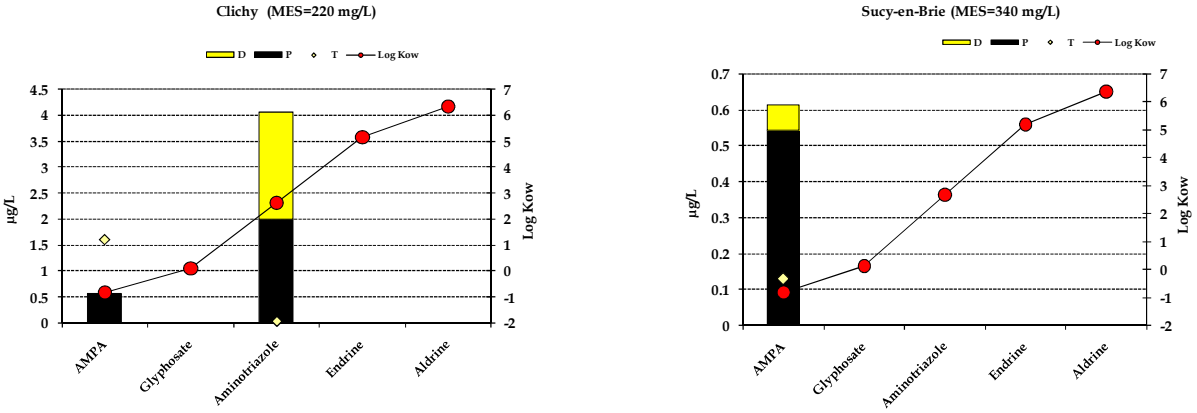
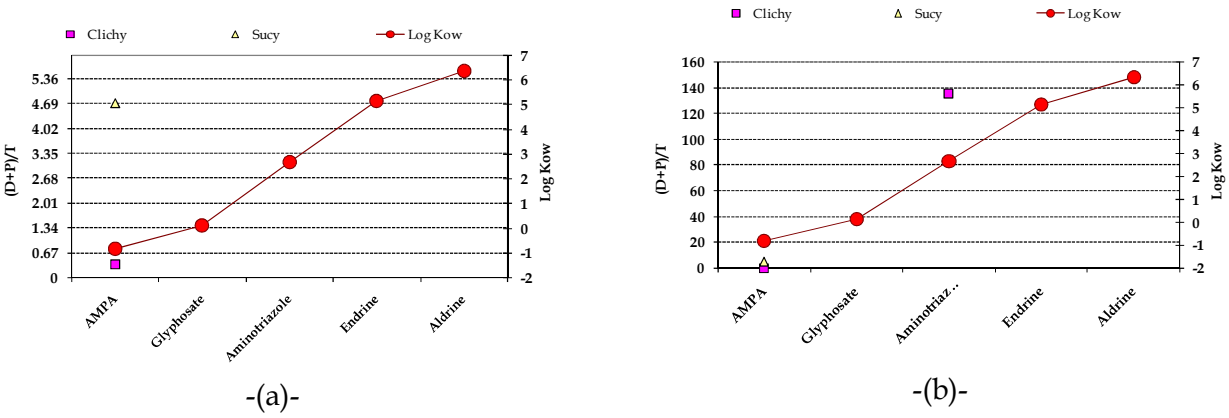


Figure 73. Comparaison des deux méthodes pour les pesticides du 2e groupe dans les EUTS

En comparant les deux méthodes, le même constat que celui observé pour les EP apparaît, à savoir que la méthode « standard » est la moins adaptée (Figure 74).



-(a)- -(b)-

Figure 74. Comparaison entre LogKow et rapport (D+P)/T compris entre (a) 0 et 6 et (b) entre 0 et 160 pour les pesticides du 2e groupe dans les EUTS

VIII. DEHP

VIII.1 Eaux pluviales

Bien que le DEHP soit une substance hydrophobe (LogKow=7,23), il est majoritairement présent dans la phase dissoute des échantillons EP, de l'ordre de 64 à 84 % (Figure 75). Sa concentration est sous-estimée par la méthode « screening » pour deux échantillons (Noisy-le-Grand (r = 0,17) et Sucy-en-Brie (r = 0,32)) alors que les deux méthodes donnent des concentrations comparables pour l'échantillon de la ZAC Paris Rive Gauche (r = 1,23). A partir de ces résultats, il semblerait qu'aucune corrélation ne puisse être établie entre le caractère hydrophobe de cette substance (Log Kow) et la valeur du rapport (D+P)/T (Figure 76).

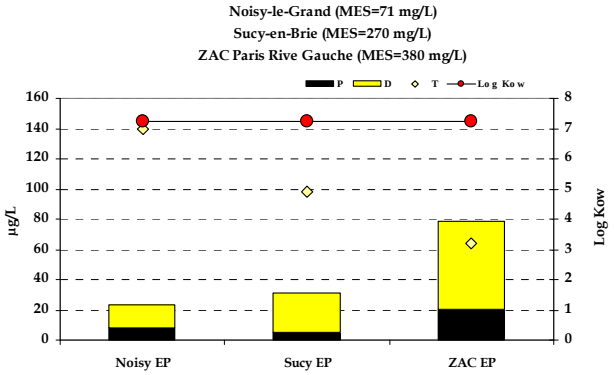


Figure 75. Comparaison des deux méthodes pour le DEHP dans les EP

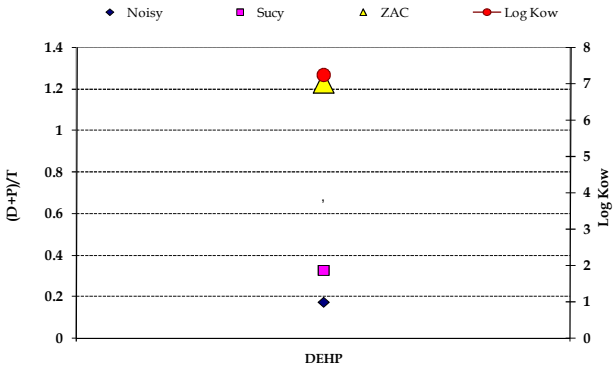


Figure 76. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour le DEHP dans les EP

VIII.2 Eaux usées

Les résultats pour les échantillons EUTS sont identiques à ceux des échantillons EP (Figure 77), même si la sous-estimation par la méthode « screening » est moins marquée que précédemment avec un rapport compris entre 0,5 et 0,7 (Figure 78). La méthode « standard » semble plus appropriée pour l'analyse du DEHP.

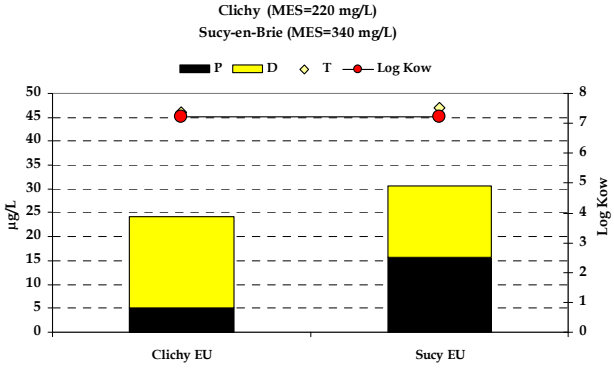


Figure 77. Comparaison des deux méthodes pour le DEHP dans les EUTS

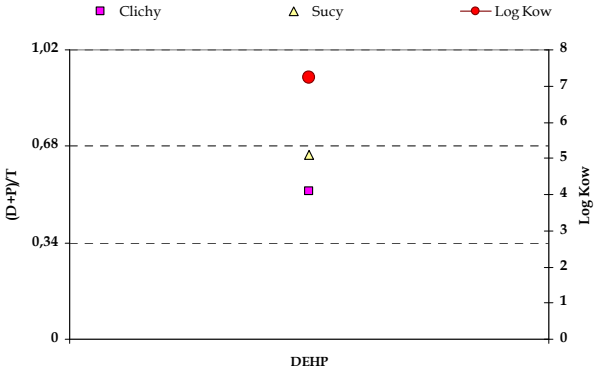


Figure 78. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour le DEHP dans les EUTS

IX. Conclusion

L'objectif principal de ce travail était de vérifier si la méthode analytique utilisée lors du screening s'avère une bonne alternative à la méthode dite « standard » pour mesurer les polluants organiques (41 substances) dans les eaux urbaines. Malgré un nombre limité d'échantillons, nos résultats indiquent clairement que c'est bien le cas pour la grande majorité des familles chimiques. Par ailleurs, la méthode « standard » ne permet pas toujours d'évaluer les composés hydrophobes (Log Kow > 3) HAP, PCB, alkylphénols, notamment lorsqu'ils sont principalement particulaires, induisant des sous-estimations importantes des niveaux de contamination. De plus, certaines substances n'ont jamais été détectées par la méthode « standard » alors que la méthode « screening » le permettait. Pour les EU, ce phénomène semblerait moins marqué.

Nos résultats confirment les appréhensions relatives à la mesure des polluants organiques visés par la réglementation. Plus particulièrement, lorsqu'il s'agit d'évaluer la qualité d'une rivière ou l'impact de rejets urbains de temps de pluie. Il semble donc nécessaire de :

- mieux évaluer les méthodes « standard » au sein des laboratoires accrédités et leur application à des mesures dans le cadre de la DCE,
- d'utiliser préférentiellement une méthode du type « screening » pour analyser à la fois les phases dissoute et particulaire au lieu de l'échantillon brut surtout pour les substances hydrophobes. Toutefois cela nécessite le développement de nouvelles méthodes d'analyse sur phase particulaire. Des efforts doivent être consentis dans ce sens (rapprochement avec la pratique des boues).

De plus, la connaissance, de la répartition des contaminants entre phases particulaire et dissoute est une information de tout premier plan (i) pour orienter des stratégies de gestion des EU et des EP et (ii) pour mieux comprendre le devenir des contaminants rejetés dans le milieu récepteur notamment dans l'optique de développer des modèles en écotoxicologie. Nos résultats fournissent des données expérimentales novatrices qui pourraient être utilisées en lieu et place de valeurs théoriques (Tableau 34).

Tableau 34. Synoptique sur le choix de la méthode analytique (« standard » ou « par screening ») à retenir suivant la famille et la matrice

	Eaux pluviales			Eaux usées de temps sec		
Méthode / **Familles**	« Standard »	« Par screening »	Les deux	« Standard »	« Par screening »	Les deux
Organoétains		X				X
HAP		X			X	
PCB		X		-	-	-
Alkylphénols			X			X
Chlorophénols		X			X	
Pesticides						
1er groupe			X		X	
2e groupe		X			X	
DEHP	X			X		

PARTIE III. CARACTERISATION DES EAUX URBAINES

« « L'envie de savoir »est le plus puissant moteur humain »

Bernard Werber

Chapitre 6 - Occurrence des polluants dans les matrices urbaines

Ce chapitre présente l'occurrence des 88 substances chimiques individuelles recherchées sur les différentes matrices urbaines concernées par ce travail : eaux pluviales (réseau séparatif), retombées atmosphériques, eaux usées de temps sec issu du réseau séparatif (EUTS-séparatif) et du réseau unitaire (EUTS-unitaire) ainsi que les dépôts du réseau unitaire (couche organique et dépôt grossier). Afin de faciliter les comparaisons entre sites et/ou matrices, il est nécessaire de raisonner d'abord qualitativement sur la présence ou non (l'occurrence) de telle ou telle substance dans ces différents échantillons. Le but de ce chapitre est donc de s'intéresser à l'occurrence des différentes substances dans l'ensemble des matrices urbaines étudiées. Ainsi les substances présentes dans la majorité des échantillons seront mises en évidence et focaliseront notre intérêt alors que celles qui n'auront jamais été observées ne seront plus considérées par la suite dans nos interprétations. Les concentrations, les sources urbaines probables pour chaque substance et pour chaque matrice seront discutées en détail dans les prochains chapitres.

I. Méthodologie

Les résultats du screening sont exprimés en µg/L pour les concentrations dans les phases totale ou dissoute alors que les teneurs sont exprimées en µg/g de matières sèches pour la phase particulaire. Nous considérerons alors qu'une substance est :

- présente si elle possède une concentration/teneur supérieure à LD dans au moins une des phases (D, P) ou sur l'échantillon brut (T) dans le cas des composés organiques volatils (COV) ;
- absente quand sa concentration/teneur est inférieure à LD pour toutes les phases.

Cette approche est appliquée pour étudier l'occurrence des polluants dans une matrice donnée (EP et EU) en groupant, dans un premier temps, les échantillons d'une même matrice. Puis chaque site est étudié seul pour identifier les polluants qu'il génère et qui le distingue d'un autre site. Pour faire, nous calculerons alors :

(1) l'occurrence $_{ij}$ soit le pourcentage de présence de la substance (i) pour la matrice ou le site (j) comme suit :

$$\text{occurence}_{ij}\ (\%) = \frac{s_i}{n_j} \times 100$$

Où

s_i est le nombre de fois que la substance (i) est présente dans un échantillon pour une matrice ou un site (j).

n_j est le nombre d'échantillons relatif à une matrice ou un site.

(2) le pourcentage de substances détectées dans un échantillon parmi celles recherchées pour chacune des phases :

$$\text{substances détectées } (\%) = \frac{s_{\text{détectées}}}{N} \times 100$$

où

$s_{\text{détectées}}$ est le nombre de substances détectées sur un site ou une matrice.

N est le total des substances recherchées dans la phase.

Le nombre de substances recherchées dépend de la phase analysée, pour mémoire, ainsi :

- pour les phases dissoute, particulaire et l'échantillon total (D+P) : N = 73
- pour l'échantillon brut (ou phase totale) T (COV) : N = 15
- pour un échantillon (D+P+T) : N = 88

(3) la proportion de substances détectées parmi les substances dangereuses prioritaires (sdp, n = 26), substances prioritaires (sp, n = 17) ou les autres substances considérées comme plus spécifiques de la pollution urbaine (autres, n= 45).

II. Occurrence des polluants dans les eaux pluviales

Au total, 20 échantillons d'eaux pluviales ont été échantillonnés sur l'ensemble des trois sites (Sucy-en-Brie, Noisy-le-Grand et ZAC Paris Rive Gauche). Cependant le screening complet, sur la totalité des 88 polluants, n'a pu être appliqué que sur 13 échantillons, conséquence de problèmes techniques survenus sur le terrain. Pour cette raison, seuls ces 13 échantillons sont pris en compte pour l'étude de l'occurrence des polluants dans les eaux pluviales.

Le screening a ainsi révélé que les eaux pluviales contiennent 55 substances individuelles différentes, soit 62,5 % des substances recherchées. Le Tableau 35 dresse le bilan du nombre de substances retrouvées dans l'ensemble des échantillons d'eaux pluviales pour les trois sites étudiés, en fonction de la classification des substances selon :

- leur appartenance à la liste de la DCE (sp : substances prioritaires ou sdp : substances dangereuses prioritaires) ou autres substances considérées comme plus spécifiques de la pollution urbaine ;
- la phase analysée : dissoute (D) ou particulaire (P) ou échantillon brut (T) ;
- l'échantillon global : (D+P) correspond à la présence de la substance dans au moins l'une des 2 phases D ou P, et (D+P+T) permet de déterminer les substances observées dans au moins l'une des 3 phases.

Tableau 35. Nombre de substances dans les EP par site, par phase et par type

	n échantillon	D	P*	D+P	T	sp	sdp	Autres	D+P+T
Recherchées		73	73	73	15	26	17	45	88
ZAC Paris Rive Gauche	4	23	36	41	5	10	6	30	46
Noisy-le-Grand	4	22	38	44	1	10	8	27	45
Sucy-en-Brie	5	30	39	45	0	11	7	27	45
EP synthèse	**13**	**34**	**42**	**50**	**5**	**12**	**8**	**35**	**55**

D : phase dissoute, P : phase particulaire, T : phase totale, D+P : phase D et/ou phase P*

Parmi ces substances, 64 % appartiennent à la liste que nous avions établie afin de mieux caractériser la pollution d'origine urbaine (Zgheib *et al.* 2008c), soit 35 sur 55, ce qui constitue le groupe majoritaire dans les EP. *De facto*, 36 % des substances dérivent de la DCE : 22 % sont des substances prioritaires et 14 % des substances dangereuses prioritaires. Nos résultats montrent que seulement 5 COV ont été identifiés dans les eaux pluviales et que 50 substances organiques ou métalliques ont été observées dans au moins l'une des phases dissoute ou particulaire (D+P), alors que 33 substances n'ont jamais été quantifiées. Globalement, le nombre total de substances dans les eaux pluviales quel que soit le site est comparable. Mais, s'agit-il des mêmes substances ?

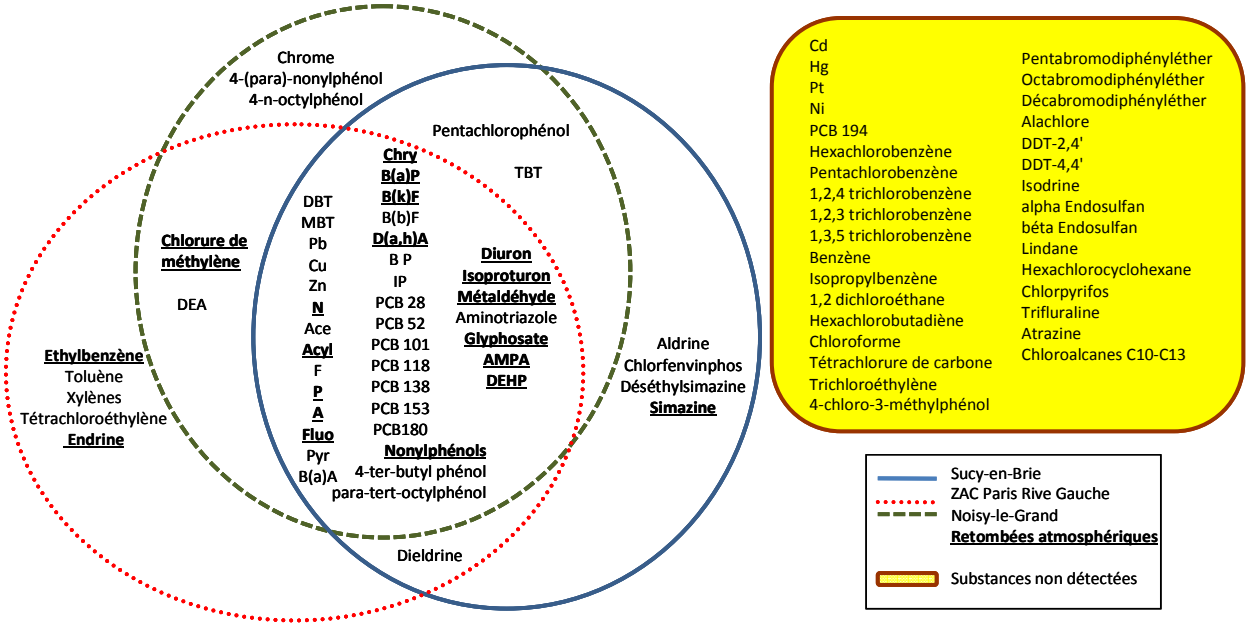


Figure 79. Schéma récapitulatif de la présence des 88 substances dans les eaux pluviales

Les substances les plus fréquemment détectées appartiennent majoritairement aux familles chimiques suivantes : métaux, HAP, PCB, alkylphénols, organoétains, phtalates et pesticides. Certains chlorophénols et COV ont également été observés mais dans une moindre mesure. Aucun chloroalcane, ni PBDE et chlorobenzène n'a été détecté dans les eaux pluviales. Les occurrences pour l'ensemble de ces molécules sont illustrées Figure 79, sur laquelle les résultats des retombées atmosphériques collectées à Sucy-en-Brie apparaissent comme éléments de comparaison.

II.1 Substances quantifiées en fonction du site

Les informations concernant l'occurrence site par site sont illustrées Figure 80 pour la ZAC Paris Rive Gauche, Figure 81 pour Noisy-le-Grand et enfin Figure 82 pour Sucy-en-Brie ; seules les substances ayant une concentration supérieure à la limite de détection sont considérées. Plus précisément, les eaux pluviales dévoilent les caractéristiques suivantes :

- Les 16 HAP ont été systématiquement quantifiés dans tous les échantillons pour tous les sites. Ils sont donc ubiquistes ;
- Le DEHP, substance prioritaire, est également présent dans tous les échantillons ;
- Bien que l'utilisation des PCB a été progressivement restreinte en France dès 1979 avec l'interdiction de l'utilisation des PCB dans les applications « ouvertes » (encres, adhésifs, additifs dans certaines huiles…), puis en 1987 avec l'interdiction de la vente, l'acquisition ou la mise sur le marché d'appareils contenant des PCB (transformateurs, condensateurs), tous les PCB, à l'exception du congénère 194, ont été observés pour tous les sites avec une occurrence toujours supérieure à 75 % ;
- Sur les sites de Noisy-le-Grand et de la ZAC Paris Rive Gauche, sites urbains denses, trois métaux, Cu, Pb et Zn ont été quantifiés dans tous les échantillons. Pour Sucy-en-Brie, site pavillonnaire, la tendance est identique pour Cu et Zn, alors que Pb est présent dans une moindre proportion soit 77 % des cas. Le Cr, quant à lui, n'a été détecté que dans seulement 67 % des échantillons de Noisy-le-Grand ;
- En ce qui concerne les organoétains, seuls le DBT et le MBT sont communs à tous les sites mais dans des proportions variant d'un site à un autre : 100 % pour les deux substances sur les sites de Noisy-le-Grand et de la ZAC Paris Rive Gauche. Pour Sucy-en-Brie, le DBT est présent dans 83 % des échantillons alors que le MBT l'est dans un tiers. Le TBT, substance dangereuse prioritaire, n'a été observé que sur Noisy-le-Grand et Sucy-en-Brie, dans 100 % et 17 % des échantillons respectivement ;
- Deux pesticides, faisant partie des substances prioritaires, à savoir l'isoproturon et le diuron sont respectivement présents dans 60 et 100 % des échantillons d'eaux pluviales. De plus, tous ces échantillons étaient aussi contaminés par 4 autres pesticides (métaldéhyde, aminotriazole, glyphosate et son principal produit de dégradation l'AMPA). Le produit de dégradation de l'atrazine (herbicide interdit depuis 2003 en France), la déséthylatrazine (DEA), est commun aux deux sites urbains denses, alors que la dieldrine (interdite depuis 1994) a été mesurée sur la ZAC Paris Rive Gauche (25 %) et Sucy-en-Brie (60 %). D'autre part, certains pesticides ont été détectés sans toutefois pouvoir être quantifiés, car leurs concentrations étaient inférieures à la limite de quantification. C'était le cas par exemple pour Noisy-le-Grand (simazine (n= 4) et son produit de dégradation la déséthylsimazine (n=2), métaldéhyde (n=3), atrazine (n=4) et son produit de dégradation (n=1) et

isoproturon (n=1)), pour la ZAC Paris Rive Gauche (atrazine (n=1), simazine (n=1) et déséthylatrazine (n=1)) et pour Sucy-en-Brie (atrazine (n=2) et déséthylatrazine (n=1)) ;

- Trois alkylphénols ont été remarqués dans plus de 75 % des échantillons, tous sites confondus : nonylphénols, para-ter-butylphénol et para-tert-octylphénol. Le site de Sucy-en-Brie est contaminé par tous les alkylphénols dans plus de 25 % des cas ;
- Les COV constituent le groupe de substances le moins observé dans les eaux pluviales, contrairement à ce qui a été rapporté pour les EU de rejets de STEP dans le cadre de l'étude menée par l'INERIS. Ils étaient en effet présents dans 46 % des échantillons, les classant juste derrière les métaux et les HAP (Greaud-Hoveman *et al.* 2008). Ceci souligne leur forte origine domestique et industrielle. Ici, aucun COV n'a été mis en évidence à Sucy-en-Brie. Parmi les COV recherchés, le seul chlorure de méthylène a été mesuré sur les deux sites urbains denses dans plus de 50 % des échantillons. Dans une moindre mesure (25 % des cas), les BTEX (éthylbenzène, toluène et xylènes) ont été aussi observés. Par ailleurs, les EP, issues du site urbain très dense de la ZAC Paris Rive Gauche, contiennent également toujours du tétrachloroéthylène (100 % des cas) dont l'origine diffuse est généralement liée à son utilisation dans les milieux de nettoyage à sec et de dégraissage (Rule *et al.* 2006b) ;
- Enfin, le pentachlorophénol est présent dans 25 % des échantillons sur les sites de Noisy-le-Grand et Sucy-en-Brie. Sur la ZAC Paris Rive Gauche, il a été détecté dans un seul échantillon sans être quantifiable (<LQ). Le pentachlorophénol entre dans la composition des insecticides et des fongicides (Rule *et al.* 2006b; Matamoros *et al.* 2007). Il n'avait pas été observé dans les eaux de ruissellement à Londres, son absence serait liée à l'interdiction de son usage (Rule *et al.* 2006b).

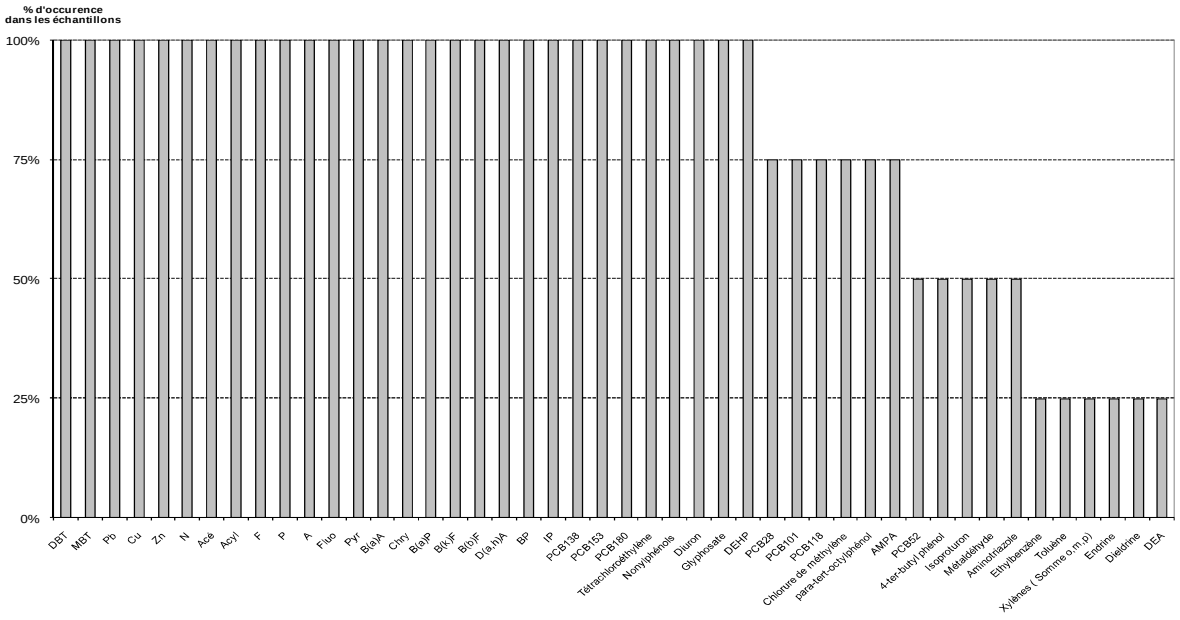


Figure 80. Occurrence pour la ZAC Paris Rive Gauche dans les EP

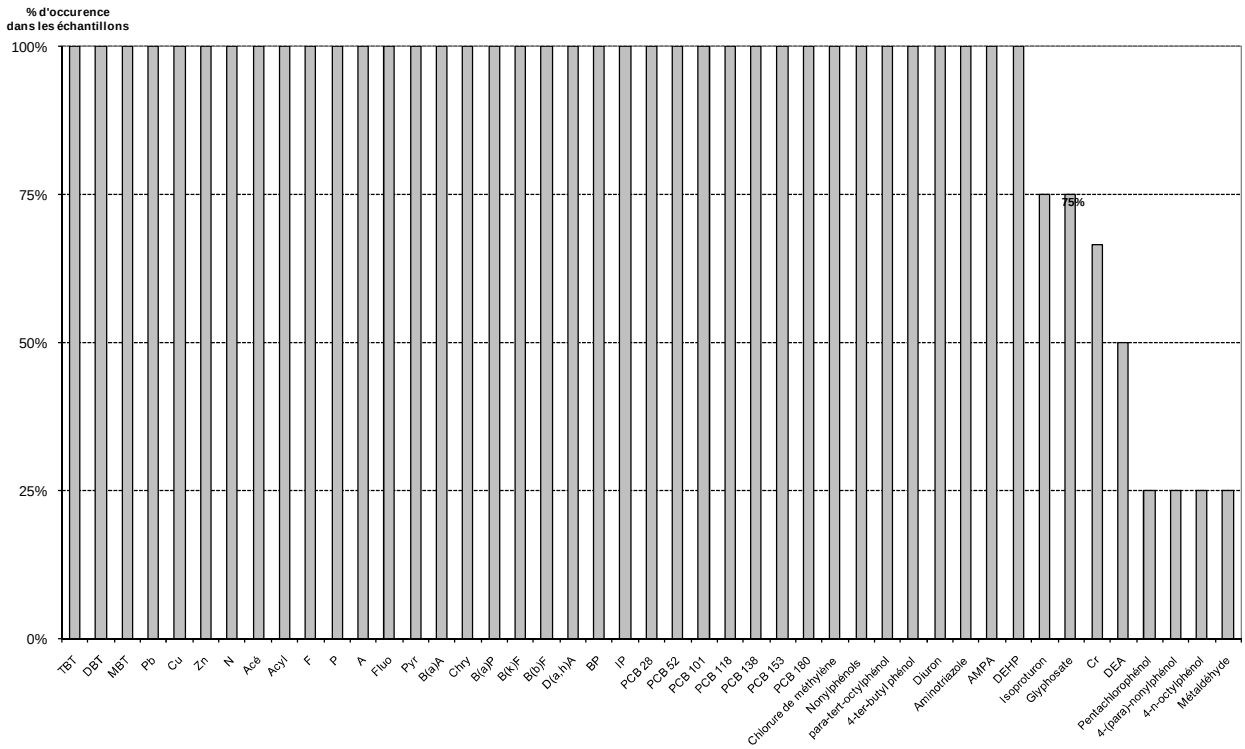


Figure 81. Occurrence pour Noisy-le-Grand dans les EP

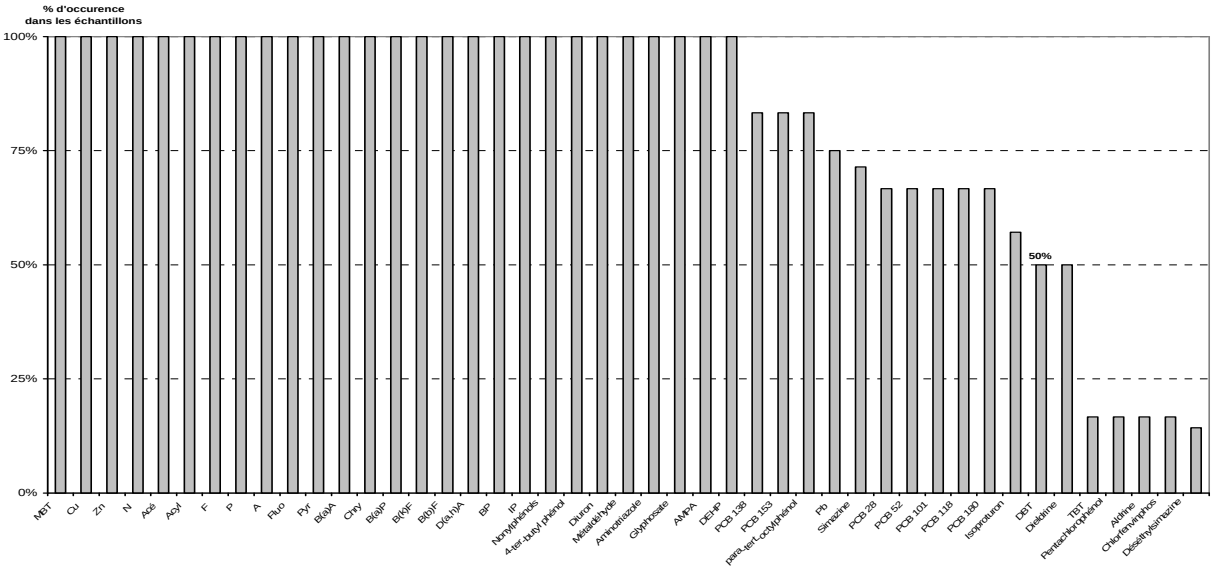


Figure 82. Occurrence pour Sucy-en-Brie dans les EP

II.2 Substances détectées occasionnellement

Comme il avait été spécifié dans le cahier des charges du screening, toutes substances supplémentaires détectées devaient être notifiées. Parmi ces molécules, il s'agissait essentiellement de pesticides qui ont été identifiés, à savoir :

- des herbicides : terbutryne, carbétamide, chlortoluron, carbendazime, acétochlor, métolachlor (interdit en France), isoxaben, flazasurfuron, propachlor ;
- des fongicides : propiconazole, myclobutanil, prochloraz ;
- des insecticides : pirimicarbe ;

- certains produits de dégradation du diuron : (1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée, 3,4 dichlorophényl 1-(3,4-dichlorophényl)-urée, 3-méthylurée ; 3,4 dichlorophényl urée.

En tenant compte du nombre d'échantillons analysés sur chaque site, le Tableau 36 présente un synoptique de l'occurrence de toutes les substances en relation avec l'occupation des sols. Les substances sont ainsi regroupées : jamais détectées, quantifiées au moins une fois sur l'un des sites, quantifiées sur deux sites, et quantifiées sur tous les sites.

II.3 Conclusion sur l'occurrence des polluants dans les EP

Les principales conclusions concernant l'occurrence des substances dans les eaux pluviales sont qu'elles peuvent véhiculer jusqu'à 55 substances individuelles en milieu urbain dont 38 sont ubiquistes, leur présence ne dépend pas de l'occupation du sol alors que les 17 restantes sembleraient plus spécifiques d'un site.

Substances spécifiques d'un site. Si on se concentre sur les composés spécifiques à chaque site, on note que la ZAC Paris Rive Gauche, représentatif d'un site urbain très dense, se distingue par la présence de certains COV, dont le chlorure de méthylène, commun avec Noisy-le-Grand, autre site à forte densité urbaine, mais absent des échantillons du site pavillonnaire de Sucy-en-Brie. Ce dernier est marqué par la présence d'un nombre important de pesticides (aldrine, simazine, déséthylsimazine, chlorfenvinphos) qui lui sont propres. Enfin, Cr, 4-(para)-nonylphénol et 4-n-octylphénol n'ont été observés que sur des échantillons de Noisy-le-Grand (Figure 83).

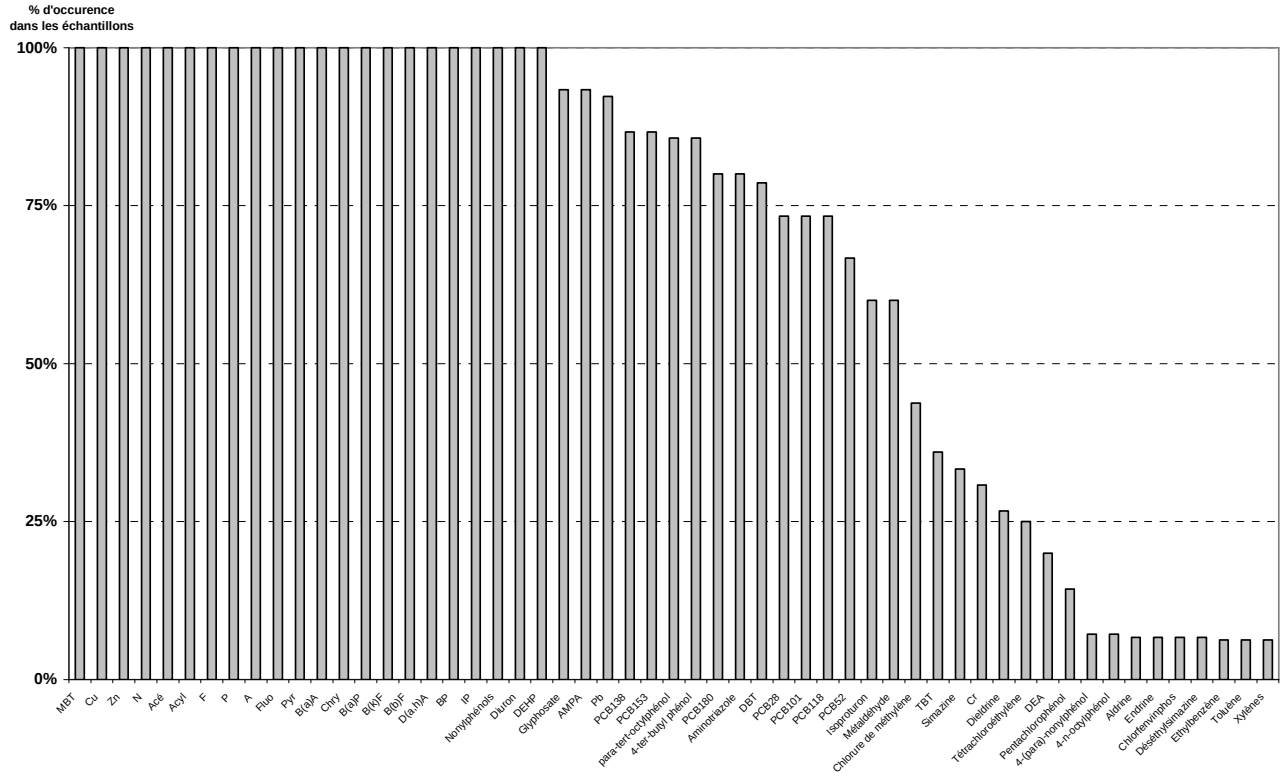


Figure 83. Occurrence dans les eaux pluviales des 55 substances observées

Substances absentes. 33 substances n'ont jamais été détectées. Leur concentration était toujours inférieure à la limite de détection. Il s'agit de certains métaux (Cd, Hg, Pt et Ni), du PCB 194, des chlorobenzènes (tri, hexa et penta chlorobenzène), de la plupart des COV (benzène, chloroforme, trichloroéthylène, isopropylbenzène, 1,2-dichloroéthane, hexachlorobutadiène, tétrachlorure de carbone, trichloroéthylène), du 4-chloro-3-méthylphénol, des PBDE, de certains pesticides (alachlore, DDT-2,4', DDT-4,4', isodrine, α-endosulfan, β-endosulfan, lindane, α-hexachlorocyclohexane, chlorpyrifos, trifluraline, atrazine) et des chloroalcanes C10-C13.

L'absence des COV peut être liée :

- à un biais lors du prélèvement qui n'apparaît pas adapté pour l'analyse de ces substances. L'échantillon n'est pas prélevé instantanément et conditionné directement mais après la fin de l'événement pluvieux. Il existe des risques de pertes ;
- aux propriétés physico-chimiques notamment leur volatilité élevée, qui participerait à leur transfert vers l'atmosphère, et leur temps de résidence dans l'échantillon serait court.

D'autre part, plusieurs raisons peuvent expliquer la non-détection de certains pesticides. La principale raison serait l'arrêt de leur utilisation. La plupart des pesticides recherchés sont désormais interdits d'usage en France, même s'il apparaît que cela n'implique pas toujours une relation de cause à effet (cas de l'atrazine). La deuxième raison serait que le produit n'a pas été appliqué ou dans des quantités très faibles. Pour confirmer cela, un suivi, plus important, aurait été nécessaire, avec des prélèvements effectués lors des périodes d'application de ces produits (au

printemps et en automne) sur tous les sites. Ce point ne faisait pas partie des objectifs de ce travail et sa mise en œuvre se serait avérée périlleuse au regard de l'éloignement des sites.
Une autre raison pourrait expliquer la non-détection de composés dans les eaux pluviales en relation avec leurs caractéristiques physico-chimiques. Certains des composés étudiés sont en effet très peu persistants et présentent des temps de demi-vie courts dans les sols, dans l'atmosphère et dans les eaux, c'est notamment le cas des organo-phosphorés.

Une dernière hypothèse se situerait dans la méthodologie analytique. En effet, il se peut que les limites de détection associées aux méthodes analytiques du laboratoire accrédité prestataire soient trop élevées rendant impossible la quantification de certaines substances. En effet, il est apparu que les PBDE dissous et certains métaux (Cd, Ni) n'ont jamais été observés lors du screening alors qu'ils ont pourtant été quantifiés sur certains échantillons analysés par nos soins avec des limites de détection plus faibles que celles fournies par le laboratoire prestataire.

Tableau 36. Récapitulatif sur l'occurrence dans les EP en fonction de l'occupation des sols

Jamais $n_{substance}$ = 33	**Au moins une fois sur l'un des sites** $n_{substance}$ = 12			**Présent sur 2 sites** $n_{substance}$ = 5	**Présent sur tous les sites** $n_{substance}$ = 38	
	Noisy-le-Grand	**Sucy-En-Brie**	**ZAC Rive Gauche**			
Cadmium	Chrome	Aldrine	Ethylbenzène	Chlorure de méthylène (Noisy & ZAC)	Dibutylétain cation	Métaldéhyde
Mercure	4-(para)-nonylphénol	Chlorfenvinphos	Toluène	Pentachlorophénol (Noisy&Sucy)	Monobutylétain cation	Aminotriazole
Nickel	4-n-octylphénol	Déséthylsimazine	Xylènes	Dieldrine (Sucy&Zac)	Plomb	Glyphosate
Platine		Simazine	Tétrachloroéthylène	Déséthylatrazine (Noisy&Zac)	Cuivre	AMPA
PCB 194			Endrine	Tributylétain cation (Noisy & Sucy)	Zinc	DEHP
Hexachlorobenzène	**Substances détectées sans être quantifiées**	**Substances supplémentaires quantifiées**	**Substances supplémentaires quantifiées**		Naphtalène	
Pentachlorobenzène					Acénaphtène	
1,2,4 trichlorobenzène					Acénaphtylène	
1,2,3 trichlorobenzène	Simazine	Terbutryne	Terbutryne		Fluorène	
1,3,5 trichlorobenzène	Déséthylsimazine	Carbétamide	Carbétamide		Phénanthrène	
Benzène	Atrazine	Chlortoluron	Chlortoluron		Anthracène	
Isopropylbenzène		Carbendazime	Carbendazime		Fluoranthène	
1,2 dichloroéthane			1-(3,4-Dichlorophényl)-3-méthylurée		Pyrène	
Hexachlorobutadiène		3,4-dichlorophényl-3-méthylurée			Benzo[*a*]anthracène	
Chloroforme		3,4-dichlorophényl urée			Chrysène	
Tétrachlorure de carbone		1-(3,4-Dichlorophényl)-3-méthylurée			Benzo[*a*]pyrène	
Trichloroéthylène		1-(3,4-Dichlorophényl)-urée			Benzo[*k*]fluoranthène	
4-chloro-3-méthylphénol					Benzo[*b*]fluoranthène	
Pentabromodiphényléther		Propiconazole			Dibenz[*a,h*]anthracène	
Octabromodiphényléther		Acétochlor			Benzo[*ghi*]pérylène	
Decabromodiphényléther		Métolachlor			Indeno[*1,2,3-cd*]pyrène	
Alachlore		Myclobutanil			PCB 28	
DDT-2,4'		Prochloraz			PCB 52	
DDT-4,4'		Isoxaben			PCB 101	
Isodrine		Pirimicarbe			PCB 118	
α-endosulfan					PCB 138	
β-endosulfan		Propachlor			PCB 153	
Lindane		Flazasulfuron			PCB 180	
Hexachlorocyclohexane					Nonylphénols	
Chlorpyrifos					para-tert-octylphénol	
Trifluraline					4-ter-butyl phénol	
Atrazine					Diuron	
Chloroalcanes C10-C13					Isoproturon	

$n_{substance}$ = *nombre de substance appartenant à ce groupe*

III. Occurrence dans les eaux usées

Deux types d'échantillons d'eaux usées ont été étudiés dans le cadre de cette thèse : les eaux usées de temps sec d'un site unitaire (Clichy : EUTS-unitaire) et les eaux usées de temps sec d'un site séparatif pavillonnaire (Sucy-en-Brie : EUTS-séparatif). Afin d'évaluer l'occurrence des 88 polluants urbains, 4 échantillons sur chacun des sites ont été analysés lors du screening. Ce dernier a révélé la présence de 54 substances dans les EUTS-unitaire et 41 substances dans les EUTS-séparatif, soit respectivement 61 % et 47 % des 88 substances recherchées.

Le nombre de substances retrouvées dans les EU pour chaque site et pour chacune des phases est récapitulé dans le Tableau 37. A titre indicatif, les échantillons nommés « STEP Seine Centre » correspondent aux échantillons collectés par Gasperi (2009) dans le cadre du programme OPUR pour l'évaluation de l'efficacité des stations d'épuration vis-à-vis de l'élimination des polluants prioritaires. La méthodologie du screening, développée dans le cadre de ce travail, fut appliquée sur ces échantillons d'eaux usées en entrée de la station d'épuration de Seine Centre (n = 3). Ces eaux usées ont préalablement transité par le site de Clichy et les résultats obtenus sont comparés à ceux de nos échantillons prélevés à Clichy. De ce fait, nous regroupons sous le nom « Récap. EUTS-unitaire » la totalité des échantillons d'eaux usées unitaires de temps sec.

Tableau 37. Nombre de substances dans les EU par site, par phase et par type

	$n_{échantillon}$	D	P*	D+P	T	Sp	Sdp	Autres	D+P+T
Recherchées		73	73	73	15	26	17	45	88
Clichy	4	29	34	47	7	12	7	35	54
STEP Seine Centre	3	27	32	44	7	14	7	30	51
Sucy-en-Brie	4	21	30	36	5	10	7	24	41
Récap. EUTS- unitaire	**7**	**32**	**39**	**51**	**8**	**15**	**7**	**37**	**59**
Récap. EUTS-séparatif	**4**	**21**	**30**	**36**	**5**	**10**	**7**	**24**	**41**

III.1 Eaux usées unitaires

Les eaux usées transitant à Clichy véhiculent un total de 54 substances (soit 61 % des substances recherchées), quantifiées au moins une fois dans l'une des phases analysées. 34 substances n'ont jamais été retrouvées sur aucun des 4 échantillons. Les substances observées se répartissent en 19 substances appartenant à la liste de la DCE (12 substances prioritaires et 7 substances dangereuses prioritaires) et 35 appartenant aux substances spécifiques de notre étude.

En comparant le nombre de polluants observés à Clichy à ceux transitant par Clichy mais collectés en entrée de STEP (Tableau 37), nous remarquons une similitude entre les occurrences observées sur les deux sites. Les eaux d'entrée de STEP véhiculent 51 substances individuelles (soit 58 % des substances recherchées). Afin de généraliser les résultats sur l'occurrence des polluants dans les eaux usées unitaires, nous avons regroupé les 2 types d'échantillons. Ainsi, les eaux usées unitaires véhiculent 59 substances différentes, parmi lesquelles 37 substances, soit 63 %, sont issues de la liste caractéristique des pollutions d'origine urbaine, 7 (12 %) sont des substances dangereuses

prioritaires et 15 (25 %) des substances prioritaires. Le nombre de substances individuelles a augmenté par rapport à chacun des types considérés individuellement. Ceci provient de la présence de substances spécifiques à l'un ou l'autre de ces deux échantillons.

Quelles sont donc les substances communes et celles qui sont spécifiques ? À quelles familles chimiques appartiennent-elles ? Afin de répondre à ces interrogations, nous allons dresser, comme pour les eaux pluviales, un bilan représentant d'une part l'occurrence des contaminants identifiés dans les eaux usées unitaires de temps sec de Clichy (Figure 84), et d'autre part celui des eaux usées en entrée de STEP à Seine Centre (Figure 85). Sans grande surprise, quasiment les mêmes molécules ont été identifiées sur les deux sites, en effet 46 substances sont communes à l'ensemble des échantillons. Nous observons dans les eaux usées de temps sec que :

- Les organoétains (TBT, DBT et MBT) ont tous été identifiés avec une occurrence allant de 50 à 100 % selon le composé. Ces occurrences sont comparables à celles de la littérature (Gasperi *et al.* 2008; Pojer 2008) ;
- Deux métaux (Zn et Cu) sont présents dans 100 % des échantillons, confirmant le constat d'autres auteurs (Garnaud 1999; Rule *et al.* 2006a; Gasperi *et al.* 2008) ;
- De même, les 16 HAP et le DEHP ont été quantifiés dans tous les échantillons. Ce qui est différent de ce que rapportent d'autres études sur l'analyse des HAP, sur échantillon brut, dans les eaux usées de temps sec du réseau Parisien (Gasperi *et al.* 2008), où l'occurrence de chacun des 16 HAP variait entre 0 et 75 % ;
- Plusieurs PCB (les congénères 28, 138 et 153) ont été observés. Toutefois leur occurrence apparaît beaucoup plus faible (25-100 %) ;
- Deux pesticides, appartenant aux substances prioritaires, sont communs aux deux sites, il s'agit du diuron (100 %) - observé également par (Gasperi *et al.* 2008) - et de l'isoproturon (à une occurrence de 67 % et 25 % respectivement pour Clichy et Seine-Centre). De plus, toutes les EU contiennent 5 autres pesticides (dieldrine, métaldéhyde, aminotriazole, glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA) avec une occurrence comprise entre 25 et 100 %.
- Les mêmes alkylphénols sont présents dans les EU des deux sites, à l'exception du 4-n-octylphénol observé uniquement dans 25 % des échantillons prélevés à Clichy. L'occurrence des nonylphénols ramifiés était de 100 % dans les deux types d'échantillons alors que leur présence n'a été observée que dans 30 % des échantillons d'eaux usées unitaires de temps de pluie (Gasperi *et al.* 2008). Pour les EUTS-unitaire, (Gasperi *et al.* 2008) n'ont détecté que le para-tert-octylphénol (100 %), tous les autres étaient absents.

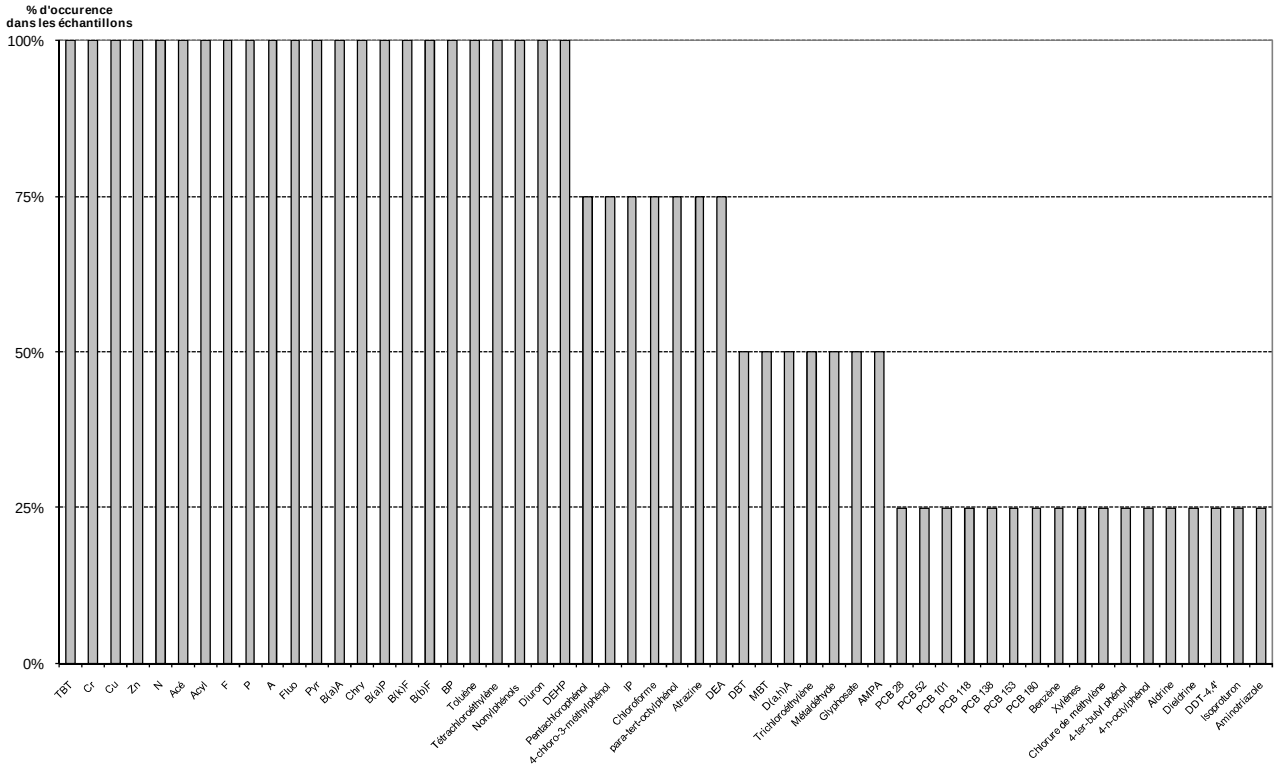


Figure 84. Occurrence dans les échantillons d'eaux usées de temps sec à Clichy

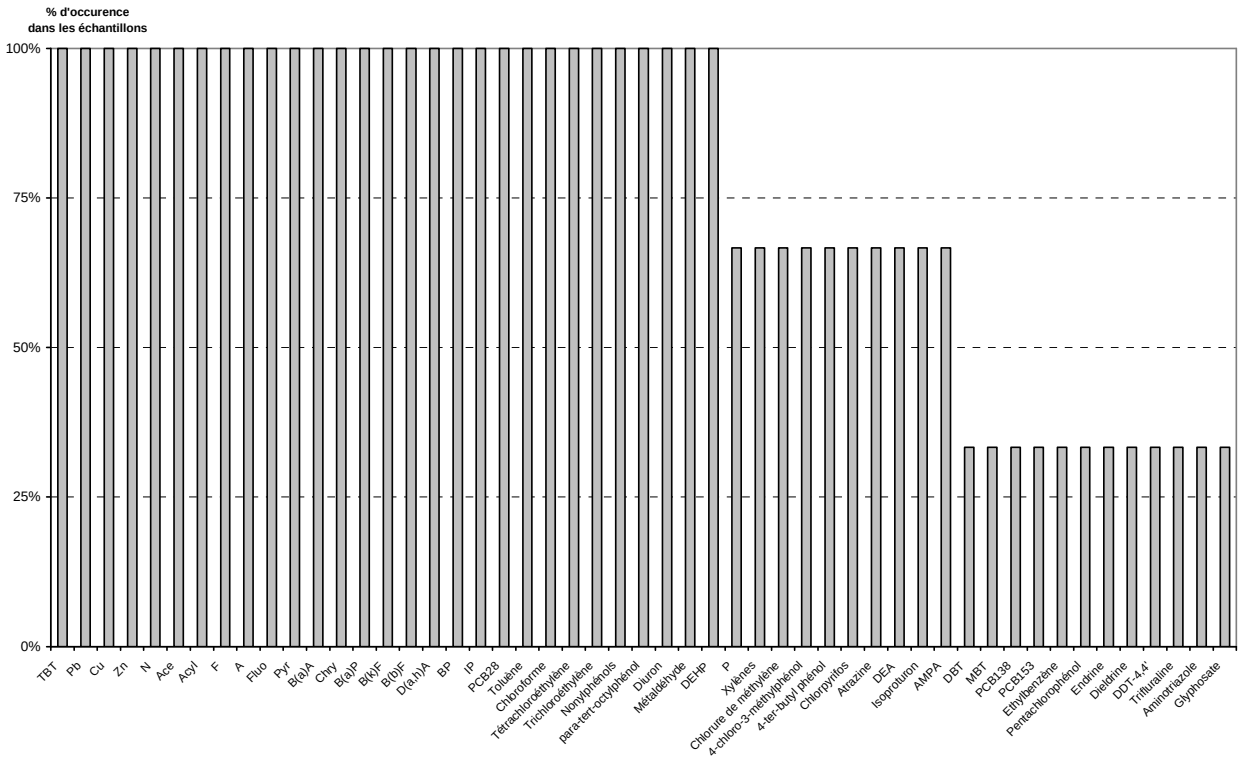


Figure 85. Occurrence dans les échantillons d'eaux usées de temps sec en entrée de Seine-Centre, d'après Gasperi (2009)

- Plusieurs COV ont été rencontrés fréquemment sur les deux sites ; il s'agit du toluène, des xylènes, du chlorure de méthylène, du chloroforme, du tétrachloroéthylène, du trichloroéthylène. Benzène et éthylbenzène, quant à eux, n'ont été détectés qu'à une seule

reprise. Parmi ces COV, le tétrachloroéthylène, le toluène et le trichloroéthylène n'ont été observés précédemment que dans 60, 30 et 20 % respectivement des échantillons d'EUTS (Gasperi *et al.* 2008) alors que le benzène était dans 85% des échantillons d'EUTP.

- Deux chlorophénols ont été observés dans plus de 33 % des échantillons. Il s'agit du 4-chloro-3-méthylphénol et du pentachlorophénol. L'occurrence de ce dernier est comparable à celle rapportée par (Gasperi *et al.* 2008; Pojer 2008) alors qu'il n'a jamais été détecté à Londres (Rule *et al.* 2006b).

En complément, le plomb (100 %), l'éthylbenzène (33 %), l'endrine (33 %), le chlorpyrifos (67 %) et la trifluraline (33 %), deux substances prioritaires, n'ont été observés que dans les effluents de Seine-Centre. A l'opposé, 8 contaminants n'ont été repérés que dans les échantillons prélevés à Clichy ; il s'agit du chrome, de plusieurs PCB (les congénères 52, 101, 118, 180), du benzène, du 4-n-octylphénol et de l'aldrine. L'occurrence de ces différentes molécules dans les échantillons de ces deux sites est de l'ordre de 30 %, à l'exception du Pb et du Cr présents dans 100% des cas. Dans une étude menée en Angleterre sur des eaux usées en réseau unitaire (n = 30), 80% des échantillons renfermaient du Pb et 50 % du Cr (Rule *et al.* 2006c). Ces deux composés ont également été identifiés dans des eaux usées prélevées sur le bassin versant expérimental du Marais (Garnaud 1999). La présence du Pb s'explique partiellement par des rejets provenant de véhicules à moteur (Sabin *et al.* 2006) mais aussi parce qu'il entre dans la composition de divers produits utilisés en milieu urbain comme la peinture à base de Pb, les radiateurs automobiles, certains alliages, enrobages de câbles, tuyaux, réservoirs, huiles d'automobile (Davis *et al.* 2001).

III.2 Eaux usées collectées en réseau séparatif

Les eaux usées collectées sur le réseau séparatif de la commune de Sucy-en-Brie, exclusivement par temps sec (pour éviter toute influence de mauvais branchements) contiennent 10 substances prioritaires, 7 substances dangereuses prioritaires et 24 autres substances (Tableau 36), soit un total de 41 substances individuelles. Ce nombre est inférieur à celui noté pour les eaux usées de réseaux unitaires. Ainsi, nous observons dans les eaux usées du réseau séparatif de Sucy-en-Brie, les substances suivantes (Figure 86) :

- 16 HAP présents dans 100 % des échantillons ;
- Un seul PCB (PCB 28) parmi les 8 recherchés dans 25 % des cas. Ceci contraste avec les EU en réseaux unitaires, où tous les PCB ont été quantifiés au moins une fois ;
- Des organoétains, dont le DBT dans 100 % des cas, le TBT dans 75 %, et le MBT dans 50 %. Ces tendances sont assez semblables à celles dans les EU en réseaux unitaires, où le TBT étaient présents dans 100 % des cas, alors que le DBT et le MBT présentaient une occurrence de 50 % chacun ;

- Les mêmes métaux (Cu et Zn) sont présents dans 100% des échantillons comme pour les EU en réseaux unitaires ;
- Le DEHP et les alkylphénols, tels que les nonylphénols ramifiés, le para-tert-octylphénol et le 4-ter-butylphénol, sont mesurés dans les échantillons.
- Parmi les COV, on note la présence de chloroforme dans 100 % des cas, celle de toluène et de xylène dans 75 %, celle d'éthylbenzène dans 50 % et finalement celle du chlorure de méthylène dans 25 %.
- L'occurrence des pesticides varie en fonction du composé en question. Le diuron et l'AMPA sont tous les deux présents dans 100 % des cas. Le glyphosate, l'aminotriazole, le DDT-2-4', la dieldrine, le chlorfenvinphos, le métaldéhyde et la DEA ont été observés, avec le pentachlorophénol, au moins une fois dans un échantillon.

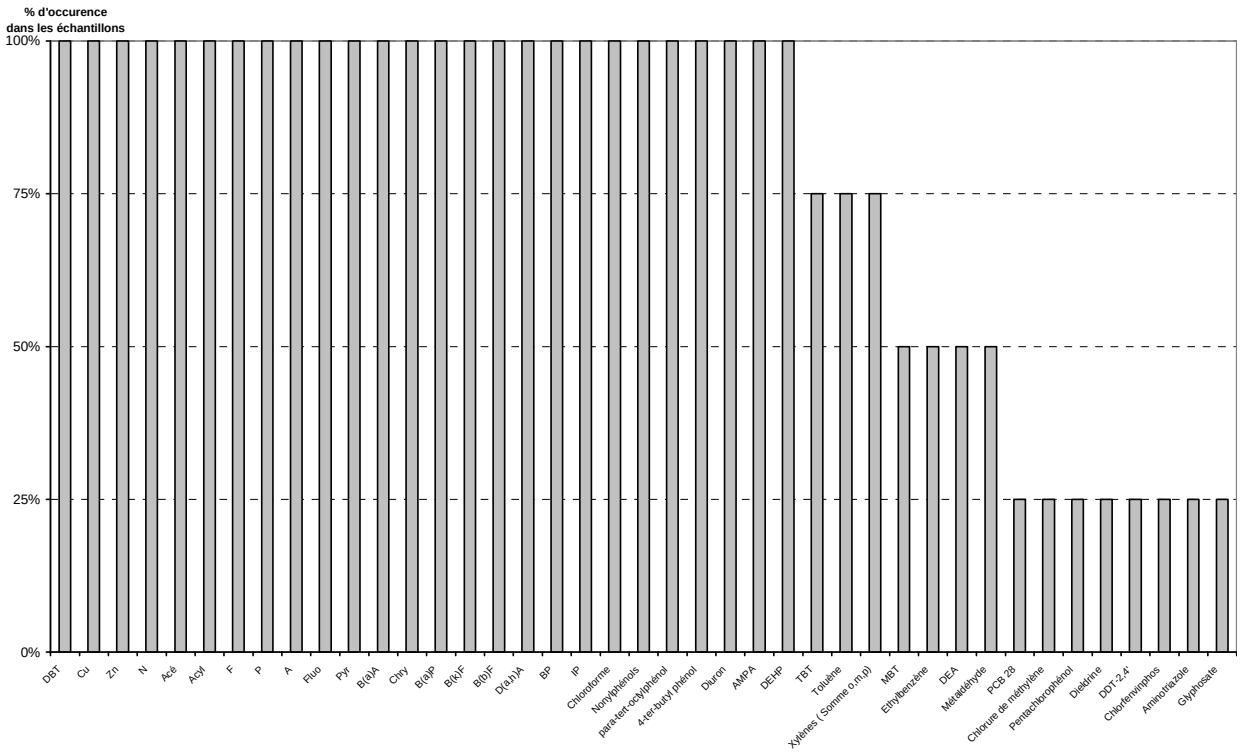


Figure 86. Occurrence des polluants dans les échantillons d'eaux usées de temps sec du réseau séparatif de Sucy-en-Brie

Les EU collectées dans le réseau de Sucy-en-Brie comportent 16 substances de moins que celles prélevées en réseaux unitaires :

- 6 PCB : les congénères 52, 101, 118, 138, 153 ;
- 3 COV : tétrachloroéthylène, benzène et trichloroéthylène ;
- 2 composés phénoliques : 4-n-octylphénol et 4-chloro-3-méthylphénol ;
- 4 pesticides : DDT-4,4', aldrine, isoproturon et atrazine.
- 1 métal : chrome.

Néanmoins, les EU collectées dans le réseau séparatif de Sucy-en-Brie renferment trois substances absentes des EU prélevées en réseaux unitaires l'éthylbenzène, le DDT-2,4'et le chlorfenvinphos. La présence de ce dernier peut être liée à son utilisation locale dans la commune de Sucy-en-Brie, il a été également observé dans les EP issues de ce même site expérimental.

III.3 Synthèse sur l'occurrence des substances dans les eaux usées

Parmi les 88 substances recherchées, 59 substances ont été identifiées au moins une fois dans les EU. Ces substances appartiennent en majorité au groupe de composés que nous avons ajoutés aux substances règlementées. La différence entre les eaux usées de réseau unitaire et celles de réseau séparatif réside essentiellement au niveau de la famille des PCB qui est absente dans les EU provenant de réseau séparatif.

Parmi les substances supplémentaires observées occasionnellement dans les échantillons :

- le 2-hydroxy atrazine fut observé dans 25 % des échantillons de Clichy, et dans 50 % des échantillons de Sucy-en-Brie ;
- Deux fongicides, myclobutanil et propiconazole, ont été observés dans 50 % des échantillons de Sucy-en-Brie ;
- Deux herbicides, carbendazime et nicosulfuron, ont été identifiés dans 25 % des échantillons de Sucy-en-Brie, tout comme le BDE 99.

Les 34 substances absentes dans les eaux usées sont globalement identiques à celles dont étaient dépourvues les eaux pluviales, à l'exception du DDT-2-4', de l'atrazine, du chloroforme, du trichloroéthylène, du DDT-4-4', du 4-(para)-nonylphénol. Les hypothèses émises pour l'absence de ces substances dans les EP restent valables pour les EU.

IV. Occurrence dans les dépôts de réseaux unitaires

Deux dépôts présents en réseau unitaire (Ahyerre *et al.* 2000; Rocher *et al.* 2003; Rocher *et al.* 2004b), le dépôt grossier et la couche organique, ont été examinés. Parmi les 73 substances étudiées (aucun COV n'a été recherché), 38 sont absentes des deux dépôts ; 35 ont été détectées sur l'un ou l'autre des échantillons (Tableau 38).

Tableau 38. Nombre de substances dans les dépôts de réseaux unitaires

	$n_{échantillon}$	P*	sp	sdp	Autres	Total
Recherchées		73	18	16	39	73
Couche organique	1	33	7	8	18	33
Dépôt grossier	1	35	7	8	20	35

Les composés qui distinguent les deux dépôts sont, pour la couche organique, le chlorpyrifos, et pour le dépôt grossier, l'aminotriazole et le PCB180. L'ensemble des autres substances observées dans les dépôts l'ont été également dans les EU. Néanmoins, les dépôts se singularisent par

rapport aux échantillons d'eaux usées par la présence de Cd, Hg et Ni. Ces échantillons ayant été prélevés sur des collecteurs du bassin versant du Marais, il est difficile de chercher à tirer des enseignements sur ces dernières observations.

V. Comparaison entre les différentes matrices urbaines

Le nombre de substances retrouvées dans les effluents urbains est relativement comparable d'une matrice à l'autre. Cependant bien que certaines substances soient communes à plusieurs matrices, d'autres apparaîtraient plus spécifiques de telle ou telle matrice (Figure 87).

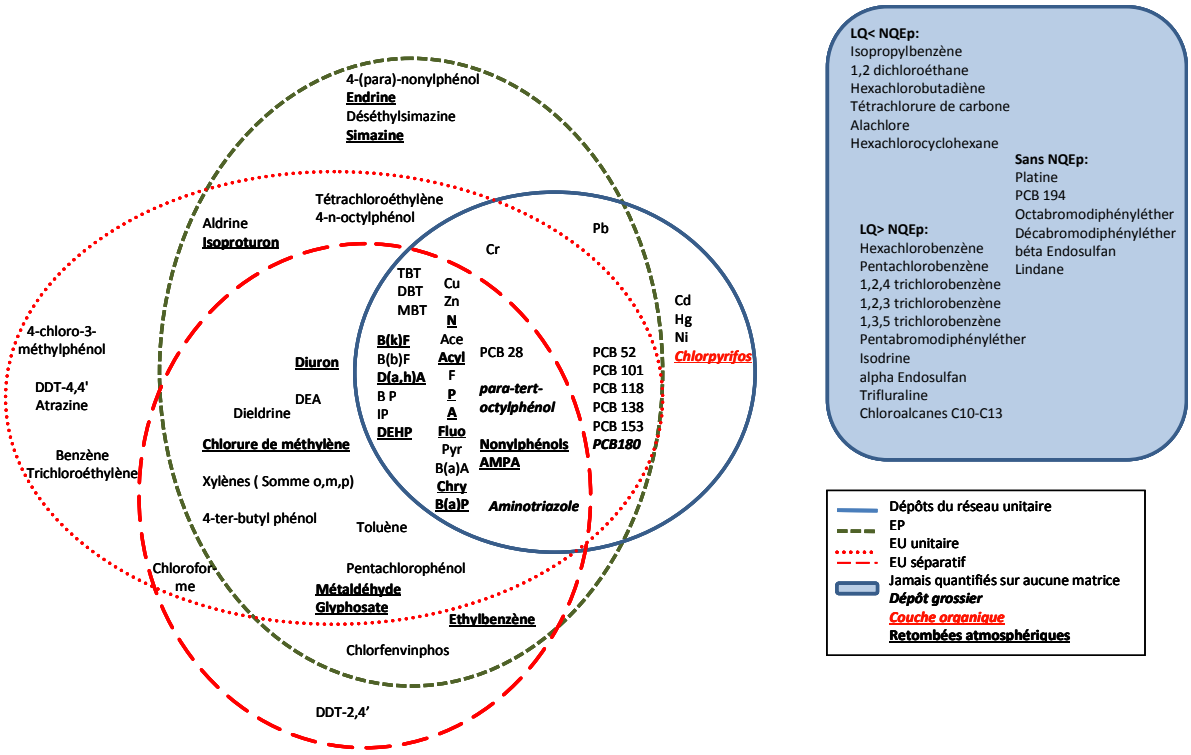


Figure 87. Synoptique de la présence des 88 substances dans les matrices urbaines

Parmi les substances identifiées, 28 sont ubiquistes dans toutes les matrices (EP, EU et dépôts). Il s'agit essentiellement des HAP, PCB, alkylphénols (para-tert-octylphénol), métaux (Pb, Cr, Cu, Zn), pesticides (AMPA) et DEHP. Les EU se distinguent par un nombre plus important de COV, les EP par la présence de pesticides et les dépôts du réseau par celle de métaux dangereux prioritaires (Hg, Ni, Cd). Les retombées atmosphériques apparaissent à titre de comparaison, leur contribution à la pollution des eaux pluviales sera abordée dans le chapitre 9.

Les 22 substances, qui n'ont jamais été ni quantifiées, ni détectées sur aucun échantillon, ne seront plus prises en compte dans la suite du manuscrit. Toutefois, l'absence de ces substances doit être discutée plus spécifiquement. En effet, une substance peut être réellement absente de l'échantillon ou bien être présente mais à des niveaux auxquels nous ne pouvons les analyser. Ce dernier cas

s'applique aux substances dont les limites de quantification sont supérieures aux NQEp : chlorobenzène (penta, hexa et trichlorobenzène), PBDE, chloroalcanes et deux pesticides (isodrine et α-endosulfan). Pour ces familles, il est nécessaire que les laboratoires accrédités (et/ou de recherche) développent des techniques leur permettant d'abaisser significativement leurs limites de quantification afin de répondre aux exigences réglementaires environnementales et donc d'évaluer réellement l'impact de ces contaminants sur les écosystèmes. Les autres substances absentes possèdent des LQ < NQEp, c'est le cas de certains COV (isopropylbenzène, 1,2-dichloroéthane, hexachlorobutadiène, tétrachlorure de carbone) et pesticides (alachlore, hexachlorocyclohexane), voire ne possèdent pas de NQEp, il s'agit du platine, du PCB194, de l'octa- et du décabromodiphényléther et des pesticides (β- endosulfan, lindane).

VI. Conclusion sur les occurrences dans les matrices urbaines

Le Tableau 39 propose une synthèse plus détaillée des molécules identifiées sur chacune des matrices et pour chaque site.

Tableau 39. Substances identifiées par type de matrice, par phase et par site

	n échantillon	**Phases**				**Echantillon total (D+P+T)**			
		D	P*	D+P	T	sp	sdp	Autres	Total
Recherchées		**73**	**73**	**73**	**15**	**26**	**17**	**45**	**88**
ZAC Rive Gauche	4	23	36	41	5	9	6	31	46
Noisy-le-Grand	4	22	38	44	1	10	8	27	45
Sucy-en-Brie	6	30	39	45	0	11	7	27	45
EP synthèse	**13**	**34**	**42**	**50**	**5**	**12**	**8**	**35**	**55**
Retombées atmosphériques	3	-	-	-	2	7	3	11	21 [a-]
Clichy	4	29	34	47	7	12	7	35	54
STEP Seine Centre	3	27	32	44	7	14	7	30	51
Sucy-en-Brie	4	21	30	36	5	10	7	24	41
EU séparatif	**4**	**21**	**30**	**36**	**5**	**10**	**7**	**24**	**41**
EU unitaire	**7**	**32**	**39**	**51**	**8**	**17**	**7**	**35**	**59**
Couche organique	1	-	33	-	-	7	8	18	33 [b-]
Dépôt grossier	1	-	35	-	-	7	8	20	35 [b-]

[a-] *21 polluants parmi 81 recherchés (les 7 métaux à l'exception du Hg ne sont pas analysés sur les retombées atmosphériques)*

[b-] *polluants quantifiés parmi les 73 analysés sur la phase particulaire*

Finalement, plus de la moitié des substances recherchées a été quantifiée au moins une fois sur un échantillon. Par site, 40 substances sont quantifiées en moyenne dans les eaux pluviales. Le type d'occupation des sols ne semble pas jouer un rôle primordial sur la nature des contaminants observés (Tableau 40). Dans les retombées atmosphériques, le nombre moyen quantifié par échantillon tombe à 13 substances ; pour cette matrice, les analyses ont dû être réalisées sur l'échantillon brut (protocole semblable à celui réalisé par les laboratoires accrédités dans le cadre du suivi 3 RSDE (Greaud-Hoveman *et al.* 2008), car le volume recueilli ne permettait pas de disposer de quantités suffisantes de MES pour appliquer le protocole de screening classique. Les eaux usées à Clichy du réseau unitaire comportent, en moyenne, 36 substances identifiées par

échantillon (Tableau 40). Cette moyenne est proche des observations pour les dépôts en réseau unitaire.

Tableau 40. Données statistiques sur le nombre de substances quantifiées dans les matrices urbaines

Matrice	Site	$n_{échantillon}$	nombre de substances détectées par échantillon			
			min	moy	Médiane	max
EP	ZAC Paris Rive Gauche	4	34	37,7	38	41
	Noisy-le-Grand	4	41	42,2	42,5	43
	Sucy-en-Brie	5	34	37,8	37	41
	Retombées atmosphériques	3	7	13,3	18	15
EUTS	Clichy	4	33	36,7	35,5	43
	STEP Seine Centre	4	25	30,7	30,5	37
	Sucy-en-Brie	3	39	39,7	39	41
Dépôt réseau unitaire	Dépôt Grossier	1		37		
	Couche organique	1		35		
Synthèse	EP	13	34	39,2	40	43
	EUTS (unitaire + séparatif)	8	25	38,4	38	43
	Retombées atmosphériques	3	7	13,3	18	15

Parmi les 88 substances recherchées dans les 26 échantillons, 66 ont été quantifiées au moins une fois dans un échantillon (EP, EUTS du réseau unitaire ou du réseau séparatif, dépôts de réseau, retombées atmosphériques) dont 26 % (17/66) sont des substances prioritaires, 15 % (10/66) des substances dangereuses prioritaires et 59 % (39/66) des substances considérées comme plus spécifiques de la pollution urbaine. Parmi ces 66 substances, 48 substances sont dans la phase particulaire, 42 dans la phase dissoute et 8 COV dans l'échantillon brut. Le Tableau 41 récapitule ces informations par phases analysées et par type des substances en regroupant toutes les matrices et tous les échantillons même ceux pour lesquels une seule phase fut analysée.

Tableau 41. Bilan du type des substances observées sur les différentes matrices urbaines

	$n_{échantillon}$	sp	sdp	Autres	Total
Phase Particulaire (P)	25	12/18	9/16	28/39	49/73
Phase Dissoute (D)	23	10/18	8/16	24/39	42/73
Echantillon brut (T)	25	3/8	0/1	5/6	8/15
Echantillon (D+P+T)	26	17/16	10/17	39/45	66/88

Il est possible d'établir une typologie de ces substances en se basant sur leur occurrence, trois groupes se détachent alors (Figure 88, Figure 89) :

- Celles ayant une occurrence supérieure à 50 %, soit 36 substances : Cu, Zn, Pb, 16 HAP, 6 PCB, MBT, DBT, nonylphénols ramifiés, para-ter-octylphénol, 4-ter-butylphénol, DEHP, diuron, glyphosate et AMPA, métaldéhyde, aminotriazole ;

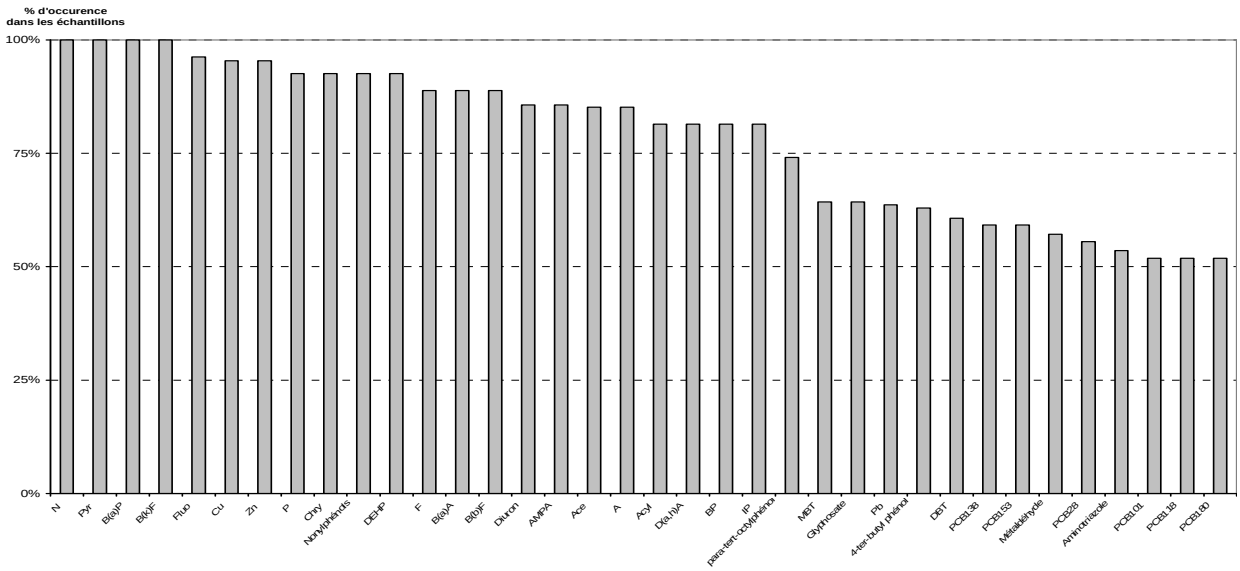


Figure 88. Substances quantifiées dans plus de 50 % des matrices urbaines

- Celles ayant une occurrence comprise entre 25 et 50 %, soit 9 substances : PCB 52, isoproturon, Cr, chlorure de méthylène, tétrachloéthylène, toluène, TBT, DEA, chloroforme ;
- Celles ayant une occurrence inférieure à 25 %, 21 substances sont concernées : pentachloroforme, dieldrine, simazine, xylènes, éthylbenzène, 4-chloro-3-méthylphénol, atrazine, Cd, Ni, trichloroéthylène, 4-(para)-nonylphénol, 4-n-octylphénol, aldrine, endrine, chlorfenvinphos, Hg, benzène, chlorpyrifos, DDT-4,4', DDT-4,4' et déséthylsimazine. A ces dernières, nous pouvons ajouter la trifluraline, un pesticide, observé dans 33 % des échantillons d'eaux usées en entrée de Seine Centre.

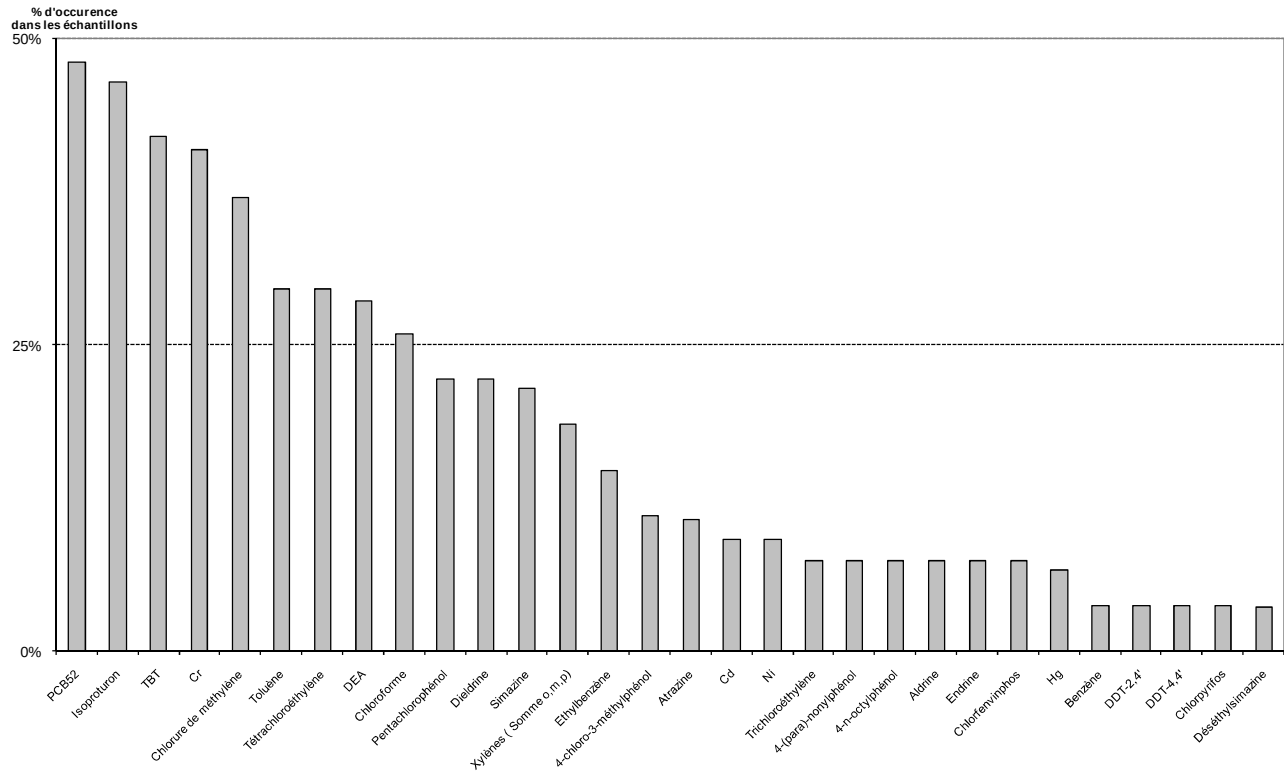


Figure 89. Substances quantifiées dans moins de 50 % des matrices urbaines

Ainsi, les substances appartenant au premier groupe sont celles qui sont généralement communes à toutes les matrices urbaines alors que les composés du dernier groupe sont plutôt spécifiques d'une matrice ou d'un site.

Chapitre 7- Répartition de la pollution dans les eaux urbaines entre phases dissoute et particulaire

La connaissance de la phase dans laquelle sont présents majoritairement les polluants lors de leur transport en milieu urbain est un paramètre important pour définir le traitement le plus approprié aux eaux pluviales urbaines. Notamment lors de la mise en œuvre de techniques alternatives, le meilleur compromis pourrait alors être retenu pour orienter les stratégies de traitement et évaluer l'efficacité de l'ouvrage permettant l'élimination de la pollution particulaire et/ou dissoute (Eriksson *et al.* 2007b). Cette partie aborde la répartition entre les phases dissoute et particulaire pour les polluants que nous avons suivis.

I. Quel polluant ? Quelle phase ? Phase dissoute ou phase particulaire ?

A partir des résultats relatifs à l'occurrence, nous nous attacherons à détailler la répartition des polluants entre les phases dissoute et particulaire dans les échantillons d'EP et d'EUTS. Le caractère hydrophobe d'une substance organique est défini par LogKow. Les substances (cf. Chapitre 8) ont été classées par ordre croissant de leur LogKow sur la Figure 90. Les COV ont été écartés puisqu'ils n'ont été analysés que sur l'échantillon brut.

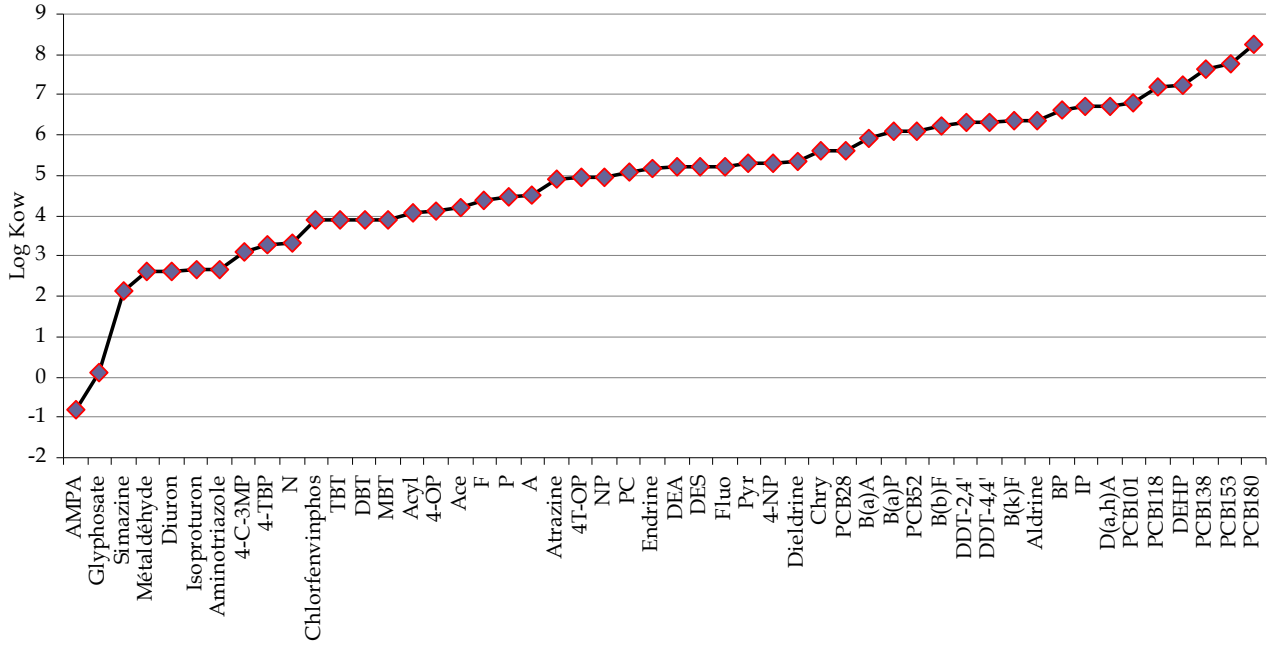


Figure 90. LogK$_{OW}$ des polluants observés dans les eaux urbaines

I.1 Eaux pluviales

Bien que les mêmes substances aient été recherchées sur les deux phases D et P, le nombre de substances quantifiées sur la phase particulaire est toujours supérieur à celui de la phase dissoute. Ce point n'est pas surprenant si l'on considère que plus $LogK_{OW}$ d'une substance est élevé plus elle aura tendance à se fixer préférentiellement aux particules (Byrns 2001). La majorité des substances organiques quantifiées dans les EP possèdent un $LogK_{OW} > 3$. De plus, sur l'ensemble des substances mesurées dans un échantillon d'EP, en regroupant phases dissoute et particulaire (D+P), il apparaît que certaines substances sont présentes sur les 2 phases alors que d'autres sont spécifiques d'une seule phase. La Figure 91 illustre la présence de ces substances dans les phases dissoute et particulaire dans les EP pour les trois sites lorsqu'ils sont analysés par la méthode du screening.

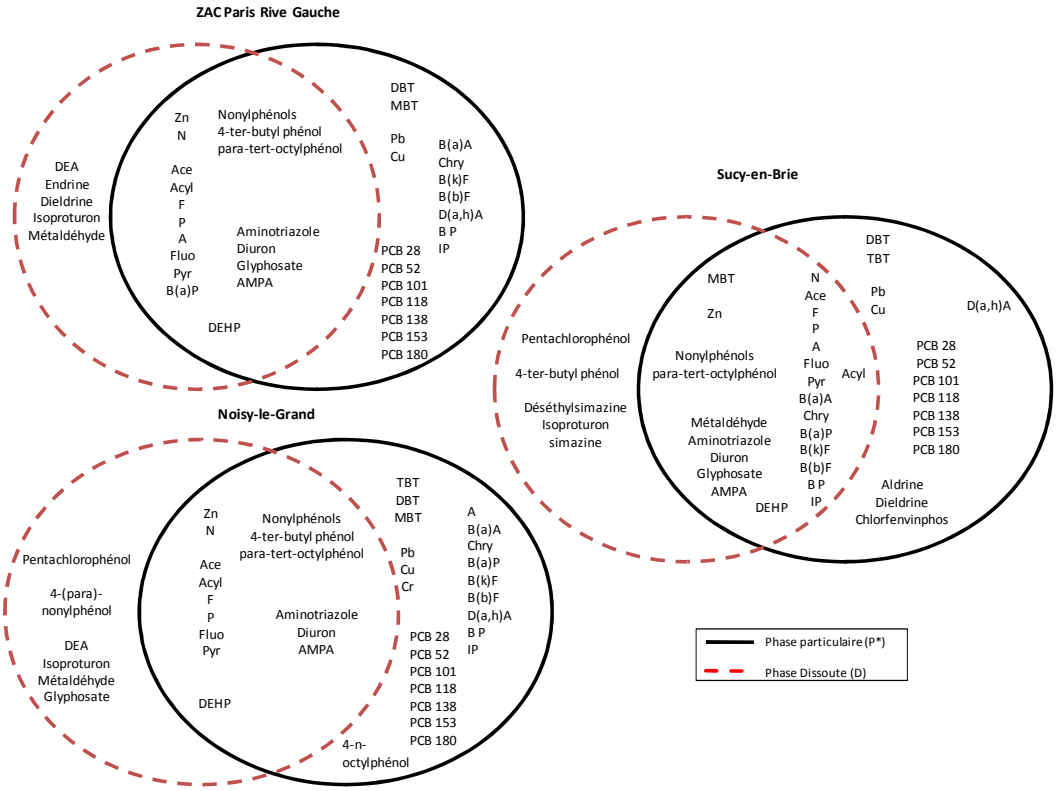


Figure 91. Occurrence dans les phases dissoute et particulaire des EP des trois sites séparatifs lors de l'analyse par screening

Nos résultats montrent qu'il ne semblerait pas y avoir une influence très marquée de l'occupation du sol sur la présence de certaines substances dans les deux phases. Toutefois, trois groupes se distinguent :

- Les substances organiques quantifiées uniquement dans la phase dissoute, dont $LogK_{OW} < 3$;
- Les substances organiques quantifiées à la fois dans les phases dissoute et particulaire, pour lesquelles $3 < LogK_{OW} < 5$;

- Les substances organiques quantifiées seulement dans la phase particulaire et dont $LogK_{OW} > 5$.

En regardant plus en détail nos résultats, nous remarquons que les HAP légers, le Zn, les alkylphénols, le DEHP et certains pesticides (aminotriazole et AMPA) ont été identifiés dans les deux phases sur les trois sites (Figure 91). Le glyphosate et l'AMPA, composés plutôt hydrophiles présentant des Log $K_{OW} < 3$, ont été quantifiés à la fois dans les phases dissoutes et particulaires pour les sites de la ZAC Paris Rive Gauche et de Sucy-en-Brie, alors qu'ils n'étaient présents que dans la phase dissoute pour le site de Noisy-le-Grand. Ceci s'expliquerait, probablement, par le fait que les échantillons de la ZAC Paris Rive Gauche et de Sucy-en-Brie correspondaient à la même période (avril-mai) à savoir celle de l'application des pesticides. Suite à un lessivage par la pluie, glyphosate et AMPA se seraient retrouvés à l'exutoire de ces bassins versants avec des concentrations très élevées. Les substances organiques possédant un Log $K_{OW} > 5$ comme les PCB, les HAP lourds et certains pesticides (aldrine, dieldrine), ont été principalement observées dans la phase particulaire. Une exception à noter : la DEA, produit de dégradation de l'atrazine. Malgré un Log $K_{OW} > 5$, elle n'a été observée que dans la phase dissoute (n= 3 échantillons). Parmi les métaux quantifiés, par le screening, il n'y a que le Zn qui ait été observé sur les deux phases. Le Zn était le métal présentant la plus forte proportion de dissous.

I.2 Eaux usées de temps sec

La répartition entre phases dissoute et particulaire des substances identifiées est comparable pour les eaux usées en réseau unitaire (à Clichy et en entrée de STEP à Seine-Centre) et pour celles du réseau séparatif de Sucy-en-Brie. Comme évoqué pour les EP, le nombre de substances dans la phase particulaire est supérieur à celui de la phase dissoute lors de l'analyse par la méthode du screening :

- 39 contre 32 pour les eaux usées en réseau unitaire ;
- 30 contre 21 pour les eaux usées de Sucy-en-Brie en réseau séparatif.

Plus généralement, malgré quelques différences en termes d'occurrence entre EUTS-unitaire et EUTS-séparatif, comme pour les eaux pluviales, nous remarquons que les substances hydrophobes ($LogK_{OW} > 5$) sont observées essentiellement dans la phase particulaire. Les substances hydrophiles (Log $K_{OW} < 3$) sont présentes dans la phase dissoute. Lorsqu'elles sont présentes dans les deux phases, ceci correspond à un $LogK_{OW}$ compris entre 3 et 5 (Figure 92). Ainsi à titre d'exemple, nous remarquons que :

- la majorité des pesticides et des chlorophénols n'est présente que dans la phase dissoute ;
- les HAP lourds et les PCB, sont seulement observés dans la phase particulaire ;
- les HAP légers et les nonylphénols ont été évalués au moins une fois dans les deux phases.

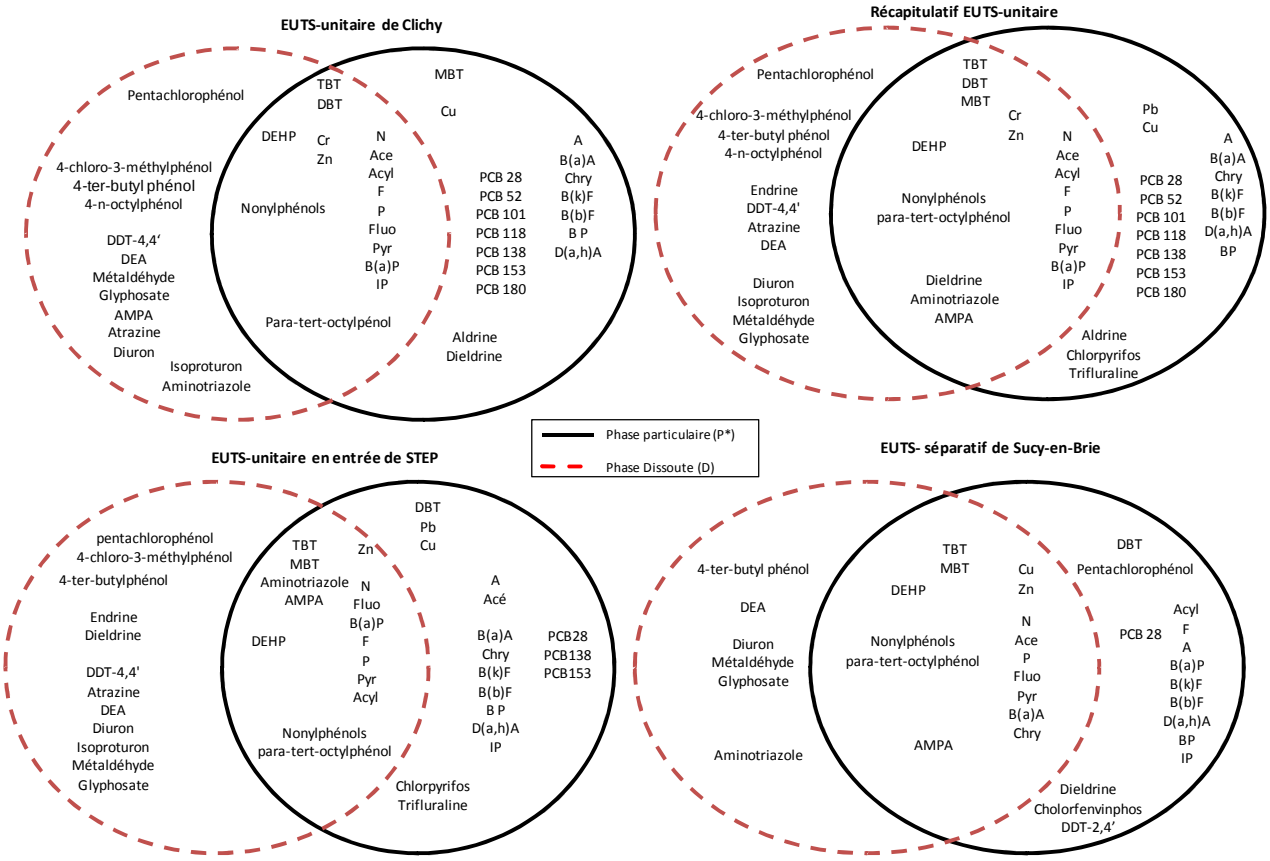


Figure 92. Occurrence dans les phases dissoute et particulaire dans les EUTS lors de l'analyse par screening

II. Méthodologie

A partir des concentrations D (en µg/L), des teneurs P* (en mg/kg.ms) et de la connaissance des [MES] (en mg/L), il est possible d'évaluer, pour une substance donnée, sa répartition entre les phases dissoute (%D) et particulaire (%P) :

$$\%D = 100 \times [D/(P+D)]$$

$$\%P = 100 \times [P/(P+D)]$$

La concentration totale (D+P) d'un polluant dans un échantillon est calculée selon la méthode suivante :

- Lorsque la concentration d'une substance dans l'une des deux phases est < LD, celle-ci est remplacée par zéro ;
- Lorsque la concentration d'une substance dans l'une des deux phases est < LQ (la substance est présente dans la phase mais la méthode ne permet pas sa quantification avec une incertitude analytique acceptable) ; sa concentration dans la phase sera égale à LQ.

Pour évaluer la répartition entre phases dissoute et particulaire, le coefficient de distribution ou de partage (Kp, en L/kg) a été également calculé pour certaines familles, il relie teneur particulaire (mg/kg.ms) et concentration dissoute (µg/L) à l'équilibre (Li *et al.* 2004) :

$$LogKp = Log(1000 \times [P^*]) / [D])$$

Il n'a pas été possible de calculer Koc (en L/kgoc), car la teneur en carbone organique n'a pas été mesurée sur les MES.

III. Métaux

Préalablement à l'évaluation de la répartition des métaux entre phases dissoute et particulaire, nous avons comparé les deux méthodes d'analyses qui ont été utilisées pour mesurer les métaux : la méthode par screening (SCREE) et la méthode utilisée au Leesu (LEESU). Cette comparaison a été réalisée sur six échantillons : 3 EP et 3 EU. Le Tableau 42 fournit l'ensemble des éléments de comparaison pour 6 métaux (Pb, Cr, Cu, Zn, Ni et Cd).

Tableau 42. Comparaison des concentrations totales obtenues (µg/L) par les deux méthodes analytiques pour la mesure des métaux

	Méthode	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Cd
LD	**SCREE**	10	10	0,02	0,02	20	2
	LEESU	2	0,4	0,05	0,2	0,5	0,15
Eaux pluviales	**SCREE1**	24	<LD	50	320	<LD	<LD
	LEESU1	23	7,0	51	304	5,0	0,4
	SCREE2	<LD	<LD	40	160	<LD	<LD
	LEESU2	11	2,3	36	167	1,2	0,3
	SCREE3	11	<LD	30	180	<LD	<LD
	LEESU3	17	3,1	52	241	3,0	0,3
Eaux usées	**SCREE1**	<LD	24	50	80	<LD	<LD
	LEESU1	4,4	21	43	80	2,2	0,2
	SCREE2	<LD	27	40	60	<LD	<LD
	LEESU2	3	23	35	59	1,7	0,2
	SCREE3	<LD	22	50	110	<LD	<LD
	LEESU3	7	18	52	106	2,8	0,3

Quand les métaux présentent des concentrations supérieures aux limites de détection de la méthode par screening, les deux méthodes conduisent aux mêmes concentrations. Hormis un cas (SCREE3 et LEESU3), toutes les concentrations sont identiques à 15 % près au maximum. Par contre, la méthode LEESU s'avère plus sensible. Ses limites de détection permettent de quantifier les 6 métaux, y compris Ni et Cd, dans tous les échantillons.

La Figure 93 synthétise les résultats concernant la proportion des métaux dans la phase particulaire pour les eaux urbaines (EP et EUTS) en regroupant tous nos échantillons, c'est-à-dire à la fois ceux suivis lors du screening et ceux suivis spécifiquement pour l'analyse des métaux avec la méthode LEESU.

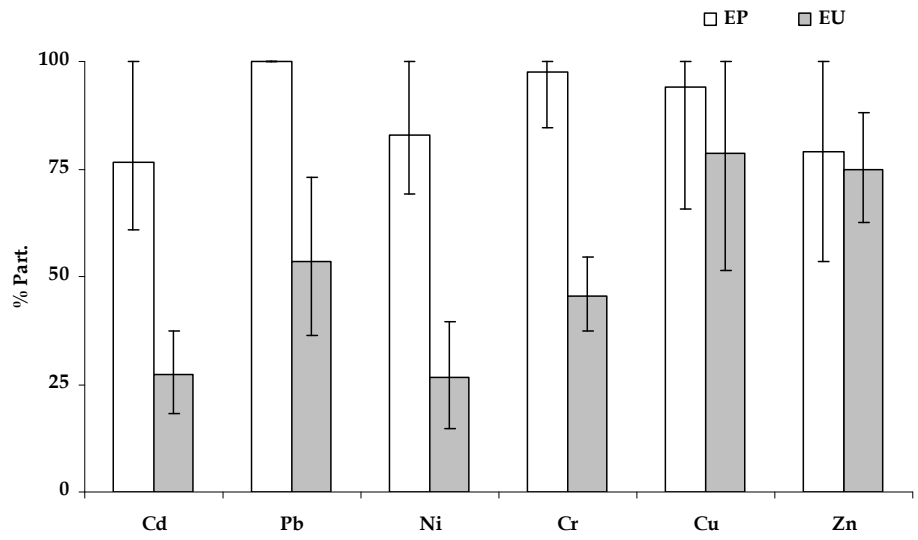


Figure 93. Comparaison des pourcentages moyens (min-max) des métaux liés aux particules pour les eaux urbaines

Pour les eaux pluviales, tous les métaux sont préférentiellement sous forme particulaire : Pb (100 %), Cr (85-100 %), Cu (66-100 %), Ni (63-100 %), Cd (61-100 %) et Zn (54-100 %).
Les proportions de Zn et du Cu sous forme particulaire sont plus faibles. Il existe une relative homogénéité entre les trois bassins versants, indépendamment de leur occupation du sol. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des eaux de ruissellement de chaussées prélevées sur le bassin versant du Marais à Paris (Gromaire-Mertz 1998) et aux eaux pluviales étudiés aux Etats-Unis ((Pitt, 1998) cité par (Morquecho and Pitt 2005)). Dans les eaux de ruissellement du Marais, les métaux, Pb, Cd, Cu et Zn, étaient essentiellement particulaires respectivement à 97, 83, 67 et 52 %. Le Zn apparaissait comme étant le métal le plus fortement présent sous forme dissoute. Toutefois, la pollution métallique reste véhiculée en majorité sous forme particulaire dans les eaux pluviales.

Pour les eaux usées de temps sec, qu'elles soient issues de réseaux séparatifs ou unitaires, deux comportements se distinguent. Deux métaux sont sous forme majoritairement particulaire : Cu (52-100 %) et Zn (63-88 %). Les autres métaux sont plutôt sous forme dissoute dans une grande majorité des échantillons. Leurs fractions particulaires sont : Ni (15-40 %), Cd (18-37 %), Cr (38-55 %) et Pb (36-73 %). Les répartitions du Zn et de Cu sont comparables à celles des EUTS-unitaire observées dans le cadre de la phase 2 du programme OPUR (Gasperi *et al.* 2006b), pour laquelle les fractions particulaires, en médiane, étaient respectivement : Cu (88 %) et Zn (71 %). Les répartitions du Cd et du Pb sont plus faibles dans notre étude que celles rapportées pour le Cd (75 %) et le Pb (87 %) dans le cadre de la phase 2 OPUR (Gasperi *et al.* 2006b).

D'après nos résultats, le mode de transport privilégié des métaux diffère : pour les eaux pluviales, les métaux sont principalement véhiculés associés aux particules alors que dans les eaux usées de temps sec, les métaux (Ni, Cd, Cr et Pb) se répartissent entre les deux phases avec une fraction dissoute prépondérante, sauf pour Cu et Zn pour lesquels la fraction particulaire reste prédominante.

IV. Organoétains

La Figure 94 synthétise les résultats concernant la répartition des organoétains dans les eaux urbaines entre phases dissoute et particulaire.

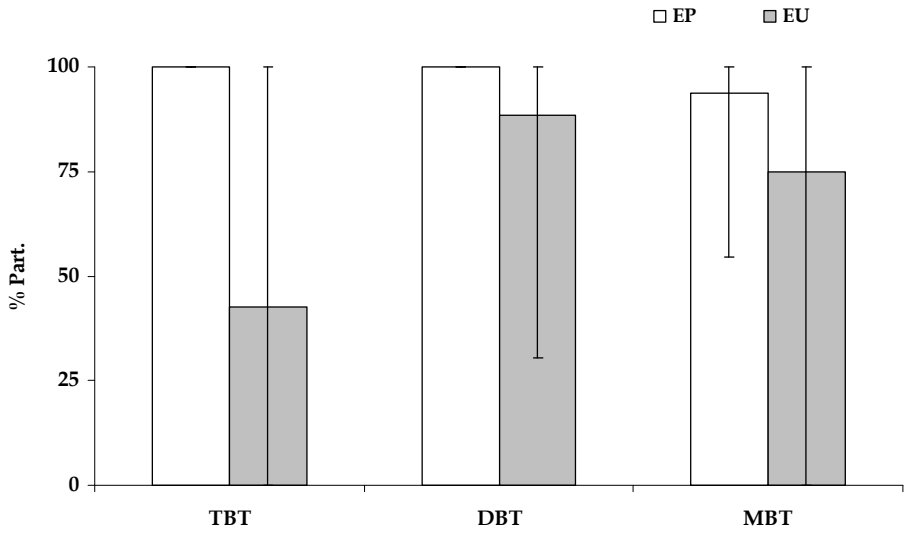


Figure 94. Comparaison des pourcentages moyens (min-max) des organoétains liés aux particules pour les eaux urbaines

Pour les échantillons d'eaux pluviales, les organoétains sont quasiment presque exclusivement sous forme particulaire à 100 % pour TBT et DBT, entre 55 et 100 % pour le MBT (moyenne : 94 %). Dans les eaux usées, les comportements sont plus contrastés, même si la fraction particulaire reste majoritaire, en moyenne, pour DBT (88 %) et MBT (75 %). Le TBT est présent sous forme dissoute à 57 % en moyenne. Cependant, cette répartition n'est pas homogène entre les deux types d'eaux usées de temps sec (Figure 95).

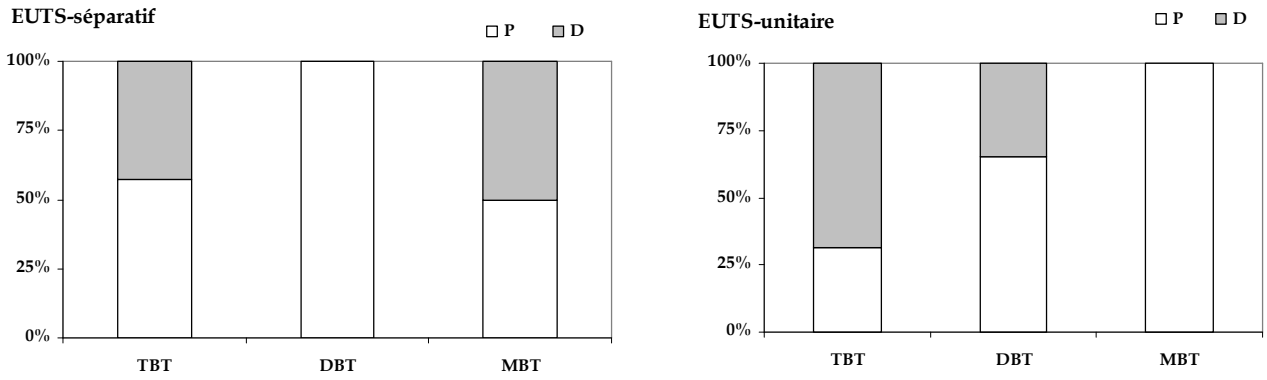


Figure 95. Comparaison des pourcentages moyens des organoétains liés aux particules pour les EUTS

Le coefficient de partage pour les organoétains a été calculé pour les échantillons dont les concentrations dans les deux fractions étaient supérieures à LQ. Dans les échantillons d'eaux pluviales, LogKp n'a pu être évalué que pour MBT, il est relativement constant d'un échantillon à un autre et varie entre 4,06 à 4,72 L/kg. Une valeur similaire a été obtenue pour EUTS-séparatif (4,07). Pour les deux autres composés, DBT et TBT, les valeurs de LogKp sont comprises entre 3,30 et 3,99 pour les EUTS. On constate une certaine homogénéité pour les 3 composés dans les eaux pluviales et les eaux usées de temps sec. Aucune étude n'aborde, dans la littérature, la répartition des organoétains entre phases dissoute et particulaire dans les eaux urbaines. Nos résultats ont mis en évidence que les organoétains ont tendance à se fixer sur les particules (LogKp > 3). La pollution particulaire en organoétains prédomine dans les EP, alors que dans les EUTS, le temps de séjour des polluants en réseau est relativement plus long et un équilibre entre phase dissoute et particules peut s'établir. Ainsi la pollution se trouve répartie entre les deux fractions.

V. HAP

La Figure 96 donne un aperçu de la fraction particulaire pour la somme des 16 HAP dans les eaux urbaines. Quelle que soit la matrice considérée, les HAP sont, en moyenne, particulaires : à 53 % pour les EUTS-unitaire, 60 % pour les EUTS-séparatif et 78 % pour les EP.

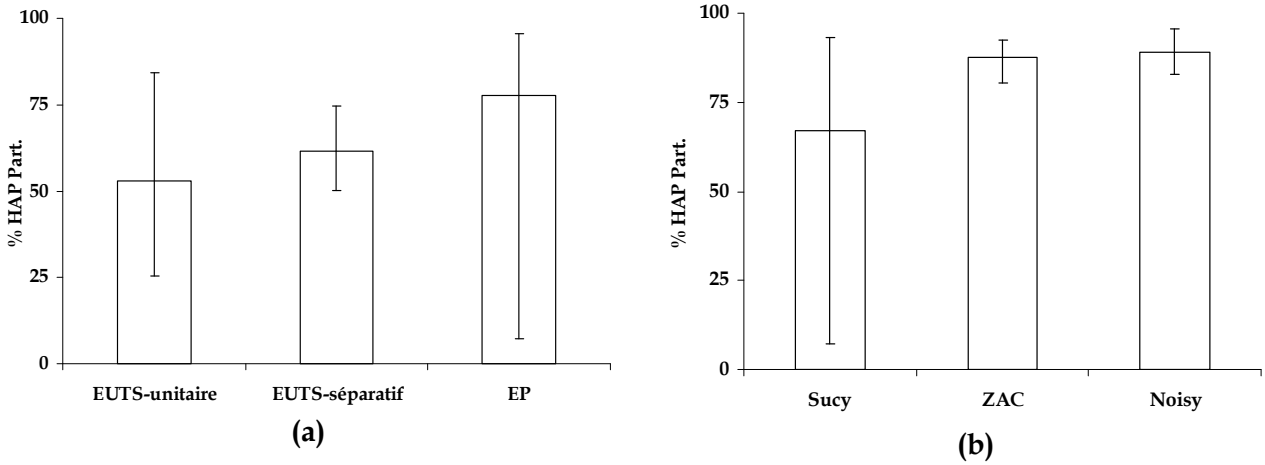


Figure 96. Proportion de HAP totaux liés aux particules dans les eaux urbaines (a) et les eaux pluviales en fonction de l'occupation du sol (b)

Pour les eaux pluviales (Figure 96), il existe pour le site de Sucy-en-Brie, pavillonnaire, une plus forte variabilité que pour les deux sites urbains denses. Le pourcentage de HAP particulaire moyen pour ce site est de 67 %, il oscille cependant entre 7 et 93 %. Alors que pour les deux autres sites, la fraction particulaire des HAP totaux reste toujours très élevée : 87 % pour le site urbain très dense de la ZAC Paris Rive Gauche et 89 % pour le site urbain dense de Noisy-le-Grand.

Pour les eaux usées de temps sec, une variabilité temporelle et spatiale a été observée.

Si on s'attarde sur la répartition individuelle des HAP (Figure 97), elle montre un comportement très différent selon le nombre de cycles aromatiques.

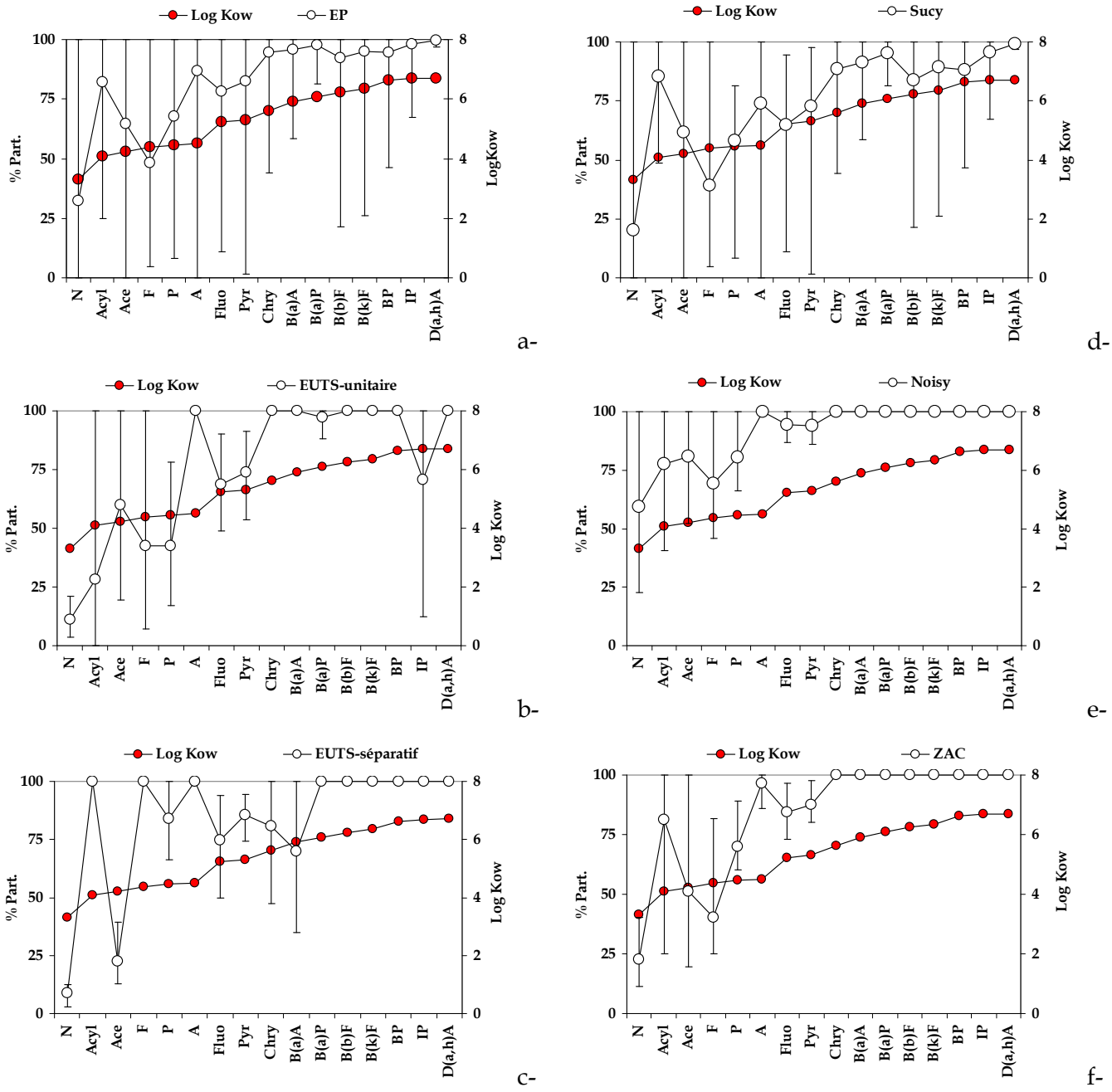


Figure 97. Fraction particulaire pour chaque HAP dans les différentes matrices urbaines

Le naphtalène (congénère à deux cycles) est sous la forme dissoute à près de 80 % (Figure 97). Puis la proportion particulaire tend à augmenter avec le nombre de cycles pour atteindre 100 %. Des résultats similaires ont été trouvés pour des échantillons de rivière en Allemagne (Heemken *et al.* 2000) et d'eaux usées de temps sec du bassin versant du Marais à Paris (Gasperi *et al.* 2006b), la fraction particulaire moyenne avoisinant les 80 %. La variabilité interévénementielle et intersite, mise en évidence pour la somme des 16 HAP, existe également à l'échelle de chaque HAP considéré individuellement (Figure 97).

Cette tendance à s'adsorber sur les particules est intimement liée au caractère hydrophobe de chaque HAP. Les particules constituent donc le vecteur privilégié des HAP en réseau pluvial comme en réseau unitaire. En effet, une corrélation statistiquement significative apparaît entre LogKow et fraction particulaire des HAP : pour Noisy-le-Grand ($r = 0,85$, $\alpha < 0,05$), pour ZAC Paris Rive Gauche, EUTS-séparatif et EUTS-unitaire ($r=0,82$, $\alpha<0,10$), pour Sucy ($r=0,82$, $\alpha<0,02$).

VI. PCB

Quand ils ont été quantifiés dans les EU et EP, systématiquement, les PCB 28, 52, 101, 118, 156 et 180 étaient particulaires (100 %). Pour la phase dissoute, leur concentration a toujours été inférieure à LD. Ce résultat n'est pas surprenant au regard des valeurs de LogKow pour ces composés, comprises entre 5,62 et 8,27. Cette répartition est homogène indépendamment de l'occupation du sol. Cependant, la proportion particulaire des PCB dans notre étude est plus élevée que celle rapportée pour des rivières en Allemagne qui oscillaient entre 60 et 80% (Heemken *et al.* 2000). A l'instar des HAP, les particules constituent donc le vecteur privilégié des PCB en réseau pluvial comme en réseau unitaire.

VII. Alkylphénols

A titre d'information, pour les chlorophénols, le 4-chloro-3-méthylphénol (4-C-3MP) n'a jamais été observé ni dans les EP ni dans les EUTS-séparatif. Sur les trois échantillons EUTS-unitaire dans lesquels il a été mesuré, il était présent dans la fraction dissoute uniquement (100 %). Le pentachlorophénol, rencontré plus fréquemment (2/14 EP, 3/4 EUTS-unitaire et 1/4 EUTS-séparatif), était lui aussi majoritairement dissous.

La Figure 98 synthétise la répartition particulaire moyenne, minimale et maximale des alkylphénols dans les EP et les EU. Les substances sont classées par ordre croissant de LogKow.

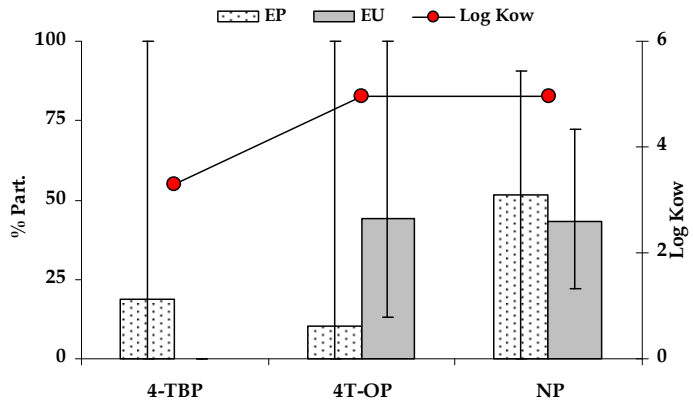


Figure 98. Fraction particulaire moyenne (min-max) des alkylphénols dans les EP et les EU

Les alkylphénols (4-TBP, 4T-OP et NP) ont été observés sur presque tous les échantillons d'EP et d'EUTS (Figure 98). En dépit de variations spatiales et temporelles (Figure 99), les NP, sur les deux matrices, se répartissent entre phase dissoute et particulaire ; la fraction particulaire moyenne compte pour 51 % pour EP et 43 % pour EUTS. Dans les eaux pluviales le 4-TOP est en moyenne à 10 % particulaire alors que pour les eaux usées il se répartit entre les deux phases : 44 % particulaire en moyenne. Enfin, le 4-TBP est à 19 % particulaire dans EP et 100 % dissous dans EUTS. Deux autres composés, 4-NP et 4-OP, n'ont été observé que sur un seul échantillon qui n'a pas été pris en compte dans nos interprétations.

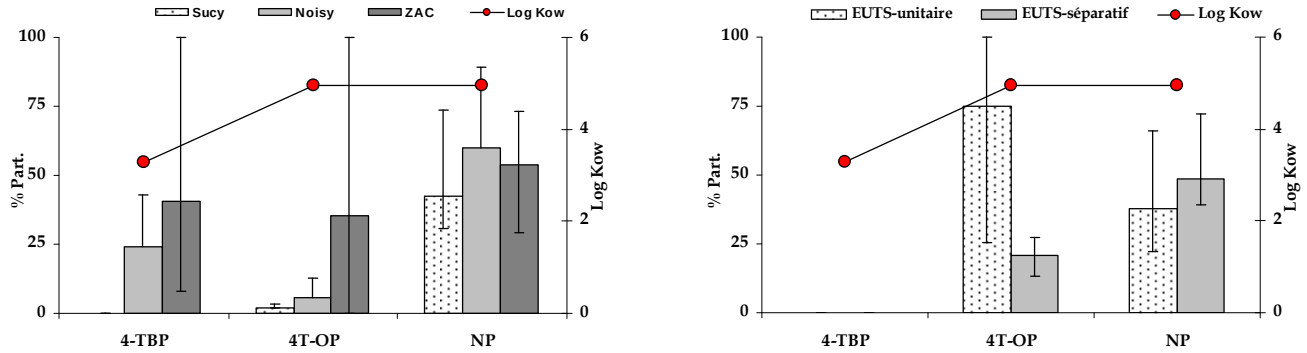


Figure 99. Fraction particulaire moyenne (min-max) des alkylphénols dans les EP et les EUTS en fonction du site

La répartition de NP est comparable aux valeurs obtenues pour les rivières (Isobe *et al.* 2001; Ferguson *et al.* 2003; Li *et al.* 2004; Patrolecco *et al.* 2006; Cailleaud *et al.* 2007). La fraction particulaire de ces molécules est beaucoup plus faible que celle des HAP et des PCB. En effet, les alkylphénols sont des tensioactifs et le groupement fonctionnel -OH leur confère une affinité pour la phase aqueuse (Ying *et al.* 2002) que les HAP ou PCB.

Tableau 43. LogKp des alkylphénols dans les EP et les EUTS

		EP					EUTS				
	Log Kow	n	min	moy	méd.	max	n	min	moy	méd.	max
Nonylphénols	4.95	14	3,35	4,08	4,13	4,55	6	3,18	3,61	3,70	3,95
para-tert-octylphénol	4.95	8	2,30	3,10	3,31	3,69	4	3,08	3,24	3,20	3,50
4-ter-butyl phénol	3.29	4	2,52	2,80	2,76	3,13	-	-	-	-	-

Le coefficient de partage (LogKp) a été calculé pour ces 3 composés (NP, 4-TBT et 4T-OP). Les résultats sont compilés dans le Tableau 43. Les valeurs qui en résultent sont assez semblables pour les EP et les EUTS : (4,1 ; 3,6) pour les NP et (3,2 ; 3,2) pour le 4-OP, respectivement. Nos résultats pour les NP sont en accords avec ceux obtenus en rivière par (Li *et al.* 2004) et (Patrolecco *et al.* 2006), à savoir 4,8 et entre 5,24 et 5,76 respectivement.

VIII. Pesticides

La Figure 100 synthétise les résultats concernant la répartition des pesticides dans les eaux urbaines (EP et EUTS) dans la phase particulaire (Figure 100 a) et la phase dissoute (Figure 100 b).

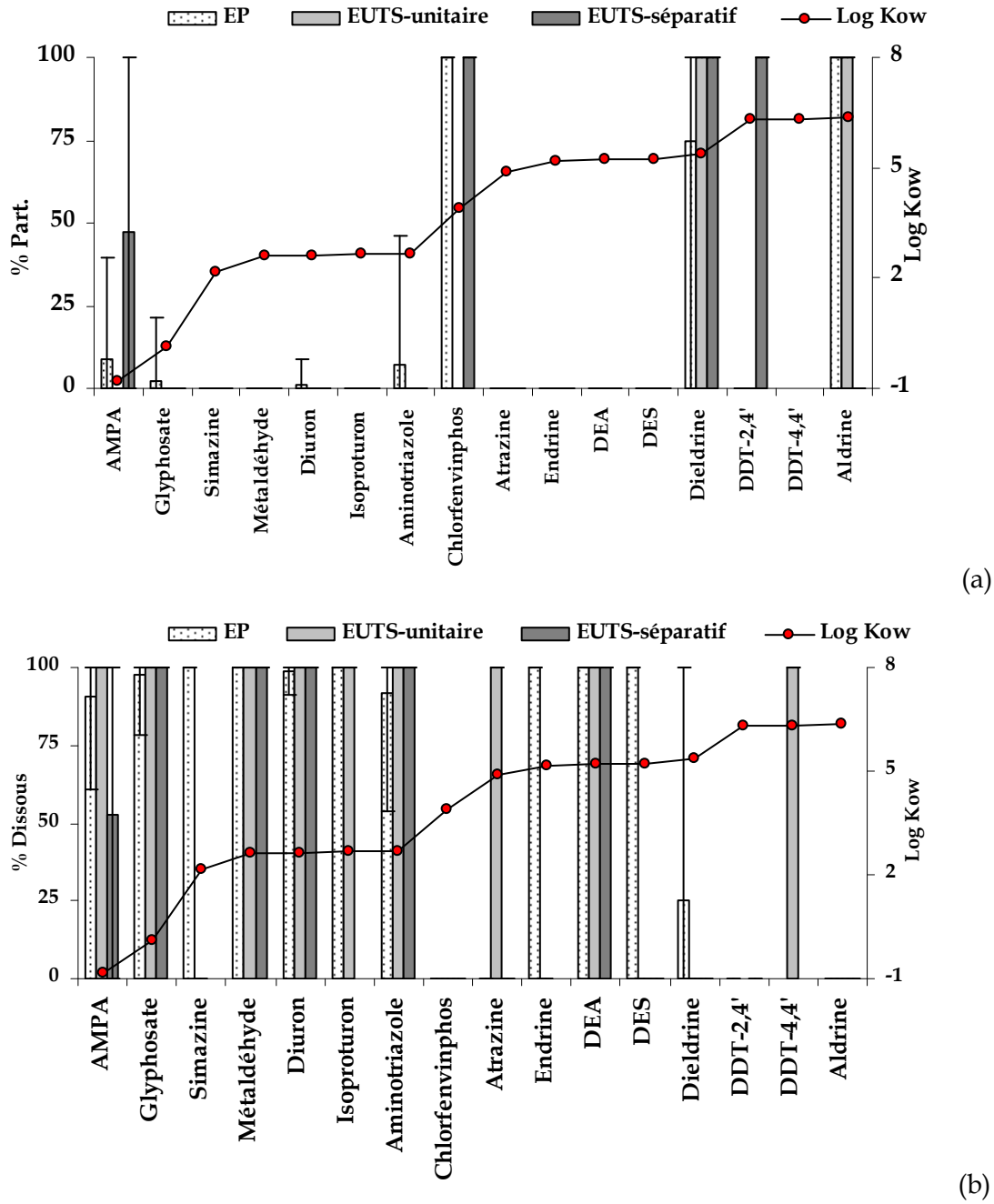


Figure 100. Fractions particulaire (a) et dissoutes (b) des pesticides pour les eaux urbaines

La nature de la matrice, eaux pluviales ou eaux usées, n'influence pas la répartition entre phase dissoute et particulaire (Figure 100). Certains pesticides n'ont été observés que ponctuellement dans les échantillons et pour lesquels la répartition est à 100% particulaire (le cas du chlorfenvinphos, du DDT-2,4' et de l'aldrine), ou à 100 % dissous (cas du DDT 4,4' et de la DES). De plus, d'un pesticide à un autre, les comportements diffèrent. La fraction dissoute varie ainsi de

0 (comme pour le DDT-4,4' et l'aldrine) à 100 % (pour le métaldéhyde et la DEA). Les 15 pesticides couvrent une gamme large de LogKow ; aucun lien net entre LogKow et la proportion de pesticide dans la fraction dissoute n'a pu être établi.

IX. DEHP

La Figure 101 illustre les résultats concernant la proportion du DEHP dans les eaux urbaines (EP et EUTS) dans la phase particulaire.

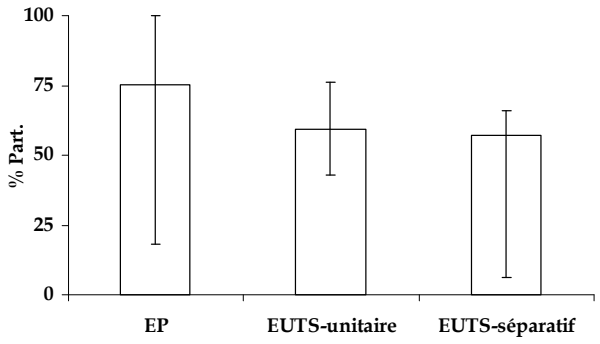


Figure 101. Fraction particulaire du DEHP dans les eaux urbaines

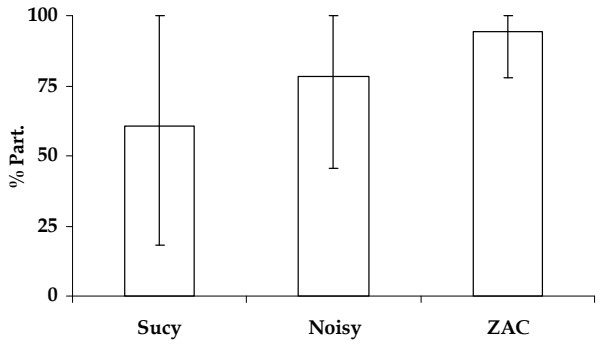


Figure 102. Comparaison de la fraction particulaire du DEHP dans les eaux pluviales sur les trois bassins versants

La pollution en DEHP (LogKow = 7,23) dans les eaux urbaines (n = 22) est plutôt liée aux MES. La fraction particulaire correspond à environ 60-70 % de la charge en DEHP. Toutefois dans les eaux pluviales, matrice pour laquelle la proportion moyenne particulaire est la plus élevée (75 %), il existe une forte variabilité spatiale et temporelle (Figure 102). En effet la fraction particulaire en DEHP varie entre 18 et 100 % dans les EP. Ni les concentrations en MES, ni l'occupation du sol des trois bassins versants ne permettent d'expliquer ces résultats. La variabilité est beaucoup moins marquée pour les échantillons EUTS-unitaire comparée aux échantillons EUTS-séparatif ; la fraction particulaire en DEHP est de 61 % pour les EUTS-unitaire et 57 % pour les EUTS-séparatif.

L'estimation du LogKp pour le DEHP confirme les observations sur la répartition dissous-particulaire et conduit à des valeurs relativement constantes pour toutes les matrices :

- EP (n=8) : LogKp varie entre 3,96 et 4,72 avec une valeur moyenne de 4,22 ;
- EUTS-unitaire (n=4) : LogKp est compris entre 4 et 4,18 avec une valeur moyenne de 4,09 ;
- EUTS-séparatif (n=4) : LogKp est compris entre 3,49 et 4,04 avec une valeur moyenne de 3,72.

X. Conclusion sur la répartition dissous-particulaire des polluants

Pour une grande majorité des polluants mesurés dans nos échantillons d'eaux pluviales (Sucy-en-Brie, ZAC Paris Rive Gauche et Noisy-le-Grand) et d'eaux usées (Clichy et Sucy-en-Brie), nos résultats ont permis pour la première fois d'accéder à leur répartition entre les phases dissoute et particulaire (Figure 103).

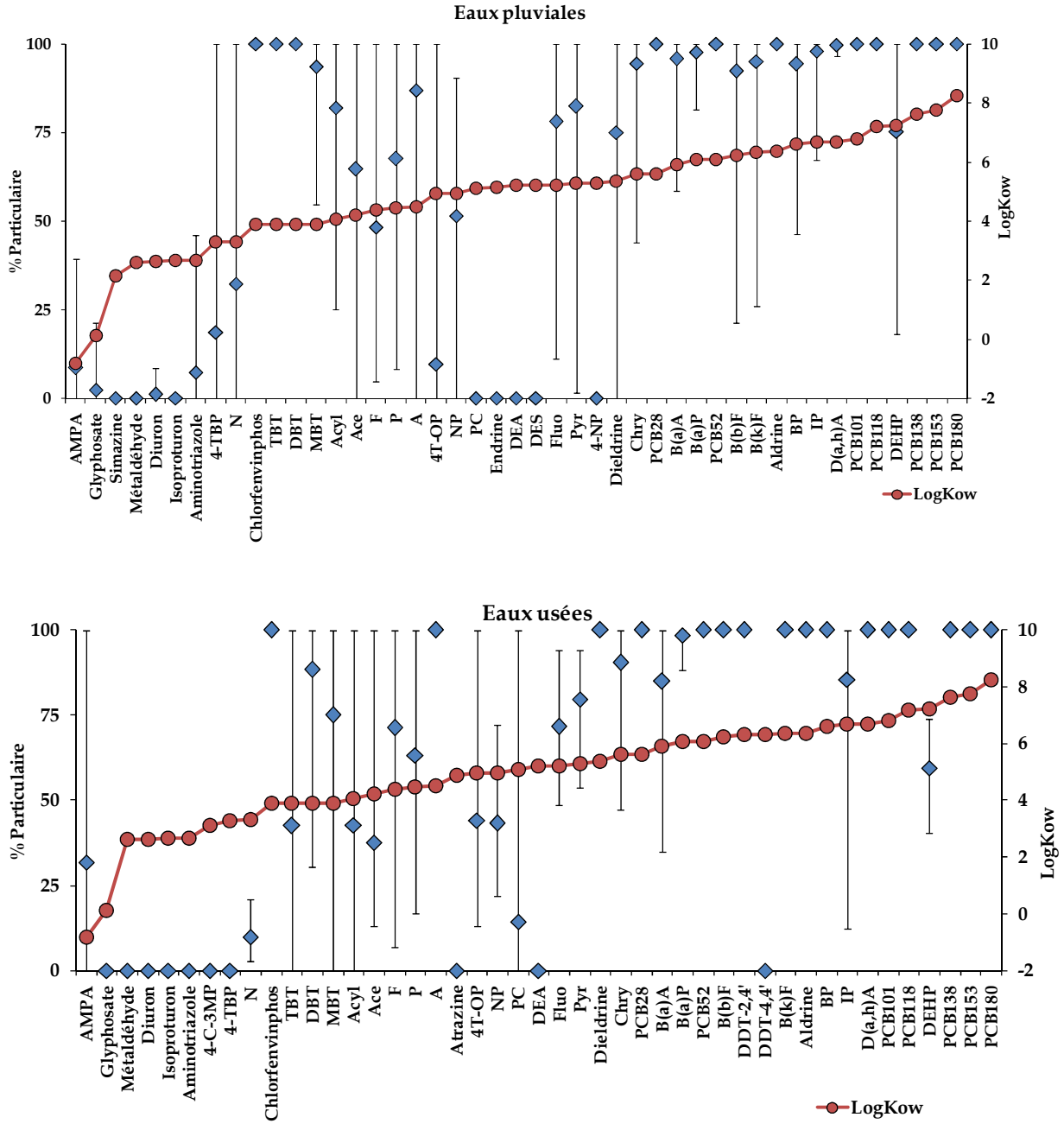


Figure 103. Synthèse sur le pourcentage moyen (min-max) des polluants liés aux particules dans les EP et les EUTS

La synthèse de nos résultats est illustrée par la Figure 103, qui fournit les valeurs minimales, moyennes et maximales du pourcentage dévolu à la fraction particulaire pour l'ensemble des substances organiques, classées par ordre croissant de LogKow pour les EP et les EUTS. Ces

informations s'avèrent indispensables pour parfaire la compréhension du rôle des particules dans le transport des contaminants et développer des outils de traitement pour minimiser autant que faire ce peut leur impact sur le milieu récepteur en aboutissant au meilleur compromis technologique de dépollution.

Des coefficients de partage (ou plus précisément LogKp) ont ainsi pu être évalués. Au sein d'une même famille, il s'avère parfois hasardeux de vouloir établir une relation de cause à effet entre les proportions dans l'une ou l'autre phase et le LogKow.

D'autres éléments, comme la nature de la matrice, ont eu également une incidence sur la répartition entre phase dissoute et particulaire. Toutefois, l'absence de mesures concernant le carbone organique tant en phase dissoute que sur les MES nous empêche d'aller plus avant pour exploiter au maximum cette piste. De plus, pour les trois bassins versants, sur lesquels les eaux pluviales ont été collectées, une variabilité spatiale et temporelle, a été parfois observée. Il est difficile de relier celle-ci à l'occupation des sols.

XI. Teneurs observées dans les eaux urbaines

L'étude de la répartition des contaminants entre phases dissoute et particulaire a mis en évidence qu'une proportion importante des polluants était concentrée dans la phase particulaire tant pour les eaux usées que pour les eaux pluviales. L'estimation des teneurs est intéressante pour caractériser la nature de la pollution véhiculée par les particules présentes dans les eaux urbaines. En effet, dans le cas particulier des eaux pluviales, elles rejoignent le milieu naturel parfois sans aucun traitement. Les polluants présents sous forme particulaire peuvent alors sédimenter et participer à la dégradation de la qualité des sédiments de rivières, etc. Pour la majorité des polluants organiques, les teneurs présentées dans cette étude sont novatrices notamment pour les particules présentes dans les échantillons d'eaux pluviales et dans ceux d'eaux usées issues du réseau séparatif. En effet, il existe très peu voire aucune donnée de ce genre dans la communauté scientifique actuellement. Les études récentes qui s'intéressent aux molécules règlementées sont souvent réalisées en analysant l'échantillon brut ; cette approche ne permet pas d'accéder aux teneurs.

XI.1 Teneurs pour les eaux pluviales

Tous les résultats portant sur les teneurs observées dans les particules prélevées sur les trois bassins versants sont compilés dans le Tableau 44. Il en ressort pour l'ensemble des polluants organiques une relative homogénéité des ordres de grandeur des teneurs mesurées sur les trois sites. Ainsi, pour une famille de substances, les teneurs en mg/kg.ms sont comparables d'un site à un autre. La caractérisation des sources probables pour ces contaminants sera abordée ensuite. L'étude de la variabilité intersites par analyse ANOVA (pour un niveau de signification de 0,05) a,

en effet, souligné que les teneurs de la majorité des polluants pour les différents sites sont comparables entre elles.

Métaux. Le Cd a été quantifié uniquement à Sucy-en-Brie à une teneur moyenne de 1,08 mg/kg.ms. Cette valeur est comparable à celle observée dans les dépôts accumulés dans les bassins de relevage de la ville de Paris (2,7 mg/kg.ms, médiane) (Gasperi *et al.* 2005), sur les particules sédimentables de la Seine (0,71 mg/kg.ms, médiane) (Gasperi *et al.* 2009a). Par contre elle est nettement plus faible que celle mesurée sur les ER du Marais (8 mg/kg.ms, médiane) (Gasperi *et al.* 2006a) la valeur médiane des EP de la base Qastor (12 mg/kg.ms, médiane) (Saget 1994) et sur les sédiments prélevés en réseau séparatif en Norvège (24 mg/kg.ms, moyenne) (Jartun *et al.* 2008). La teneur moyenne pour le Cu est de 882 mg/kg.ms, valeur très élevée. Toutefois, en considérant la valeur médiane (550 mg/kg.ms), celle-ci s'avère du même ordre de grandeur que les teneurs habituellement mentionnées dans la littérature : dépôts accumulés dans les bassins de relevage de la ville de Paris (787 mg/kg.ms, médiane) (Gasperi *et al.* 2005), ER du Marais (653 mg/kg.ms, médiane), EP de la base Qastor (612 mg/kg.ms, médiane) et particules sédimentables de la Seine (354 mg/kg.ms, médiane).

La teneur en Pb est de 332 mg/kg.ms (283 mg/kg.ms, médiane). Elle est plus faible que les ER du Marais qui se singularisent dans la littérature par de teneurs médianes très élevées (4 953 mg/kg.ms) et la base Qastor (704 mg/kg.ms en médiane). Toutefois, d'autres études montrent des teneurs plus faibles dans des sédiments de réseau pluvial : 61 mg/kg.ms (Jartun *et al.* 2008) et 208 mg/kg.ms (Brown and Peake 2006). La teneur moyenne du Zn (2 814 mg/kg.ms) comme celle du Pb, se situe dans les valeurs intermédiaires.

Organoétains. Pour les EP, les teneurs sont en moyenne de 0,43 mg/kg.ms pour le MBT, de 0,20 mg/kg.ms pour le DBT et de 0,02 mg/kg pour le TBT. Ces teneurs sont supérieures à celles relevées dans les particules d'eau de ruissellement en milieu urbain en Norvège (0,009-0,045 mg/kg.ms pour le MBT, 0,008-0,041 mg/kg.ms pour le DBT), à l'exception du TBT pour lequel les teneurs sont comparables (0,007-0,032 mg/kg.ms) (Cornelissen *et al.* 2008). A l'opposé, elles sont plus faibles que les teneurs observées pour des particules provenant d'un ruissellement en zone industrielle en Norvège (0,1-2,3 mg/kg.ms pour le DBT ; 0,2-11 mg/kg.ms pour le TBT) (Cornelissen *et al.* 2008), sauf pour MBT pour lequel les teneurs sont comparables (0,06-1,3 mg/kg.ms). Elles restent toutefois beaucoup moins chargées que les sédiments marins et estuariens ; les organoétains sont utilisés dans le traitement des coques des bateaux : sédiments du port Arcachon en France (2 460-2 720 mg/kg.ms pour le MBT ; 530-2 030 mg/kg.ms pour le DBT, 600-3 340 mg/kg.ms pour le TBT) (Diez *et al.* 2006), sédiments marins de Barcelone (35 - 440 mg/kg.ms pour le MBT, 67-2607 mg/kg.ms pour le DBT, 98-4 702 mg/kg.ms pour le TBT) (Amouroux *et al.* 2000) et sédiments estuariens en Belgique et Pays Bas (5-20 mg/kg.ms pour le MBT, 1-22 mg/kg.ms pour le DBT, 9-20 mg/kg.ms pour le TBT) (Amouroux *et al.* 2000).

HAP. La somme des 16 HAP dans les EP varie entre 3,54 et 17,39 mg/kg.ms. Elle est en moyenne de 10,81 mg/kg.ms. Cette teneur est comparable à celle du ruissellement de chaussées du bassin versant du Marais à Paris (3,1-19,4 mg/kg.ms) (Gasperi *et al.* 2006a), du ruissellement de toitures (10,9 mg/kg.ms) (Rocher *et al.* 2004d), de sédiments de réseau séparatif en Norvège (<0,2-80 mg/kg.ms) (Jartun *et al.* 2008) et des particules sédimentables de la Seine (2,01-17,31 mg/kg.ms) (Gasperi *et al.* 2009a). De même, elle est comparable à celle trouvée dans des sédiments prélevés en réseau séparatif en Nouvelle-Zélande : 5,69 mg/kg.ms (Brown and Peake 2006). A l'opposé, la teneur mesurée dans les EP sur nos bassins versants est nettement plus élevée que celles mentionnées pour des particules d'eaux de ruissellement (0,002 mg/kg.ms) ou de trafic en secteur résidentiel (0,0006 mg/kg.ms) en Norvège (Cornelissen *et al.* 2008). Nos résultats confirment la forte contamination des particules en région Parisienne par les HAP. Ces particules, lessivées lors d'un événement pluvieux, contribueront à contaminer les dépôts accumulés en réseaux unitaires.

PCB. La teneur en PCB totaux (c'est-à-dire la somme des 7 congénères suivis) dans nos échantillons d'eaux pluviales couvre la gamme <LD - 0,28 mg/kg.ms avec une valeur moyenne de 0,11 mg/kg.ms. Pour les congénères, considérés individuellement, la teneur varie entre 0,01 et 0,03 mg/kg.ms, avec une teneur maximale qui a atteint 0,09 mg/kg.ms observées pour le PCB 52. Les teneurs pour les PCB totaux sur nos trois bassin versants sont comparables à celles observées dans les particules véhiculées dans les eaux de ruissellement (0,02-0,05 mg/kg.ms) (Cornelissen *et al.* 2008) et les dépôts en réseau séparatif en Norvège (Jartun *et al.* 2008).

Chlorophénols. Les chlorophénols n'ont jamais été quantifiés dans la phase particulaire de nos échantillons d'eaux pluviales. Ces composés sont présents uniquement dans la phase dissoute.

Alkylphénols. Les teneurs en nonylphénols ramifiés dans les EP varient entre 1,10 et 22 mg/kg.ms, avec une valeur médiane de 8,12 mg/kg.ms. Le site pavillonnaire de Sucy-en-Brie et le site urbain dense de Noisy-le-Grand présentent des teneurs moyennes significativement plus élevées en NP : 5,22 et 17,75 mg/kg.ms respectivement, que la ZAC Paris Gauche (2,85 mg/kg.ms). Ces teneurs sont plus fortes que celles déterminées par (Björklund *et al.* 2009) dans des dépôts de réseau séparatif pluvial (0,72-1,5 mg/kg.ms) ainsi que celles mesurées dans des sédiments de rivières : en Italie (0,93-1,78 mg/kg.ms) (Patrolecco *et al.* 2006), en Corée (0,0254-0,932 mg/kg.ms), (Li *et al.* 2004), mais comparables à celles mesurées dans des sédiments à Tokyo (0,5-13 mg/kg.ms) (Isobe *et al.* 2001). A l'instar de (Björklund *et al.* 2009) qui rapportent des teneurs systématiquement < LD, dans des sédiments de réseau séparatif pluvial en Suède, le para-nonylphénol n'a jamais été détecté dans les MES d'échantillons. Pour les autres alkylphénols, la teneur du 4T-OP varie entre <LD et 0,38 mg/kg.ms, avec une teneur moyenne de 0,12 mg/kg.ms. Celle du 4-TBP varie entre <LD et 0,15 mg/kg.ms, avec une teneur moyenne de 0,03 mg/kg.ms et finalement le 4-OP varie entre <LD et 0,17 mg/kg.ms. ce dernier n'est mesuré qu'une fois sur le site de Noisy-le-Grand.

Pesticides. Les teneurs en pesticides mesurées dans les EP varient suivant le composé, en moyenne, de 0,02 à 0,95 mg/kg.ms. Parmi les pesticides classés comme substances prioritaires, l'aldrine et le chlorofenvinphos ont été quantifiées ponctuellement sur un seul échantillon avec des teneurs de 0,62 et 0,21 mg/kg.ms, respectivement. Pour l'aminotriazole, la teneur maximale a été de 1 mg/kg.ms, pour le diuron 0,21 mg/kg.ms et pour la dieldrine 0,66 mg/kg.ms. Les teneurs maximales du glyphosate et de son produit de dégradation l'AMPA dans les EP sont respectivement 8,30 et 4 mg/kg.ms. Toutes ces données sont novatrices, car il est rarement rapporté des teneurs sur les pesticides en milieu urbain.

DEHP. Les teneurs en DEHP dans les EP varient entre 55 et 260 mg/kg.ms avec une concentration moyenne de 118 mg/kg.ms. (Björklund *et al.* 2009) n'ont pas détecté le DEHP (< 48 mg/kg.ms) dans des dépôts en réseau séparatif d'eaux pluviales à Norvège.

Tableau 44. Teneurs en mg/kg.ms des polluants dans les eaux pluviales

	EP					Sucy-en-Brie					Noisy-le-Grand					ZAC Paris Rive Gauche				
	n	min	moy	méd	max	n	min	moy	méd	max	N	min	moy	méd.	max	n	min	moy	méd.	max
Cd	16	<LD	1,08	<LD	5,99	7	<LD	2,47	<LD	6	6	<LD	<LD	<LD	<LD	3	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	16	<LD	332	283	1000	7	<LD	365	217	1000	6	257	293	279	354	3	284	333	296	418
Ni	16	<LD	11	<LD	68	7	<LD	26	<LD	68	6	<LD	<LD	<LD	<LD	3	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	16	<LD	36	<LD	100	7	<LD	32	<LD	84	6	<LD	59	79,83	100	3	<LD	<LD	<LD	<LD
Cu	16	217	882	550	4049	7	217	1269	500	4049	6	348	552	550	704	3	415	642	617	896
Zn	16	1087	2814	1865	11818	7	1159	4082	2562	11818	6	1087	1566	1697	1897	3	2239	2351	2346	2469
TBT	14	<LD	0,02	<LD	0,18	6	<LD	0,01	<LD	0,07	4	0,05	0,09	0,06	0,18	4	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	14	<LD	0,20	0,19	0,43	6	<LD	0,13	0,10	0,34	4	0,07	0,17	0,18	0,32	4	0,15	0,33	0,37	0,43
MBT	14	0,15	0,43	0,35	1,20	6	0,29	0,56	0,46	1,20	4	0,15	0,30	0,30	0,51	4	0,29	0,41	0,42	0,53
HAP total	17	3,54	10,81	9,26	17,39	8	3,54	9,48	7,99	17,39	5	8,84	11,56	9,26	16,53	4	8,82	12,54	13,21	14,93
N	17	<LD	0,13	0,10	0,37	8	<LD	0,05	0,06	0,08	5	0,02	0,14	0,11	0,37	4	0,10	0,13	0,13	0,16
Ace	17	<LD	0,05	0,04	0,27	8	<LD	0,06	0,04	0,27	5	0,01	0,06	0,05	0,27	4	0,02	0,03	0,03	0,05
Acyl	17	<LD	0,07	0,07	0,20	8	<LD	0,04	0,05	0,07	5	0,01	0,07	0,07	0,20	4	0,04	0,06	0,05	0,08
F	17	0,03	0,11	0,11	0,20	8	0,03	0,09	0,10	0,15	5	0,03	0,11	0,11	0,20	4	0,06	0,10	0,10	0,14
P	17	0,22	1,03	0,87	2,92	8	0,22	0,95	0,71	2,92	5	0,22	1,03	0,87	2,92	4	0,62	1,04	0,93	1,70
A	17	<LD	0,19	0,12	1,20	8	<LD	0,11	0,10	0,34	5	0,03	0,20	0,12	1,20	4	0,10	0,40	0,14	1,20
Fluo	17	0,11	1,30	1,20	2,40	8	0,11	0,92	0,68	1,90	5	0,11	1,30	1,20	2,40	4	0,74	1,71	1,85	2,40
Pyr	17	0,43	1,80	1,50	5,82	8	0,43	1,57	0,94	5,82	5	0,43	1,80	1,50	5,82	4	0,75	1,76	1,85	2,60
B(a)A	17	0,08	0,54	0,58	0,83	8	0,22	0,59	0,61	0,83	5	0,08	0,54	0,58	0,83	4	0,08	0,49	0,58	0,74
Chry	17	0,19	1,12	1,10	1,80	8	0,42	0,98	1,10	1,70	5	0,19	1,12	1,10	1,80	4	0,19	1,30	1,60	1,80
B(a)P	17	0,32	0,71	0,71	1,30	8	0,32	0,76	0,78	1,30	5	0,32	0,71	0,71	1,30	4	0,68	0,79	0,74	1,00
B(k)F	17	0,17	0,46	0,49	0,78	8	0,17	0,44	0,47	0,78	5	0,17	0,46	0,49	0,78	4	0,39	0,53	0,55	0,62
B(b)F	17	0,46	1,32	1,40	2,10	8	0,46	1,20	1,31	2,10	5	0,46	1,32	1,40	2,10	4	1,40	1,70	1,70	2,00
D(a,h)A	17	0,08	0,23	0,20	0,54	8	0,08	0,22	0,18	0,54	5	0,08	0,23	0,20	0,54	4	0,18	0,28	0,28	0,39
BP	17	0,35	1,00	0,93	1,70	8	0,35	0,81	0,81	1,50	5	0,35	1,00	0,93	1,70	4	0,96	1,32	1,30	1,70
IP	17	0,19	0,74	0,69	1,50	8	0,19	0,69	0,64	1,50	5	0,19	0,74	0,69	1,50	4	0,66	0,92	0,90	1,20
PCB total	17	<LD	0,11	0,11	0,28	8	<LD	0,08	0,09	0,20	5	<LD	0,17	0,19	0,28	4	0,08	0,12	0,12	0,16
PCB28	17	<LD	0,02	0,02	0,06	8	<LD	0,02	0,02	0,06	5	0,02	0,02	0,02	0,03	4	<LD	0,01	0,02	0,02
PCB52	17	<LD	0,02	0,01	0,09	8	<LD	0,02	0,01	0,09	5	<LD	0,01	0,02	0,02	4	<LD	0,01	0,01	0,01
PCB101	17	<LD	0,01	0,01	0,04	8	<LD	0,01	0,01	0,02	5	<LD	0,02	0,03	0,04	4	<LD	0,01	0,01	0,02
PCB118	17	<LD	0,01	0,01	0,04	8	<LD	0,01	0,01	0,02	5	<LD	0,02	0,03	0,04	4	<LD	0,01	0,01	0,02

	EP					Sucy-en-Brie					Noisy-le-Grand					ZAC Paris Rive Gauche				
	n	**min**	**moy**	**méd**	**max**	**n**	**min**	**moy**	**méd**	**max**	**N**	**min**	**moy**	**méd.**	**max**	**n**	**min**	**moy**	**méd.**	**max**
PCB138	17	<LD	0,03	0,02	0,06	8	<LD	0,01	0,01	0,02	5	0,03	0,05	0,05	0,06	4	0,02	0,03	0,03	0,03
PCB153	17	<LD	0,03	0,03	0,06	8	<LD	0,02	0,02	0,04	5	0,03	0,05	0,05	0,06	4	0,03	0,03	0,03	0,03
PCB180	17	<LD	0,02	0,02	0,04	8	<LD	0,01	0,01	0,01	5	0,02	0,03	0,03	0,04	4	0,02	0,03	0,03	0,03
PC	14	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
NP	14	1,10	8,12	3,75	22,00	6	1,10	5,22	3,40	17,60	4	13,00	17,75	18,00	22,00	4	1,80	2,85	2,90	3,80
4-NP	14	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
4T-OP	14	<LD	0,12	0,06	0,38	6	<LD	0,03	0,01	0,17	4	<LD	0,25	0,30	0,38	4	<LD	0,13	0,14	0,24
4-TBP	14	<LD	0,03	<LD	0,15	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	0,06	0,04	0,15	4	<LD	0,05	0,05	0,10
4-OP*	14	<LD	<LD	<LD	0,17	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	0,17	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Aldrine	14	<LD	0,04	<LD	0,62	6	<LD	0,10	<LD	0,62	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Endrine	14	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Dieldrine	14	<LD	0,11	<LD	0,66	6	<LD	0,26	0,20	0,66	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos*	14	<LD	<LD	<LD	0,21	6	<LD	<LD	<LD	0,21	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
DEA	14	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
DES	14	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Simazine	14	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Diuron	14	<LD	0,04	<LD	0,21	6	<LD	0,04	<LD	0,21	4	<LD	0,04	0,04	0,08	4	<LD	0,05	<LD	0,20
Isoproturon	14	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Métaldéhyde	14	<LD	<LD	<LD	<LD	6	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Aminotriazole	14	<LD	0,22	<LD	1,00	6	<LD	0,19	<LD	1,00	4	<LD	0,27	0,20	0,68	4	<LD	0,20	0,07	0,65
Glyphosate	14	<LD	0,93	0,10	8,30	6	<LD	2,06	0,74	8,30	4	<LD	<LD	<LD	<LD	4	0,10	0,18	0,10	0,40
AMPA	14	<LD	0,85	0,28	4,00	6	<LD	1,45	0,92	4,00	4	0,23	0,78	0,65	1,60	4	<LD	0,03	<LD	0,10
DEHP	14	55,00	117,57	98,50	260,00	6	55,00	79,00	76,00	130,00	4	85,00	103,00	98,50	130,00	4	140,00	190,00	180,00	260,00

* : la substance est quantifiée ponctuellement sur un seul échantillon. Sa concentration figure dans la case de la concentration maximale

XI.2 Teneurs pour les eaux usées de temps sec et dans les dépôts du réseau unitaire

Le Tableau 45 synthétise les teneurs (mg/kg.ms) minimales, moyennes, médianes et maximales des polluants mesurés dans les EUTS-séparatif, les EUTS-unitaire et les dépôts du réseau unitaire. Nous aborderons d'abord les teneurs dans les EUTS pour ensuite les comparer à celles des dépôts. La connaissance des teneurs dans les dépôts du réseau est un élément révélateur du flux polluant mobilisable par temps de pluie en réseau unitaire. Globalement, les teneurs pour les EUTS-unitaire sont comparables à celles des EUTS-séparatif. Aussi, nous avons décidé de regrouper tous nos résultats dans la catégorie EUTS.

Métaux. Seuls le Cu et le Zn ont été observés dans tous les échantillons d'EUTS. Les autres métaux (Cd, Pb, Ni et Cr) n'ont été mesurés que dans les EUTS-unitaire**.** Le Cd a été quantifié à une teneur moyenne de 0,22 mg/kg.ms. Cette valeur est inférieure à celle pour les particules transitant dans le réseau d'assainissement unitaire Parisien (1,40 mg/kg.ms, médiane) (Gasperi *et al.* 2006b) et les dépôts accumulés dans les bassins de dessablement (1,6 mg/kg.ms, médiane) (Moilleron *et al.* 2005). La teneur du Cu (371 mg/kg.ms, médiane) est identique à celle observée par le passé dans le réseau unitaire Parisien (357 mg/kg.ms, médiane). La teneur pour le Cr (132 mg/kg.ms, médiane) est plus concentrée dans nos particules que celles du réseau unitaire Parisien (34 mg/kg.ms, médiane) et en accord avec nos résultats pour le dépôt grossier (44 mg/kg.ms). La teneur pour le Pb est proche de 30 mg/kg.ms, elle correspond aux observations du bassin versant du Marais (60 mg/kg.ms, médiane) mais elle est toutefois inférieure aux teneurs des eaux usées du réseau d'assainissement unitaire Parisien (106 mg/kg.ms, médiane). Dans les bassins de dessablement la valeur relevée est de 533 mg/kg.ms (médiane) comparable au dépôt grossier (556 mg/kg.ms, cette étude). Ces résultats soulignent l'accumulation du Pb dans les dépôts du réseau. La teneur du Ni est voisine de 6 mg/kg.ms. L'accumulation précédemment mentionnée pour le Pb dans les dépôts du réseau reste valable pour ce métal : 23 mg/kg.ms en médiane (Moilleron *et al.* 2005) et 24 mg/kg.ms (cette étude). Les EUTS-unitaire sont plus chargées en Zn que les EUTS-séparatif, 600 mg/kg.ms et 405 mg/kg.ms en médiane respectivement. Le dépôt grossier présente une teneur de 2 000 mg/kg.ms ; cette teneur est une conséquence de la forte concentration de toiture en Zn sur le bassin expérimental du Marais.

Organoétains. Les teneurs en organoétains dans les EUTS varient de 0,07 mg/kg.ms en moyenne pour le TBT et le MBT à 0,16 mg/kg.ms pour le DBT. Aucun organoétain n'a été identifié dans le dépôt grossier et la couche organique du réseau unitaire.

HAP. La teneur pour la somme des 16 HAP dans les EUTS varient entre 0,56 et 3,10 mg/kg.ms (moyenne 1,41 mg/kg.ms). Des teneurs comparables, bien que légèrement plus élevées, ont déjà été rapportées pour différents bassins versants dans Paris *intra muros* dans le cadre de la deuxième

phase du programme OPUR : 3,32 mg/kg.ms (Gasperi *et al.* 2006b). Du fait du caractère hydrophobe des HAP et de la nature des dépôts en réseau, des teneurs plus élevées ont été observées pour la couche organique (35,97 mg/kg.ms) et le dépôt grossier (27,32 mg/kg.ms). Nos valeurs sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans une étude spécifique des dépôts du réseau unitaire du bassin versant du Marais (Rocher *et al.* 2004b), dans laquelle les teneurs rapportées pour la couche organique oscillaient entre 2 et 31 mg/kg.ms (médiane : 5,4 mg/kg.ms) et celles pour le dépôt grossier étaient comprises entre 3 et 40 mg/kg.ms (médiane : 26 mg/kg.ms). Lorsque la répartition de la charge polluante en HAP a été étudiée en fonction de la granulométrie pour des particules de bassins de dessablement du réseau unitaire parisien, aux caractéristiques proches de celles dépôt grossier, la teneur en HAP était, en médiane et selon la fraction granulométrique considérée comprise entre 9 et 17 mg/kg.ms, avec ponctuellement des valeurs supérieures à 50 mg/kg.ms (Moilleron *et al.* 2005). A l'opposé, une étude conduite sur les eaux usées de temps sec en entrée de STEP en Norvège mentionne des résultats plus faibles : 0,34 mg/kg.ms (Vogelsang *et al.* 2006).

PCB. Les teneurs obtenues pour la somme des 7 PCB dans les eaux usées est en moyenne de 0,02 mg/kg.ms. Elles apparaissent très faibles par rapport à celles mesurées dans des particules de EUTS et de EUTP, collectées dans des réseaux d'assainissement unitaires aux Etats-Unis, 0,91-1 mg/kg.ms et 1,4-18 mg/kg.ms, respectivement (Eganhouse and Sherblom 2001). Pour la couche organique, la teneur est de 0,18 mg/kg.ms et pour le dépôt grossier, de 0,32 mg/kg.ms.

Chlorophénols. Le pentachlorophénol a été le seul chlorophénol quantifié dans la phase particulaire dans les EUTS avec une teneur moyenne de 0,05 mg/kg.ms. Il était absent dans les EUTS-unitaire et les dépôts du réseau unitaire.

Alkylphénols. La teneur en nonylphénol est 4,90 mg/kg.ms en moyenne. Elle est du même ordre de grandeur pour les dépôts du réseau : couche organique 4,20 mg/kg.ms et dépôt grossier 4,60 mg/kg.ms. Celle du 4T-OP est de 0,14 mg/kg.ms. Pour les autres alkylphénols (4-NP, 4-TBP et 4-OP), les teneurs sont < LD dans tous les échantillons.

Pesticides. La présence de pesticides est rare dans les EUTS, mais quelques uns ont été observés dans la phase particulaire. Ce sont la dieldrine et l'AMPA. Les teneurs moyennes mesurées sont respectivement : 1,05 et 0,81 mg/kg.ms. Ponctuellement, une teneur de 0,38 mg/kg.ms est mesurée pour l'aldrine, 0,10 mg/kg.ms pour le chlorfenvinphos et 0,07 mg/kg.ms pour le DDT 2,4'. Dans les dépôts, seul l'AMPA a été mesuré à la fois sur la couche organique et le dépôt grossier : 0,10 et 0,20 mg/kg.ms, respectivement.

DEHP. Le DEHP est véhiculé en phase particulaire dans les EUTS à des teneurs de 74,50 mg/kg.ms en moyenne. Ces teneurs sont beaucoup plus importantes que pour la couche organique (12 mg/kg.ms) et le dépôt grossier (9,40 mg/kg.ms). Mais du même ordre de grandeur

que celles mesurées dans les boues de STEP (station recevant les eaux usées domestiques, des eaux pluviales et les eaux industrielles) en Finlande, 91-122 mg/kg.ms (Marttinen *et al.* 2003).

Tableau 45. Teneurs en mg/kg.ms des polluants dans les eaux usées de temps sec (en réseaux séparatif et unitaire) et les dépôts de réseau unitaire

	EUTS					Réseau unitaire							Réseau séparatif				
						EUTS-unitaire					DG	CO	EUTS-séparatif				
	n	min	moy	méd.	max	n	min	moy	méd.	max			n	min	moy	méd.	max
TBT	8	<LD	0,07	0,06	0,19	4	<LD	0,06	0,03	0,19	<LD	<LD	4	<LD	0,08	0,07	0,19
DBT	8	<LD	0,16	0,11	0,64	4	<LD	0,21	0,10	0,64	<LD	<LD	4	0,05	0,12	0,11	0,19
MBT	8	<LD	0,07	<LD	0,23	4	<LD	0,07	0,04	0,21	<LD	<LD	4	<LD	0,06	<LD	0,23
Cd	6	<LD	0,11	<LD	0,67	3	<LD	0,22	<LD	0,67	3,30	2,40	3	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	6	<LD	14	9	36	3	18	29	33	36	556	279	3	<LD	<LD	<LD	<LD
Ni	6	<LD	<LD	<LD	<LD	3	4,70	6,10	6,26	7,34	24	12	3	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	6	<LD	<LD	<LD	<LD	3	80	127	132	169	44	26	3	<LD	<LD	<LD	<LD
Cu	6	202	353	371	444	3	202	310	290	438	337	228	3	361	395	381	444
Zn	6	278	524	490	882	3	563	682	600	882	2001	1321	3	278	366	405	417
HAP total	8	0,56	1,41	0,96	3,10	4	0,68	1,60	1,30	3,10	27,32	35,97	4	0,56	1,23	0,79	2,78
N	8	0,01	0,04	0,05	0,06	4	0,03	0,05	0,05	0,06	1,80	2,20	4	0,01	0,04	0,04	0,05
Ace	8	<LD	0,01	0,01	0,04	4	<LD	0,01	0,01	0,02	2,50	3,40	4	<LD	0,02	0,01	0,04
Acyl	8	<LD	0,01	<LD	0,02	4	<LD	0,01	0,01	0,02	1,00	1,30	4	<LD	0,00	<LD	0,01
F	8	0,01	0,03	0,02	0,05	4	0,02	0,03	0,03	0,04	0,96	1,30	4	0,01	0,02	0,02	0,05
P	8	0,05	0,13	0,08	0,39	4	0,06	0,18	0,13	0,39	1,10	1,40	4	0,05	0,09	0,08	0,15
A	8	<LD	0,02	0,02	0,06	4	0,02	0,03	0,03	0,06	0,82	1,30	4	<LD	0,01	0,01	0,03
Fluo	8	0,11	0,25	0,18	0,54	4	0,14	0,29	0,23	0,54	0,27	0,33	4	0,11	0,21	0,13	0,47
Pyr	8	0,16	0,30	0,21	0,53	4	0,17	0,33	0,31	0,53	5,10	6,10	4	0,16	0,26	0,21	0,48
B(a)A	8	0,03	0,10	0,06	0,26	4	0,04	0,10	0,08	0,22	0,17	0,07	4	0,03	0,10	0,05	0,26
Chry	8	0,05	0,12	0,08	0,27	4	0,06	0,13	0,11	0,24	0,33	0,67	4	0,05	0,11	0,06	0,27
B(a)P	8	0,03	0,09	0,05	0,22	4	0,03	0,09	0,07	0,19	4,30	5,90	4	0,03	0,09	0,05	0,22
B(k)F	8	0,02	0,05	0,03	0,12	4	0,02	0,05	0,04	0,11	4,00	5,20	4	0,02	0,05	0,03	0,12
B(b)F	8	0,06	0,14	0,09	0,31	4	0,06	0,15	0,12	0,31	2,20	2,70	4	0,06	0,13	0,08	0,31
D(a,h)A	8	<LD	0,02	0,01	0,05	4	<LD	0,02	0,02	0,05	2,20	3,10	4	<LD	0,02	0,01	0,04
BP	8	<LD	0,06	0,03	0,16	4	0,03	0,08	0,06	0,16	0,33	0,48	4	<LD	0,04	0,02	0,13
IP	8	<LD	0,06	0,03	0,16	4	<LD	0,07	0,05	0,16	0,24	0,52	4	<LD	0,05	0,02	0,16
PCB total	8	<LD	0,02	<LD	0,11	4	<LD	0,03	<LD	0,11	0,32	0,18	4	<LD	0,003	<LD	0,01
PCB28	8	<LD	0,01	<LD	0,03	4	<LD	0,01	<LD	0,03	0,16	0,09	4	<LD	0,003	<LD	0,01
PCB52	8	<LD	0,003	<LD	0,02	4	<LD	0,01	<LD	0,02	0,03	0,02	4	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB101	8	<LD	0,003	<LD	0,02	4	<LD	0,01	<LD	0,02	0,03	0,02	4	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB118	8	<LD	0,001	<LD	0,01	4	<LD	0,003	<LD	0,01	0,03	0,02	4	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB138	8	<LD	0,001	<LD	0,01	4	<LD	0,003	<LD	0,01	0,03	0,01	4	<LD	<LD	<LD	<LD

	EUTS					Réseau unitaire							Réseau séparatif				
						EUTS-unitaire					DG	CO	EUTS-séparatif				
	n	min	moy	méd.	max	n	min	moy	méd.	max			n	min	moy	méd.	max
PCB153	8	<LD	0,001	<LD	0,01	4	<LD	0,003	<LD	0,01	0,03	0,02	4	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB180	8	<LD	0,001	<LD	0,01	4	<LD	0,003	<LD	0,01	0,01	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
PC*	8	<LD	<LD	<LD	0,40	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	0,40
NP	8	2,00	4,90	4,60	8,00	4	2,00	4,25	4,10	6,80	4,60	4,20	4	3,50	5,55	5,35	8,00
4-NP	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
4T-OP	8	<LD	0,14	0,13	0,25	4	<LD	0,15	0,17	0,25	0,01	0,01	4	0,10	0,13	0,13	0,16
4-TBP	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
4-OP	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Aldrine*	8	<LD	<LD	<LD	0,38	4	<LD	<LD	<LD	0,38	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Endrine	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Dieldrine	8	<LD	1,05	<LD	4,60	4	<LD	0,95	<LD	3,80	<LD	<LD	4	<LD	1,15	<LD	4,60
Chlorfenvinphos*	8	<LD	<LD	<LD	0,10	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	0,10
DDT-2,4' *	8	<LD	<LD	<LD	0,07	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	0,07
DEA	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Déséthylsimazine	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Simazine	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Diuron	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Isoproturon	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Métaldéhyde	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Aminotriazole	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
Glyphosate	8	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4	<LD	<LD	<LD	<LD
AMPA	8	<LD	0,81	<LD	3,00	4	<LD	<LD	<LD	<LD	0,20	0,10	4	<LD	1,63	1,75	3,00
DEHP	8	40,00	74,50	71,00	110,00	4	62,00	78,50	71,00	110,00	9,40	12,00	4	40,00	70,50	71,00	100,00

** : la substance est quantifiée ponctuellement sur un seul échantillon. Sa concentration figure dans la case de la concentration maximale*
CO : couche organique ; DG : dépôt grossier

XI.3 Comparaison entre les teneurs pour les EP et les EUTS

Pour la grande majorité des polluants organiques et métalliques, les teneurs relevées dans les échantillons EP sont plus fortes que celle observées pour les échantillons EUTS (Tableau 44 et Tableau 45), à l'exception :

- Du TBT pour lequel la teneur moyenne dans les EUTS est trois fois plus élevée que dans les EP ;
- De la dieldrine dont la teneur moyenne est presque dix fois plus forte dans les EUTS que dans les EP ;
- Du DBT, du 4T-OP, de l'aldrine et de l'AMPA, substances pour lesquelles les teneurs moyennes sont comparables dans les deux types d'eaux urbaines.

Pour toutes les autres substances, les teneurs moyennes sont donc plus fortes dans les EP que les EUTS :

- 2 fois pour les NP et le DEHP ;
- 7 fois pour le MBT ;
- 8 fois pour la somme des 16 HAP et des 7 PCB.
- présentent des teneurs moyennes deux fois plus importante que les EUTS.

XII. Conclusion

La répartition des polluants entre les phases dissoute et particulaire a montré que les polluants véhiculés par les eaux urbaines se trouvent sous forme particulaire. Le Tableau 46 synthétise les résultats (répartition moyenne) obtenus dans cette étude suivant la famille chimique et la matrice concernées. La connaissance de cette répartition entre phase dissoute et particulaire s'avère alors indispensable pour comprendre le transport des polluants et développer les outils convenables pour leur traitement avant leur arrivée dans le milieu récepteur.

Tableau 46. Synoptique sur la répartition entre les phases dissoute et particulaire à retenir suivant la famille et la matrice

	Eaux pluviales		Eaux usées de temps sec	
Fraction / Familles	D	P	D	P
Métaux	+	++++	++	+++
Organoétains		++++	++	++++
HAP	+	++++	+++	++++
PCB		++++		++++
Alkylphénols	++	++	++	++
Pesticides*	++++/+	++++/+	++++/+	++++/+
DEHP	+	++++	++	+++

[0-25 %] : +,] 25 -50 %] : ++,] 50- 75 %] : +++,] 75 – 100 %] : ++++
* Dépend du pesticide considéré

Les teneurs des particules des eaux pluviales sont relativement importantes, supérieures à celles des particules d'eaux usées pour une grande majorité des polluants suivis. La majeure partie des contaminants, organiques et inorganiques, contenues dans les eaux pluviales à l'exutoire des bassins versants, est transportée sous forme particulaire. Ce qui implique que les rejets directs des EP sans traitement peuvent être responsables d'une pollution des sédiments des rivières. D'où la nécessité d'évaluer la capacité d'élimination de ces substances (prioritaires et autre) par les différentes filières de traitement, les informations disponibles jusqu'à aujourd'hui sur les rendements d'élimination en stations d'épurations conventionnelles et station de dépollution des eaux pluviales sont souvent partielles.

Par ailleurs, la majorité des polluants organiques et métalliques ont également une forte affinité pour les matières en suspension dans les eaux usées. Lors de leur traitement en STEP, elles pourront potentiellement s'accumuler dans les boues. Ce qui amène à se questionner sur le devenir de ces boues de STEP et les paramètres de caractérisation de leur contamination.

Chapitre 8 – Polluants dans les eaux urbaines : concentrations et impact sur le milieu récepteur

Ce chapitre présente les concentrations (en µg/L) en métaux et polluants organiques des eaux pluviales et des eaux usées de temps sec transitant à l'exutoire de 5 bassins versants : 3 assainis strictement par un réseau d'eaux pluviales séparatif, un autre par un réseau d'eaux usées séparatif et le dernier par un réseau d'eaux usées unitaire. Les résultats pour neuf familles de polluants chimiques sont présentés : les métaux, les organoétains, les HAP, les PCB, les alkylphénols, les chlorophénols, les COV, les pesticides et les phtalates. Les paramètres globaux sont également considérés. La variabilité, tant spatiale que temporelle, des concentrations est étudiée en fonction de l'occupation du sol et du type de matrice, puis les sources probables de ces polluants seront recherchées. Enfin, une approche d'évaluation des risques est réalisée en comparant les concentrations dans les rejets d'eaux pluviales aux NQEp.

I. Méthodologie

Ici, seules les concentrations totales (D+P, exprimées en µg/L) sont considérées. Elles correspondent à la somme des concentrations dissoute et particulaire pour une substance donnée :

- Quand une substance est quantifiée dans les 2 phases, alors :

$$[D+P]\ (\mu g/L) = [D]\ (\mu g/L) + [P]\ (\mu g/L)$$

- Si une substance est uniquement quantifiée dans la phase dissoute, alors :

$$[D+P] = [D]\ (\mu g/L) + LQ_{particulaire}\ (\mu g/L)$$

- Si une substance est uniquement quantifiée dans la phase particulaire, alors :

$$[D+P] = LQ_{dissoute}\ (\mu g/L) + [P]\ (\mu g/L)$$

- Si une substance n'est pas détectée dans les deux phases alors :

$$[D+P] < LD, \text{ avec } LD = LD_{dissoute}\ (\mu g/L) + LD_{particulaire}\ (\mu g/L)$$

Dans le cas présent, la volonté de substituer la concentration d'un composé par sa limite de quantification dans la phase où il n'a pas été quantifié a pour objet de maximiser sa concentration totale (D+P) afin de se placer dans le contexte le plus défavorable pour le milieu. Ainsi quand nous comparerons nos résultats aux normes de qualité environnementale provisoires (NQEp), s'il

apparaît que la concentration calculée suivant cette méthode est inférieure à la NQEp, la substance en question présentera un impact limité sur le milieu récepteur. Exceptions faites du DEHP et du naphtalène, ces derniers sont observés à une concentration inférieure à la limite de quantification lors des blancs de prélèvement. Ils seront considérés présents dans un échantillon, seulement si leur concentration est supérieure à la limite de quantification.

De plus, aucune substance n'a été quantifiée dans l'échantillon témoin (eau de source) à l'exception du chlorure de méthylène (6,8 µg/L), du zinc et du cuivre à une concentration de 30 µg/L chacun.

II. Paramètres globaux

Eaux pluviales. Pour une vingtaine d'échantillons d'EP, les MES, la conductivité et la DCO ont été mesurées, alors que les analyses du NTK et du phosphore total (P_t) n'ont pu être effectuées que sur 17 échantillons (Tableau 47).

Tableau 47. Concentrations min-max et (moyennes) pour les paramètres globaux dans les EP

		Données bibliographiques			Cette étude			
Echantillon/site		**[A]**	**[B]**	**[C]**	**EP**	**Pavillonnaire**	**Urbain dense**	**Urbain très dense**
$n_{échantillon}$		**12**	**30**	**3**	**20**	**10***	**6**	**4**
pH	**pH**	-	-		6,99-7,87 (7,39)	6,99-7,87 (7,42)	7,05-7,35 (7,21)	7,5-7,7 (7,60)
Conductivité	**µS/cm**	-	-		166-1316 (436)	166-535 (293)	288-1316 (547)	426-859 (625)
MES	**mg/L**	120-500 [220]	12,9-874 [413,5]	66-212 (147)	11-430 (153)	11-270 (129)	58-430 (193)	67-380 (152)
DCO	**mg/L**	117-367 [203]	70,1-1455,2 [105,1]	41-217 (124)	14-320 (131)	14-320 (148)	48-230 (125)	58-200 (94)
NTK	**mg/L**	6,9-18,4 [8,95]	6,6-23,1 [12,1]	2-9 (5,25)	<LD-16** (4,05)	1,80-16 (5,99)	1,55-5,94 (3,10)	<LD-4,4** (2,08)
P_t	**mg/L**	1,21-3,7 [1,98]	2,4-13,7 [7,6]	-	0,30-3,52 (1,21)	0,65-3,50 (1,32)	0,47-3,52 (1,56)	0,30-1,0 (0,51)

[A] : données de la DSEA 94 pour 12 échantillons, prélevés entre novembre 2005 et avril 2006, dans le cadre d'une étude sur la qualité des EP au ru des Marais à Sucy-en-Brie (min-max [méd.]).
[B] : EP d'une zone urbaine (C_{imp} = 0,75) (Lee and Bang 2000), n = 30 échantillons, (min-max[méd.])
[C] : EP de la ZAC Paris Rive Gauche, pour DCO et NTK (n = 3), pour les MES (n = 5)(Arambourou 2008)
** n = 17 échantillons pour le NTK_t et P_t*
***lorsque la concentration d'une substance est < LD, la moyenne est calculée en la remplaçant par la valeur LD*

Pour les trois bassins versants, les concentrations moyennes des paramètres globaux (MES, pH, DCO et conductivité) des EP sont comparables (Tableau 47). Elles sont caractéristiques d'échantillons provenant de « bon » réseau séparatifs pluviaux, c'est-à-dire sans mélange d'eaux usées : conductivité basse, faibles DCO, P_t et NTK. Les trois sites se distinguent par leur concentration en NTK et P_t. En effet, le site pavillonnaire (6 mg/L, Sucy-en-Brie) présente une concentration en NTK deux à trois fois plus grande que les sites urbains dense (3 mg/L, Noisy-le-Grand) et très dense (2 mg/L, ZAC Paris Rive Gauche). Alors que les EP collectées sur le site urbain dense de la ZAC Paris Rive Gauche véhiculent moins de P_t que celles des deux autres sites. Ceci pourrait être lié aux activités humaines sur les sites. Si on considère P_t comme un indicateur de l'utilisation d'engrais, lessivés et entraînés par les EP. La différence entre les sites est moins surprenante puisque la proportion d'espaces verts et de jardins est plus importante dans le

pavillonnaire et l'urbain dense que dans l'urbain très dense. Les échantillons que nous avons collectés sur la ZAC Paris Rive Gauche sont représentatifs de ce site comme le souligne la comparaison avec les données (Tableau 47, colonne C) de campagnes réalisées peu de temps avant les nôtres (Arambourou 2008). Cependant, la qualité des EP prélevées à l'exutoire de nos trois bassins versants est globalement de meilleure qualité que celles prélevées par (Lee and Bang 2000) aux Etats-Unis (Tableau 47, colonne B). En effet, ces dernières contiennent des charges plus importantes en MES (450 pour 150 mg/L), NTK (12 pour 4 mg/L) et P_t (7,6 pour 1,2 mg/l) alors que la DCO est du même ordre de grandeur (105 pour 130 mg/L).

Eaux usées. Huit échantillons d'eaux usées de temps sec ont été collectés : 4 en réseau d'assainissement unitaire (à Clichy) et 4 en réseau d'assainissement séparatif (à Sucy-en-Brie). Globalement, les eaux usées en réseau séparatif sont plus chargées que les eaux usées en réseau unitaire pour les paramètres globaux de pollution (Tableau 48).

Les MES des EUTS-unitaire (127 mg/L) sont plus faibles que celles des EUTS-séparatif (350 mg/L). Ceci est une conséquence de la localisation du point de mesure des EUTS-unitaire, initialement choisi pour collecter les EUTP-unitaire. Il s'agit d'un point avec une faible vitesse d'écoulement durant les périodes de temps sec, ce qui tend à favoriser la sédimentation des particules et les polluants associés. La comparaison avec les données en entrée de la STEP de Seine Centre confirme cette hypothèse. En effet, les résultats du suivi de la qualité des effluents en entrée de cette STEP, réalisée après notre point de mesure, au cours de l'année 2008 sur des échantillons moyens 24 h, présentent des concentrations minimales et maximales plus élevées en MES (117-513 mg/L). Les autres paramètres sont toutefois comparables : DCO (263-676 mg/L), le NTK (26-68 mg/L) et le phosphore total (3,3-8 mg/L) (Source: SIAAP – Direction Développement et Prospective). Les résultats en terme de qualité des EUTS-unitaire, hors MES, sont comparables à ceux fournis par (Gasperi *et al.* 2006b) pour le réseau d'assainissement unitaire Parisien : MES 198 mg/L, NTK 36 mg/L et DCO 388 mg/L.

Tableau 48. Concentrations des paramètres globaux dans les eaux urbaines

		Eaux pluviales (n=20)				EUTS-unitaire (n=4)				EUTS-séparatif (n=4)			
Paramètre	**unité**	**min**	**méd.**	**moy**	**max**	**min**	**méd.**	**moy**	**max**	**min**	**méd.**	**moy**	**max**
pH	**pH**	6,99	7,43	7,39	7,87	7,50	7,58	7,58	7,65	7,55	7,68	7,69	7,85
Cond.	**µS/cm**	166	350	436	1316	989	1027	1027	1062	1056	1361	1337	1572
MES	**mg/L**	11	106	153	430	68	111	127	220	180	325	350	420
DCO_t	**mg/L**	14	89	131	320	250	305	315	400	380	715	680	910
NTK_t	**mg/L**	0	2,80	4,05	16	37	42	42	48	46	75,5	74,50	101
P_t	**mg/L**	0,30	0,87	1,21	3,52	4,50	4,85	4,18	6	6,1	9,23	10,4	12,4

III. Métaux

Les concentrations en éléments métalliques mesurées sur seize échantillons d'EP sont regroupées dans le Tableau 49. Quelques tendances se dégagent. Le platine et le mercure n'ont jamais été détectés. Le niveau de contamination des échantillons, permet de classer les métaux suivant l'ordre suivant : Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd (Tableau 49). Ce classement est semblable à ceux rapportés pour des eaux de ruissellement à Londres (Rule *et al.* 2006a), pour des dépôts issus de réseaux séparatifs en Norvège (Jartun *et al.* 2008) et Nouvelle-Zélande (Brown and Peake 2006), ainsi que pour des dépôts de bassins de relevage de l'agglomération parisienne (Gasperi *et al.* 2005), pour les particules sédimentables de la Seine prélevées dans Paris (Gasperi *et al.* 2009a).

Tableau 49. Concentrations des métaux dans les eaux pluviales

		Sucy-en-Brie (Pavillonnaire) (n=7)			Noisy-le-Grand (Urbain dense) (n=6)			ZAC Paris Rive Gauche (Urbain très dense) (n=3)		
		min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
Cd	**µg/L**	<LD	<LD	0,53	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	**µg/L**	<LD	13,00	29,13	25	62,50	129	23	25	28
Ni	**µg/L**	<LD	<LD	5,80	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	**µg/L**	<LD	<LD	5,95	<LD	25,50	45	<LD	<LD	<LD
Cu	**µg/L**	30	30	133	50	105	220	50	53	60
Zn	**µg/L**	154	180	380	130	280	520	280	310	330

Sur nos trois sites, les concentrations en Zn sont équivalentes et relativement homogènes, voisines de 270 µg/L en médiane. L'occupation du sol n'est pas discriminante pour ce métal. Il en est de même pour Ni et Cd. Par contre, les trois autres éléments (Cu, Cr & Pb) présentent des comportements relativement différents d'un site à un autre. En effet, le site urbain dense de Noisy-le-Grand, offre les concentrations les plus fortes pour les trois éléments. Cette différence est liée aux caractéristiques de ce site. Il draine une partie des eaux de ruissellement de l'autoroute A4, qui peut contribuer à augmenter les concentrations de ces métaux plus particulièrement Pb et Cu. Ces derniers peuvent être liés au trafic routier, à l'usure des freins (Cu) et aux peintures du marquage du sol (Lau and Stenstrom 2005; Sabin *et al.* 2006). Beaucoup de recherches, axées sur les métaux lourds liés aux émissions du trafic automobile, ont souligné des corrélations étroites entre Zn et Pb et Zn et Cu, confirmant que ces polluants sont principalement générés par le trafic routier. Par conséquent, les rapports Zn/Pb et Zn/Cu ont été utilisés pour évaluer la contribution des émissions du trafic à la contamination métallique. Les rapports pour le site de Noisy-Le-Grand sont respectivement de 4,5 pour Zn/Pb et 2,7 pour Zn/Cu. Pour les deux autres sites, les rapports Zn/Pb et Zn/Cu sont proches de 13 et 6, respectivement. Ces résultats confirment la contribution des émissions du trafic à la contamination métallique des eaux de pluie pour Noisy-le-Grand. De plus, Pb et Cr entrent dans la composition des peintures anticorrosion. Le lessivage par la pluie des surfaces urbaines pourrait expliquer la contamination en chrome de ce site (Rule *et al.* 2006a).

Il est difficile de comparer les concentrations disponibles dans la littérature à celles de notre étude en raison de l'influence des sources locales, comme les matériaux de couverture, le type d'occupation des sols, de la circulation automobile, etc. sur les niveaux observés. Ces informations ne sont pas toujours disponibles dans les articles. Toutefois, certains de ces métaux ont été précédemment détectés dans des échantillons de ruissellement provenant d'un petit bassin versant urbain très imperméabilisé à Los Angeles avec des concentrations semblables pour Cr (2,1-20 µg/L) et Zn (32-320 µg/L) , tandis que Cu (5,9-37 µg/L) et Pb (1,2-16 µg/L) présentaient des concentrations plus petites (Sabin *et al.* 2005). Dans les eaux de ruissellement, provenant du bassin versant urbain du Marais à Paris (Gromaire-Mertz *et al.* 1999), les concentrations ont été rapportées à des niveaux plus élevés pour Zn (1 024-3 343 µg/L) - dues à la corrosion du zinc des matériaux de toiture et, dans une moindre mesure, les gouttières en zinc, et Pb (132-377 µg/L) - aux mêmes niveaux que ceux observés dans cette étude pour Cu (58-208 µg/L). La présence de ces métaux dans les eaux pluviales est due au freinage des véhicules pour le Cu et l'usure des pneus pour le Zn (Davis *et al.* 2001). Le dépôt atmosphérique est également une source importante pour le Cu et Pb (Legret and Pagotto 1999; Davis *et al.* 2001; Sorme and Lagerkvist 2002). Pour Londres, les concentrations moyennes dans les eaux de ruissellement sont plus faibles pour Zn (82,4 µg/L), Pb (10,4 µg/L), Cu (34,7 µg/L) et Cr (2,9 µg/L) et plus élevées pour Cd (0,21 µg/L) et Ni (3,9 µg/L) que celles de notre étude (Rule *et al.* 2006a).

Pour ce qui concerne les métaux dans les eaux usées, les concentrations en Cd, Cr, Pb et Ni sont < LD alors qu'ils ont été mesurés régulièrement en réseau unitaire. A l'opposé, bien que Zn et Cu aient été observés dans les deux matrices, ces deux éléments ont des concentrations plus élevées en réseau séparatif, d'un facteur 3 pour le Cu et 2 pour le Zn. Une étude récente conduite sur Londres (Rule *et al.* 2006a) sur un bassin versant urbain unitaire ayant un plan d'occupation des sols très contrasté (zones industrielle, pavillonnaire et centre urbain dense présents simultanément) a conduit aux résultats suivants : Cu (160 µg/L) > Zn (113 µg/L) > Pb (7,4 µg/L) > Ni (7,1 µg/L) > Cr (4,1 µg/L) > Cd (0,26 µg/L). Cela montre combien pour un réseau unitaire les activités présentes sur le site ont une influence sur la qualité des rejets : restaurants, blanchisserie, coiffeurs, etc.

Tableau 50. Concentrations des métaux dans les eaux urbaines

		EP (n=16)			EUTS-unitaire (n=3)			EUTS-séparatif (n=3)		
		min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
Cd	µg/L	<LD	<LD	0,53	0,22	0,23	0,27	<LD	<LD	<LD
Pb	µg/L	<LD	27	129	3,43	4,43	7,41	<LD	<LD	<LD
Ni	µg/L	<LD	<LD	5,80	1,73	2,18	2,78	<LD	<LD	<LD
Cr	µg/L	<LD	4,52	45	22	24	27	<LD	<LD	<LD
Cu	µg/L	30	55	220	40	50	50	80	130	160
Zn	µg/L	130	270	520	60	80	110	80	170	230

Quand les concentrations médianes en Zn des métaux dans les eaux pluviales sont comparées à celles des eaux usées de temps de sec, ces dernières semblent moins contaminées que celles consécutives au ruissellement des surfaces urbaines et au lessivage de l'atmosphère (Garnaud 1999; Gromaire-Mertz *et al.* 1999; Rocher *et al.* 2004a; Azimi *et al.* 2005b; Sabin *et al.* 2005).

IV. Organoétains

Les EP issues du site pavillonnaire et de l'urbain très dense possèdent une concentration médiane en TBT inférieure à la limite de détection. Alors qu'elles contiennent près de 57 ng/L pour le site urbain dense (Tableau 51). Par contre, ses produits de dégradation (DBT et MBT) sont mesurés sur tous les sites. Leur concentration varie d'un site à un autre. La concentration du DBT est comparable entre l'urbain très dense et le pavillonnaire (29 et 13 ng/L, respectivement). Elle est 3 à 6 fois plus élevée pour l'urbain dense (77 ng/L). Le MBT est plus concentré dans le site urbain dense avec 125 ng/L. La variabilité temporelle est peu présente sur le site urbain dense. Toutefois, il est important de noter que toutes les campagnes ont été réalisées sur une période courte (moins de 2 mois) alors que sur les deux autres sites, ces campagnes se sont échelonnées dans le temps. Les organoétains possèdent, pour les eaux pluviales, des concentrations médianes de < LD, 72 et 101 ng/L pour TBT, DBT et MBT respectivement (Tableau 52).

Tableau 51. Concentrations des organoétains (ng/L) dans les eaux pluviales

	Pavillonnaire (n=6)			Urbain dense (n=4)			Urbain très dense (n=4)		
	min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
TBT	<LD	<LD	39	50	57	78	<LD	<LD	<LD
DBT	<LD	13	516	74	77	93	4	29	81
MBT	14	82	572	91	125	139	4	51	75

Rares sont les études qui traitent des concentrations en organoétains dans les eaux urbaines, et plus encore dans les eaux pluviales. (Cornelissen *et al.* 2008), pour les eaux de ruissellement dans deux ports de Norvège, ont observé des concentrations assez similaires. Ils mentionnent des niveaux dans les gammes 9-185, 8-140, 9-85 ng/L gamme pour TBT, DBT et MBT, respectivement. (Gasperi *et al.* 2008) ont étudié ces molécules dans les eaux usées du réseau d'assainissement unitaire de la ville de Paris par temps sec et par temps de pluie. Les niveaux observés sont relativement homogènes durant les deux types d'effluents. En effet, par temps sec, les médianes étaient de < 5, 15, 20 ng/L pour TBT, DBT et MBT, respectivement, alors qu'elles étaient de <5, 16, 28 ng/L pour TBT, DBT et MBT, pendant les périodes de temps de pluie (Gasperi *et al.* 2008). Par comparaison avec les niveaux observés dans les eaux pluviales au cours de cette étude, on peut remarquer que, quel que soit le composé considéré, nos niveaux sont significativement plus élevés que ceux du réseau d'assainissement unitaire parisien. Toutefois, il est important de mentionner

que (Gasperi *et al.* 2008) ont effectués leurs analyses sur l'échantillon brut, ce qui pourrait expliquer les niveaux relativement bas qu'ils ont observés. Les concentrations pourraient avoir été sous-estimées comme nous l'avons évoqué précédemment lors de la comparaison de l'analyse séparée (D+P) et celle de l'analyse de l'échantillon brut (T).

Les apports de ces composés en réseau d'assainissement pourraient provenir de leurs usages industriels (isolant, biocide, catalyseur, agents de conservation pour le bois, etc.) ou du relargage des tuyaux en PVC (Fromme *et al.* 2005). Ils sont présents dans les conduites d'eau, les matériaux d'emballage alimentaire, les revêtements de verre, mousses de polyuréthane et de nombreux autres produits de consommation (Fromme *et al.* 2005; Cornelissen *et al.* 2008). Le rapport entre les deux produits de dégradation du TBT et le TBT lui-même, (MBT + DBT) / TBT, a été utilisé pour obtenir des informations sur les sources des organoétains et leur degré de dégradation, sachant que la demi-vie du TBT est de l'ordre de l'année à la dizaine d'années (Cornelissen *et al.* 2008). Dans nos échantillons, nous avons observé des niveaux de MBT et DBT dans les eaux pluviales qui dépassent les niveaux de TBT. Comme il n'y a pas d'accumulation de sédiments dans les canalisations des réseaux pluviaux, qui pourraient être remis en suspension durant un orage, la dégradation du TBT peut être négligée. Les niveaux de MBT et DBT proviennent plus d'un apport excessif de ces deux composés que d'une dégradation de TBT. Par conséquent, cela témoigne d'émissions locales. La source la plus probable d'émission de MBT et DBT serait des canalisations en PVC, connues pour contenir du MBT et du DBT à 5-20 g/kg (Hoch 2001).

Les concentrations médianes des TBT, DBT et MBT dans les eaux usées unitaires sont respectivement 17, < LD et <LD ng/L (Tableau 52). Par contre, pour le réseau séparatif, les concentrations sont beaucoup plus élevées : 83, 62 et 21 ng/L pour TBT, DBT et MBT. Ces concentrations sont comparables aux valeurs médianes observées dans la littérature. Les concentrations issues de rejets de STEP, mesurées à l'occasion du projet 3RSDE, renfermaient 30, 90 et 60 ng/L respectivement pour TBT, DBT et MBT (Greaud-Hoveman *et al.* 2008).

Tableau 52. Concentrations (ng/L) en organoétains dans les eaux en milieu urbain (min-max-médiane)

	EP (n=14)			EUTS-unitaire (n=4)			EUTS-séparatif (n=4)		
	min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
TBT	<LD	<LD	78	<LD	17	50	<LD	83	140
DBT	<LD	72	516	<LD	<LD	461	29	62	88
MBT	14	101	572	<LD	<LD	66	<LD	21	103

Aucune corrélation ni profil n'a pas pu être mis en évidence pour distinguer les trois sites pluviaux Par contre, il a été possible, par une analyse en composantes principales (ACP) de distinguer les

eaux pluviales des eaux usées, et parmi les eaux usées, celles provenant du réseau séparatif de celles provenant du réseau unitaire (Figure 104).

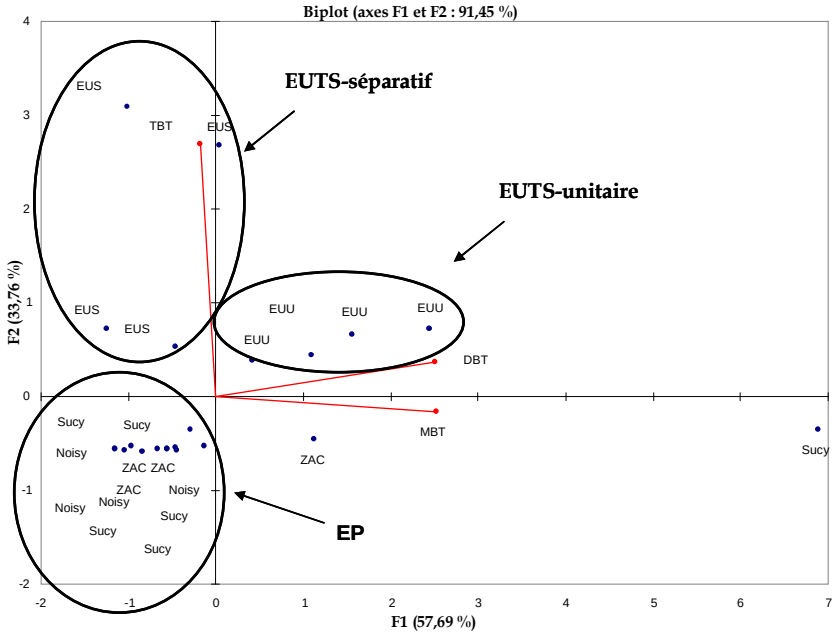


Figure 104. Répartition par ACP biplot des eaux urbaines et des organoétains

Les axes F1 et F2 expliquent à eux seuls près de 91 % de la variance (Figure 104). Le facteur explicatif de l'axe F2 est la concentration en TBT. Il permet de distinguer les échantillons d'eaux pluviales de ceux des eaux usées prélevées en réseau séparatif à Sucy-en-Brie. L'axe F1 quant à lui est expliqué par les concentrations en DBT et MBT. Ces deux composés sont anti-corrélés suivant l'axe F1. Nous remarquons donc que le MBT est majoritaire dans les EP alors qu'il l'est minoritaire dans les EU. Les EU se distinguent entre elles par leurs concentrations en TBT. Cette distinction serait liée à l'utilisation des organoétains à l'intérieur des maisons. Ces composés sont utilisés comme stabilisants des plastiques, particulièrement le PVC (MBT, DBT et TBT), ou comme traitement anti-acariens et anti-moisissures de certains tapis et revêtements de sol en PVC, pour le TBT notamment (Mosqueron and Nedellec 2003).

V. HAP

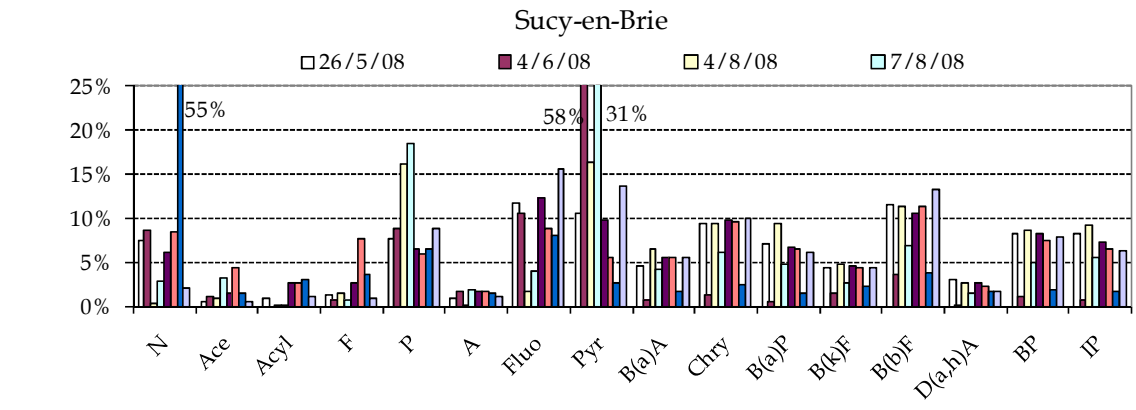
La concentration médiane de la somme des 16 HAP ainsi que les concentrations médianes individuelles, dans les eaux pluviales, sont rassemblées dans le Tableau 53. La somme des 16 HAP est du même ordre de grandeur pour les trois sites ; les concentrations médianes s'échelonnent entre 1 327 et 2 922 ng/L. La variabilité temporelle semble plus forte que la variabilité spatiale. Il existe un facteur 7 à 8 entre les valeurs minimales et maximales observées sur chacun des sites.

Tableau 53. Concentrations des HAP dans les eaux pluviales

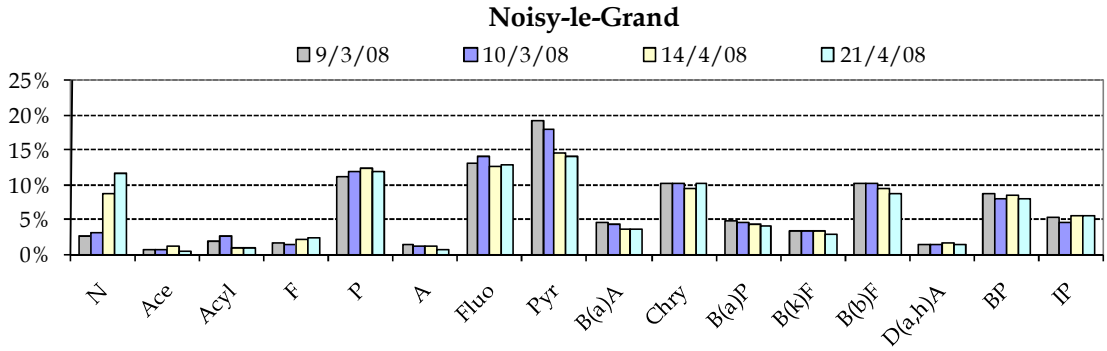
		Pavillonnaire (n=8)			Urbain dense (n= 4)			Urbain très dense (n =4)		
		min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
HAP total	**ng/L**	677	1327	5627	879	2922	6477	794	2090	5380
N	**ng/L**	5	72	490	88	131	175	56	120	291
Ace	**ng/L**	9	17	63	13	23	44	11	16	29
Acyl	**ng/L**	<LD	18	39	27	76	126	12	22	40
F	**ng/L**	10	25	69	19	47	106	13	34	65
P	**ng/L**	45	157	501	90	339	712	70	244	726
A	**ng/L**	2	16	104	16	43	96	16	46	80
Fluo	**ng/L**	23	96	596	98	384	832	66	320	945
Pyr	**ng/L**	19	178	3254	107	486	1223	60	333	1013
B(a)A	**ng/L**	12	57	188	37	127	298	39	46	54
Chry	**ng/L**	17	89	334	88	291	655	82	102	116
B(a)P	**ng/L**	11	66	205	41	140	315	43	114	302
B(k)F	**ng/L**	16	51	145	33	107	221	33	88	230
B(b)F	**ng/L**	26	123	442	77	291	655	94	247	656
D(a,h)A	**ng/L**	12	23	61	21	52	96	21	48	109
BP	**ng/L**	14	74	261	71	238	569	68	184	466
IP	**ng/L**	12	73	210	53	148	354	50	128	314
LMW/HMW		0,17	0,27	2,49	0,24	0,32	0,39	0,24	0,32	0,38
P/A		3,34	16,89	94,11	8,28	10,56	14,02	1,08	5,33	10,25
Fluo/Pyr		0,11	1,05	2,91	0,68	0,81	0,92	0,93	1,03	1,11
Chry/B(a)A		1,42	1,67	2,01	2,24	2,53	2,89	1,92	2,26	2,93
IP/B(a)P		0,98	1,07	1,15	1,00	1,19	1,36	1,04	1,22	1,38
P/(P+A)		0,77	0,86	0,99	0,89	0,91	0,93	0,52	0,83	0,91
Fluo/(Fluo+Pyr)		0,10	0,53	0,74	0,40	0,45	0,48	0,48	0,51	0,53

Les eaux pluviales représentent un apport en HAP dans le milieu naturel à l'occasion de rejets de temps de pluie non traité (Hwang and Foster 2006). En fonction des conditions hydrauliques du milieu récepteur (période d'étiage), certains déversement par temps de pluie sont susceptibles d'augmenter de façon significative les flux comme cela a été montré pour les surverses d'orages à Clichy (Gasperi *et al.* 2009b). Les eaux pluviales, à l'exutoire des trois bassins versants de cette étude, sont plus contaminées par les HAP que les eaux de ruissellement de chaussées mesurées à Paris : 340-1 860 ng/L (Rocher *et al.* 2004a).

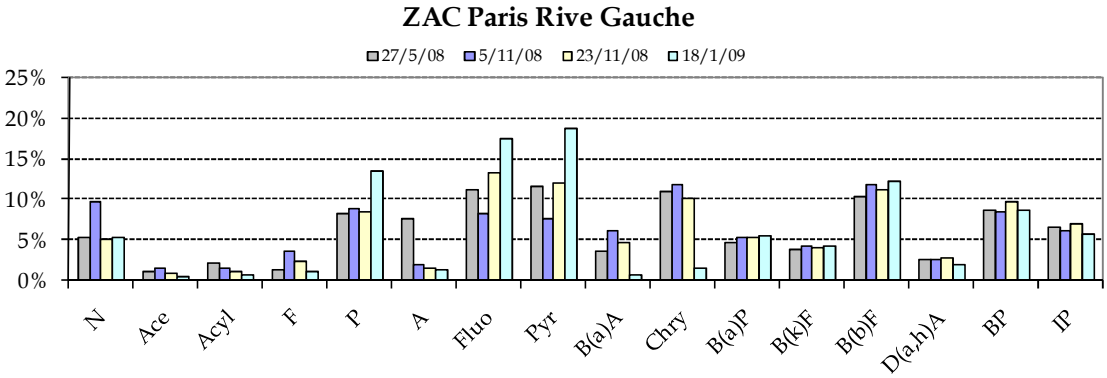
Afin d'étudier qualitativement la pollution en HAP générée par chacun des sites, une comparaison des distributions en HAP dans les EP a été réalisée. Elle a pour but d'identifier les origines de la contamination. La Figure 105 présente les distributions relatives pour chaque HAP (%) des eaux pluviales à l'exutoire des trois bassins : d'abord à l'échelle du site (Figure 105 a, b, c), puis en comparant les distributions médianes des trois sites les unes aux autres (Figure 105 d).



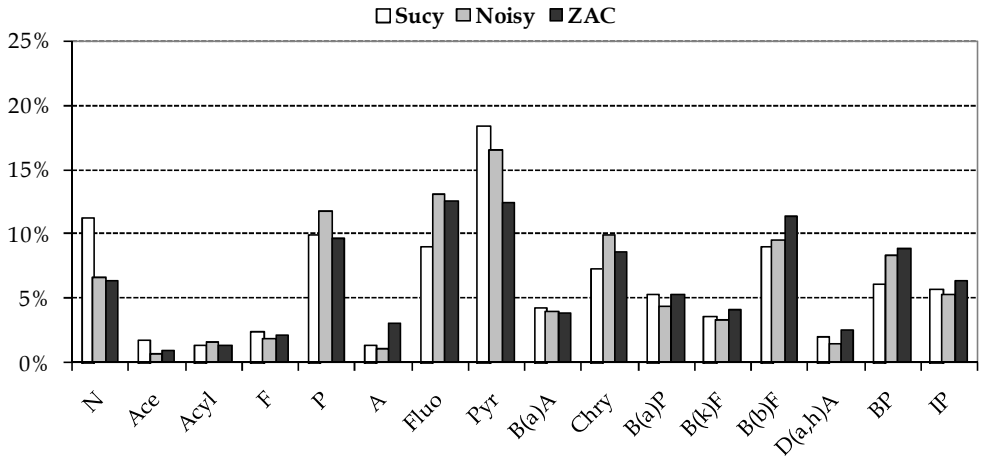
a-



b-



c-



d-

Figure 105. Distribution des HAP (en %) dans les eaux pluviales pour chaque type d'occupation du sol

Malgré une occupation des sols très différente d'un site à l'autre, la Figure 105d révèle une homogénéité de la distribution en HAP sur l'ensemble des bassins versants. Une analyse par composantes principales le confirme (Figure 106). Cependant, les échantillons provenant des campagnes du suivi du site urbain dense de Noisy-le-Grand sont regroupés dans une même zone sur cette ACP. Comme évoqué précédemment tous les prélèvements ont eu lieu durant la même période en mars et avril 2008. Ce caractère saisonnier des distributions se retrouve également pour les deux autres sites (Sucy-en-Brie et ZAC Paris Rive Gauche). Les échantillons collectés en hiver, en automne et au printemps se situent dans la même zone (Figure 106).

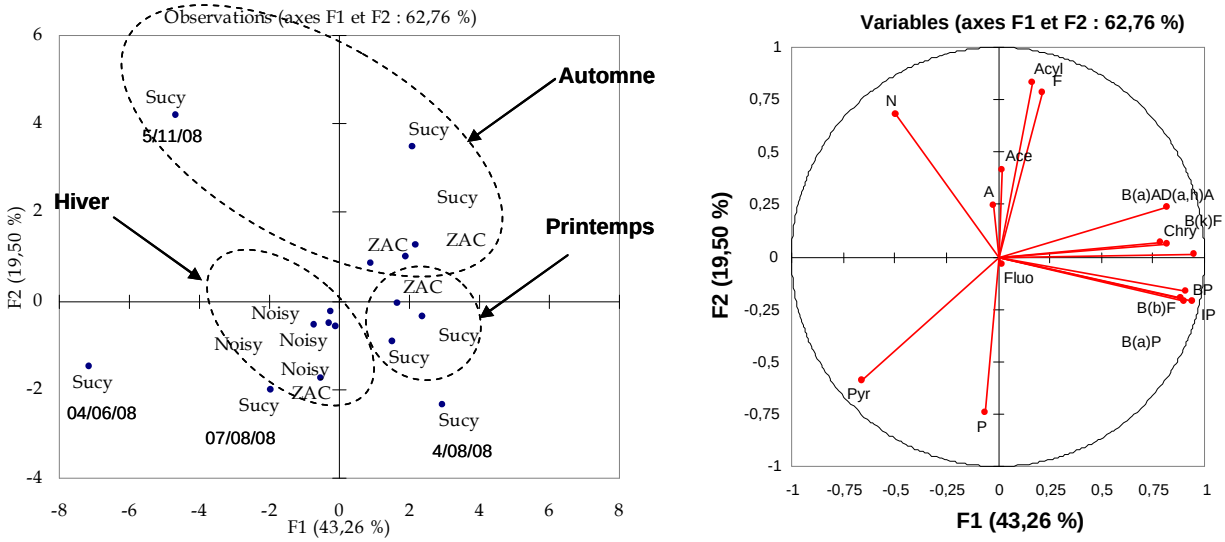


Figure 106. ACP effectuée à partir de la distribution des HAP dans les EP

Ont été associés aux concentrations et distributions, des indices, qui sont utilisés dans la littérature pour identifier les origines des HAP : pyrolytiques ou pétrolières (Tableau 53). Ainsi, le rapport considérant anthracène (A) et phénanthrène (P) permet de distinguer les sources pétrolières des sources pyrolytiques (Yunker *et al.* 2002; Wang *et al.* 2007). La valeur du rapport A/(A+P) dépend de la température de formation des composés. Pour des températures élevées, typiques des processus de combustion, le rapport A/(A+P) est < 0,10 alors que pour des températures plus faibles (origine pétrolière) ce rapport est > 0,10 (Zeng and Vista 1997; Yunker *et al.* 2002). Le rapport intégrant fluoranthène et pyrène Fluo/(Fluo+Pyr) semble, au regard de la littérature, pouvoir être aussi utilisé pour la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières. Une valeur < 0,4 étant le témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur > 0,5 serait la conséquence d'une contamination pyrolytique (Yunker *et al.* 2002; Wang *et al.* 2007). En combinant ces deux indices (Figure 107), il est possible d'avoir une meilleure discrimination de la source (Soclo *et al.* 2000; Brown and Peake 2006; Ravindra *et al.* 2008; Jung 2009).

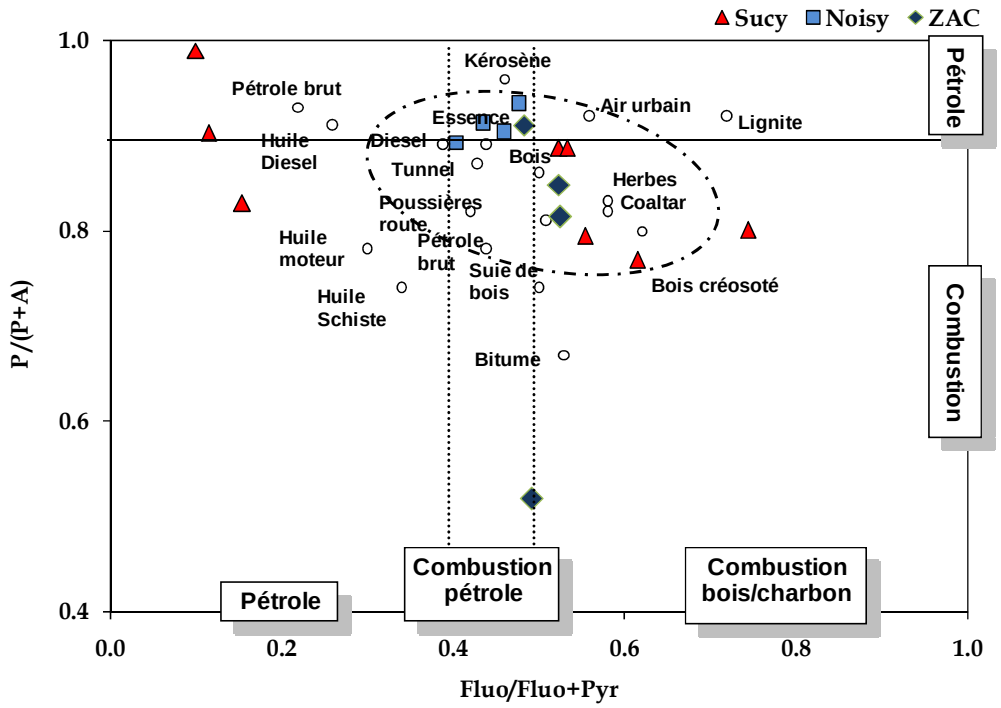


Figure 107. P/(P+A)=f(Fluo/(Fluo+Pyr)) pour les eaux pluviales

La Figure 107 souligne que la contamination par les HAP dans les eaux pluviales proviendrait d'un mélange de plusieurs sources : pyrolytiques et pétrolières. Une prédominance nette de Pyr, Fluo, B(b)F, P, Chry (HAP à 4 cycles) est observée dans tous les échantillons. Ces composés sont considérés comme des produits provenant de la condensation à haute température de composés aromatiques de faibles poids moléculaires (Polkowska *et al.* 2000; Brown and Peake 2006; Gasperi *et al.* 2007; Ravindra *et al.* 2008). C'est une signature associée au trafic automobile (Ravindra *et al.* 2008).

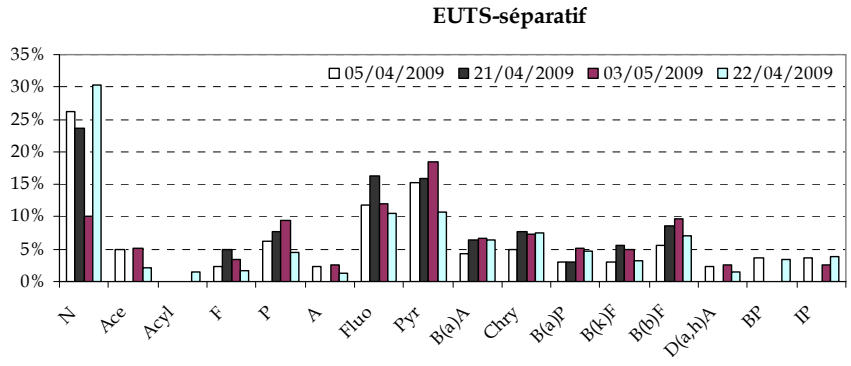
Le Tableau 54 récapitule les concentrations individuelles minimales, médianes et maximales de chacun des 16 HAP dans les eaux usées ainsi que celles correspondant à la somme des 16 HAP. Les concentrations pour les deux types d'eaux usées sont comparables entre elles et présentent une faible variabilité temporelle : 368 (264-912) ng/L en réseau unitaire et 550 (243-1 625) ng/L en réseau séparatif. Elles s'avèrent identiques à celles observées dans la littérature : pour le réseau unitaire parisien (370-1 210 ng/L) (Gasperi *et al.* 2006b) et les eaux usées d'entrée de STEP en Norvège (220-1 340 ng/L) (Vogelsang *et al.* 2006). De même, la somme des 16 HAP dans différents réseaux unitaires et séparatifs, en Finlande, couvrait la gamme de concentrations : < 50 - 3 400 ng/L (Marttinen *et al.* 2003).

Si on compare les niveaux en HAP dans les eaux pluviales et les eaux usées de temps sec, il apparaît très clairement que les eaux pluviales présentent les concentrations médianes les plus élevées en HAP totaux (1 327 ng/L). Elles sont 4 fois plus concentrées que les EUTS-unitaire (368 ng/L) et 3 fois plus que les EUTS-séparatif (550 ng/L).

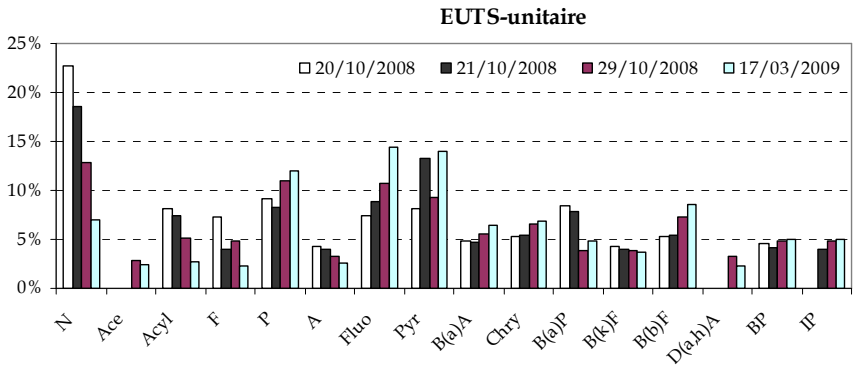
Tableau 54. Concentrations des HAP dans les eaux urbaines

			EP (n=16)			EUTS-unitaire (n=4)			EUTS-séparatif (n=4)		
HAP	**Cycles**	**unité**	**min**	**méd**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
HAP total		**ng/L**	677	1327	6477	264	368	912	243	550	1625
N	2	**ng/L**	5	82	490	54	59	63	54	103	494
Ace	3	**ng/L**	9	15	63	<LD	7	22	<LD	27	35
Acyl	3	**ng/L**	<LD	24	126	21	22	24	<LD	<LD	23
F	3	**ng/L**	10	28	106	11	20	22	12	16	27
P	3	**ng/L**	45	140	726	24	37	110	19	43	74
A	3	**ng/L**	2	23	104	11	13	23	<LD	14	20
Fluo	4	**ng/L**	23	134	945	20	37	132	40	66	170
Pyr	4	**ng/L**	19	177	3254	22	40	128	39	92	173
B(a)A	4	**ng/L**	12	53	298	13	19	58	15	30	103
Chry	4	**ng/L**	17	104	655	14	23	63	19	34	121
B(a)P	5	**ng/L**	11	66	315	17	22	44	7	22	77
B(k)F	5	**ng/L**	16	52	230	11	14	34	14	22	51
B(b)F	5	**ng/L**	26	134	656	14	24	78	21	42	115
D(a,h)A	5	**ng/L**	12	30	109	<LD	7	21	<LD	14	24
BP	6	**ng/L**	14	100	569	12	17	45	<LD	10	54
IP	6	**ng/L**	12	80	354	<LD	17	45	<LD	18	64
LMW/HMW			0,17	0,28	2,49	0,41	0,56	0,73	0,44	0,61	0,73
P/A			1,08	12,42	94,11	2,07	3,08	4,73	2,59	3,27	3,66
Fluo/Pyr			0,11	0,94	1,16	0,67	0,94	1,16	0,65	0,86	1,03
Chry/B(a)A			1,42	2,03	2,93	1,08	1,13	1,18	1,12	1,17	1,23
IP/B(a)P			0,98	1,14	1,38	-	0,71	1,29	-	0,66	1,27
P/(P+A)			0,52	0,89	0,99	0,67	0,73	0,83	0,72	0,78	1,00
Fluo/(Fluo+Pyr)			0,10	0,49	0,74	0,40	0,49	0,54	0,39	0,47	0,51

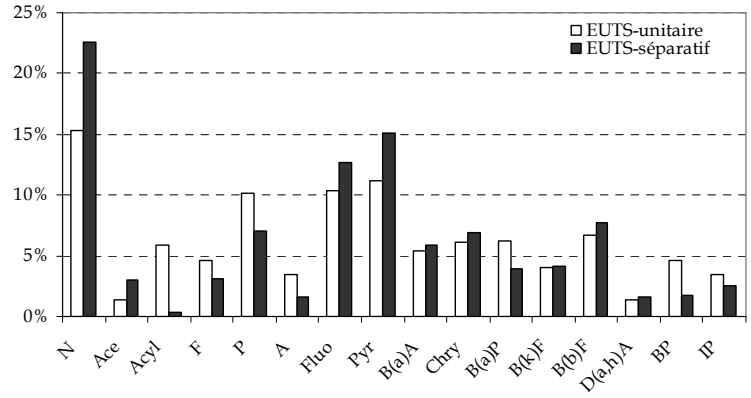
Les distributions des HAP pour les échantillons d'eaux usées sont présentées Figure 108. Nous avons d'abord distingués EUTS-séparatif (Figure 108a) et EUTS-unitaire (Figure 108b), puis nous avons comparé les distributions médianes entre elles (Figure 108c).



a-



b-



c-

Figure 108. Distribution des HAP (en %) dans les eaux usées de temps sec

Au sein d'une même matrice, on retrouve des distributions relativement homogènes. Une variabilité plus faible serait toutefois observée sur les échantillons provenant du réseau séparatif. La proportion de HAP lourds pourrait discriminer les eaux usées du réseau unitaire de celles du réseau séparatif. La présence moindre de HAP lourds dans les eaux usées du réseau séparatif s'expliquerait par sa non-contamination par le ruissellement de chaussées, riche en HAP lourds. Une ACP confirme ces observations pour les EUTS-unitaire (EUU) et les EUTS-séparatif (EUS), où aucune distinction véritablement significative ne se dégage (Figure 109).

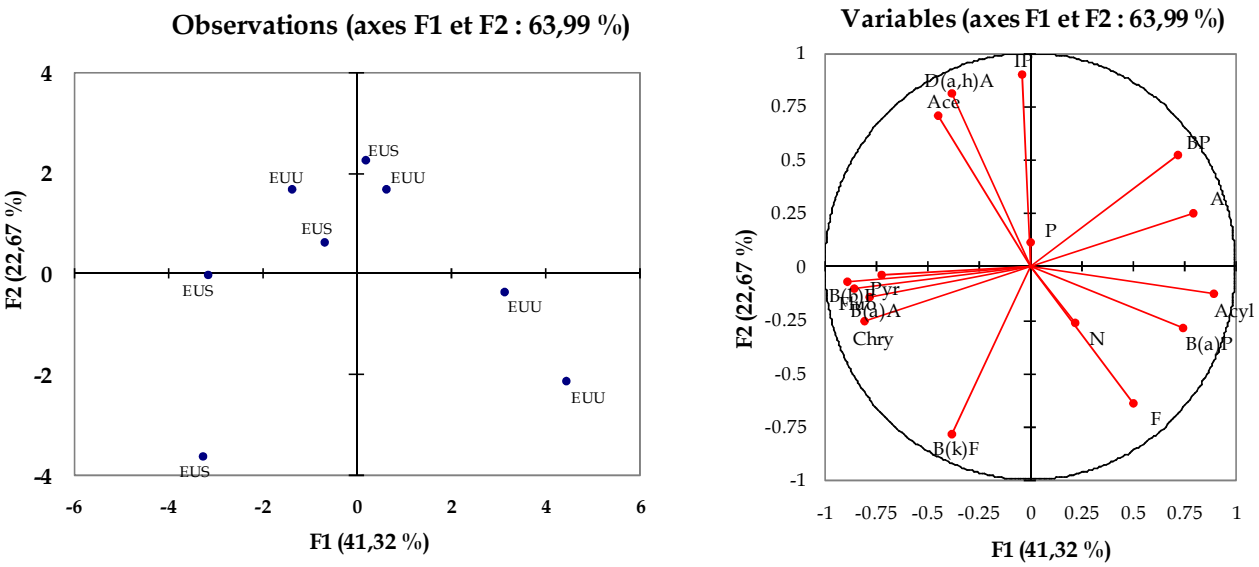


Figure 109. ACP basée sur la distribution des HAP (en %) dans les EUTS

La distribution médiane des HAP selon leur degré d'aromaticité, illustrée par le rapport entre les HAP légers et les HAP lourd (LMW/HMW), a été évaluée pour toutes les matrices : EP, EUTS-unitaire et EUTS-séparatif (Tableau 54). Les eaux usées de temps sec contiennent une proportion plus importante de HAP légers que les eaux pluviales. Une ACP permet de comparer les distributions en HAP dans les EP, d'une part, avec celle des EUTS unitaire et séparatif, d'autre part (Figure 110). Elle met en évidence que l'ensemble des échantillons EUTS se regroupe dans une même zone, confirmant la présence de HAP de bas poids moléculaires. A l'inverse la zone où se situent les échantillons EP s'explique par la présence de HAP de haut poids moléculaires.

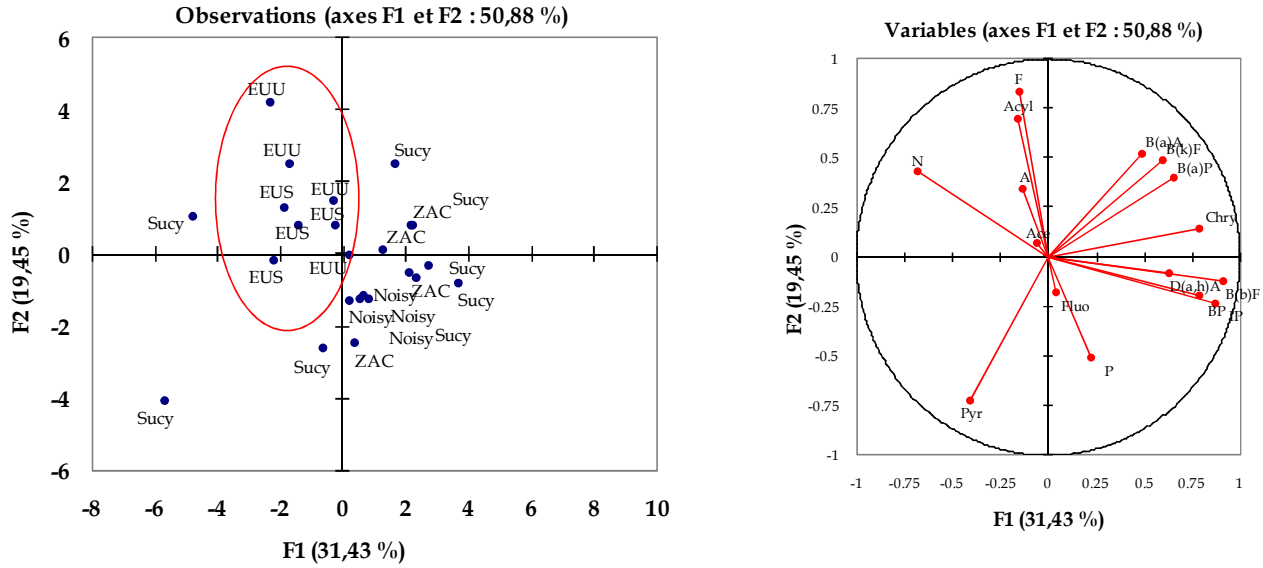


Figure 110. ACP effectuée à partir de la distribution (%) en HAP individuel dans les EUTS et les EP

Quand on regroupe sur un unique graphe, l'ensemble des échantillons d'eaux urbaines (Figure 111). Il semble, malgré les différences observées en termes de distribution globale, que les sources possèdent des caractéristiques semblables et indiquent une combustion de produits pétroliers.

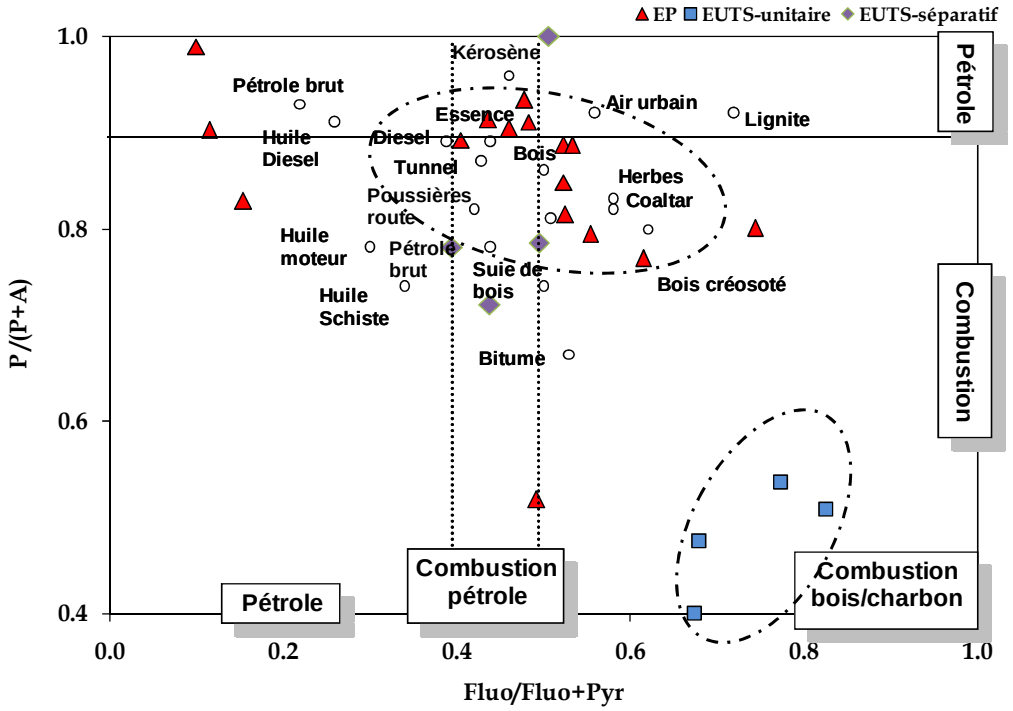


Figure 111. P/(P+A)=f(Fluo/(Fluo+Pyr)) des eaux urbaines (n=24)

VI. PCB

Malgré l'arrêt de leur utilisation depuis 1987 en France, les PCB ont été régulièrement détectés dans les eaux pluviales urbaines (Tableau 55). La concentration médiane pour la somme des 7 PCB (28, 52, 101, 138,153 et 180), pour l'ensemble des 16 échantillons, est de 259 ng/L avec une valeur maximale de 727 ng/L observée dans un échantillon du site pavillonnaire (Tableau 55).

Tableau 55. Concentrations des PCB dans les eaux pluviales

		EP (n=16)			Pavillonnaire (n =8)			Urbain dense (n=4)			Urbain très dense (n=4)		
		min	méd.	max	min	méd.	max	min	méd.	max	min	méd.	max
∑ 7PCB	ng/L	<LD	259	727	<LD	211	727	129	259	309	218	468	712
PCB28	ng/L	<LD	32	104	<LD	20	104	32	34	39	<LD	59	104
PCB52	ng/L	<LD	31	104	<LD	22	104	<LD	34	39	<LD	33	103
PCB101	ng/L	<LD	33	104	<LD	16	104	<LD	36	43	<LD	59	104
PCB118	ng/L	<LD	33	104	<LD	18	104	<LD	36	43	<LD	59	104
PCB138	ng/L	<LD	48	108	<LD	66	104	32	41	52	32	86	108
PCB153	ng/L	<LD	48	111	<LD	66	104	33	41	52	32	87	111
PCB180	ng/L	<LD	37	108	<LD	15	104	32	37	43	32	86	108

La ZAC Paris Rive Gauche, site urbain très dense, offre la concentration médiane la plus élevée avec 468 ng/L. Il est deux fois plus contaminé que le site pavillonnaire de Sucy-en-Brie (211 ng/L) et le site urbain dense de Noisy-le-Grand (259 ng/L). Cette différence pourrait être liée aux apports atmosphériques (Chevreuil *et al.* 1996; Teil *et al.* 2004) et aux caractéristiques de la pluie. Le lessivage des dépôts atmosphériques peut contribuer à la pollution des eaux pluviales en PCB (Chevreuil *et al.* 1996). Nos concentrations sont supérieures à celles mentionnées dans la littérature : 30 ng/L (valeur médiane), avec une valeur maximale de 403 ng/L, pour les EP en Suisse (Rossi *et al.* 2004), 40 ng/L (14-122 ng/L min-max) pour les retombées atmosphérique à Paris (Teil *et al.* 2004).

Les sources de PCB sont généralement diffuses mais elles peuvent aussi s'avérer très localisées (Rossi *et al.* 2004). La distribution des différents congénères peut fournir des indications sur leur origine. Les distributions en PCB, quand elles sont homogènes d'un site à un autre, sont caractéristiques d'une pollution diffuse, plutôt que d'une pollution ponctuelle. Ainsi dans le cas des retombées atmosphériques totales à Paris (Teil *et al.* 2004), en plus de la présence de PCB provenant du trafic automobile et de processus de combustion, les résultats impliquent une volatilisation à température ambiante de congénères plus légers (PCB28 et PCB52). Les congénères légers sont plus abondants près de sources locales.

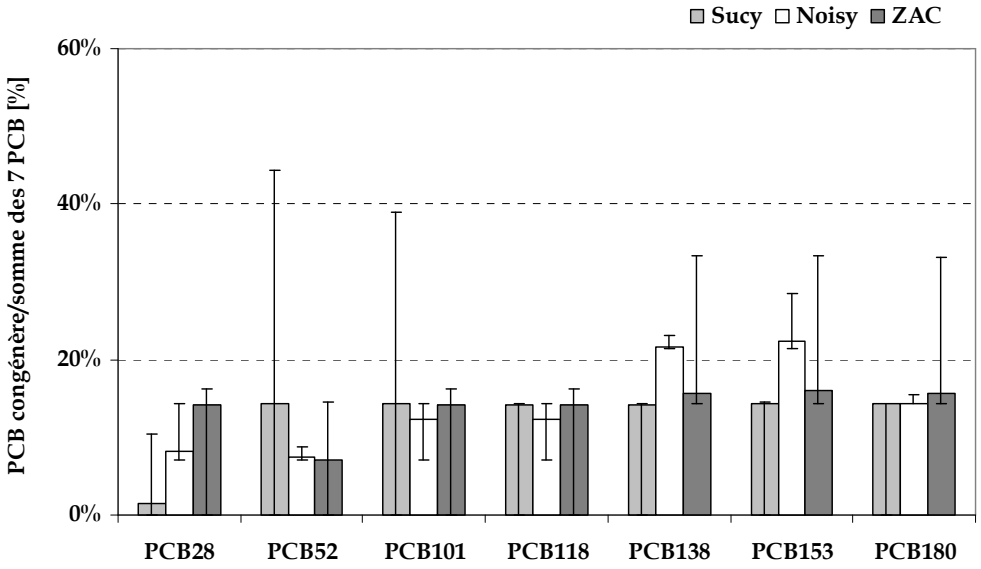


Figure 112. Distribution médiane en PCB dans les eaux pluviales urbaines

La distribution par nombre d'atomes de chlores des PCB dans les EP montre qu'en médiane (Figure 112) : les congénères à 6-Cl (PCB138 + PCB153) comptent pour 29 %, ceux à 5-Cl (PCB101 +PCB118) pour 27 %, le 4-Cl (PCB 52) pour 11 %, les 3-Cl (PCB 28) et 7-Cl (PCB 180) chacun que 14 % (Figure 112). Cette distribution est comparable à celle observée pour les EP en Suisse (Rossi *et*

al. 2004), pour les particules sédimentables (Gasperi *et al.* 2009a) et les sédiments de la Seine (Cailleaud *et al.* 2007). Ce genre de répartition est assez proche de celle du mélange industriel Arochlor. La distribution dans les eaux pluviales de nos trois sites est différente de celle des retombées atmosphériques totales mesurées à Paris (4-Cl > 5-Cl > 3-Cl > 6-Cl) (Teil *et al.* 2004). Des proportions fortes en congénères PCB28 et PCB52, supérieures à celle du congénère PCB153, sont indicatrices d'une origine locale par lessivage de l'atmosphère à l'occasion des événements pluvieux. Ce qui n'est pas le cas dans nos échantillons.

Dans les eaux usées, les PCB ont été identifiés plus irrégulièrement. Les 7 PCB n'ont été observés dans leur totalité que sur un seul échantillon d'EUTS-unitaire, ce qui a conduit à une concentration pour la somme des 7 PCB de 722 ng/L. Pour les eaux usées provenant du réseau séparatif, seul le PCB28 a été identifié dans un seul échantillon, à une concentration de 104 ng/L. On ne peut considérer cet échantillon comme représentatif pour cette matrice. Aussi, on peut en déduire que les PCB sont absents dans les EUTS du réseau séparatif de Sucy-en-Brie. Une telle observation a déjà été formulée pour des EUTS en entrée de STEP en Espagne ; les limites de détection de cette étude étaient comparables aux nôtres, entre 15 et 40 ng/L selon le congénère (Sánchez-Avila *et al.* 2009). En Norvège, pour des échantillons en entrée de STEP (Vogelsang *et al.* 2006), les conclusions étaient identiques. Par ailleurs, même si nos LQ sont plus élevées que dans certaines études (0,36 < LQ < 0,82 ng/L (Rossi *et al.* 2004) et 0,3 < LQ < 1 ng/L (Teil *et al.* 2004), suivant les congénères), elles sont inférieures aux normes de qualité environnementale. De ce fait, si des PCB étaient présents dans nos échantillons EUTS-séparatif, ils ne représenteraient pas, en l'état actuel des connaissances, un impact pour le milieu naturel. Pour les échantillons en réseau unitaire, là également, un seul échantillon contenait des PCB à hauteur de 720 ng/L. La présence de PCB, même en réseau unitaire, reste très ponctuelle.

Finalement, la recherche des PCB dans les eaux urbaines a montré que les eaux pluviales sont régulièrement contaminées par les PCB alors que les eaux usées de temps sec en réseau unitaire et séparatif le sont très ponctuellement en accord avec des observations en Suisse (Rossi *et al.* 2004). Ainsi, les EP peuvent être considérées comme une source importante véhiculant les PCB dans l'environnement urbain.

VII. Alkylphénols et chlorophénols

Les concentrations minimales, médianes et maximales des alkylphénols (AP) dans les eaux pluviales sont compilées dans le Tableau 56.

Tableau 56. Concentrations des alkylphénols dans les eaux pluviales

		Pavillonnaire (n=6)			Urbain dense (n=4)			Urbain très dense (n=4)		
		min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
Nonylphénols	**µg/L**	0,30	0,55	5,24	1,59	4,52	9,17	0,42	0,58	0,93
para-tert-octylphénol	**µg/L**	<LD	0,06	0,13	0,11	0,19	0,26	<LD	0,10	0,16
4-ter-butyl phénol	**µg/L**	0,07	0,11	0,16	0,13	0,15	0,20	<LD	0,05	0,11

Sur chaque échantillon, cinq AP sont recherchés : nonylphénols (NP), 4-nonylphénol (4-NP), para-tert-octylphénol (4T-OP), 4-ter-butylphénol (4-TBP) et 4-n-octylphénol (4-OP). Globalement les nonylphénols (NP) ont été présents dans tous les échantillons. Les concentrations médianes en NP sont de 4,52 µg/L sur le site urbain dense, 0,58 µg/L sur le site urbain très dense et 0,55 µg/L sur le site pavillonnaire. Les 4-OP et 4-NP ont été quantifiés dans un seul échantillon d'EP issue du site urbain dense avec une concentration de 0,02 et 0,19 µg/L, respectivement. Les APs sont, en général, plus concentrés sur ce site que sur les autres (Tableau 56). Le 4-TOP est presque 2 fois plus concentré, en médiane, dans le site urbain dense (0,19 µg/L) que le site urbain très dense et 3 fois plus concentré que le site pavillonnaire (0,06 µg/L). Le 4-TBP, quant à lui, était 2 à 3 fois moins concentré (0,05 µg/L, en médiane) dans le site urbain très dense que les deux autres sites.

En groupant tous les sites, (Tableau 57), nous notons que les concentrations en NP dans les EP (0,30 - 9,17 µg/L) sont en concordance avec celles mesurées dans la pluie en Allemagne (3,46 et 9,90 µg/L) (Fries and Puttmann 2004). En médiane, les concentrations en NP mesurées dans cette étude (0,75 µg/L) sont moins fortes que celles mesurées dans les ER à Londres (1,75 µg/L) (Rule *et al.* 2006b) et les EP en Norvège (> 12 µg/L) (Björklund *et al.* 2009). Les NP sont suivis, par ordre décroissant de leur concentration médiane dans les EP, par le 4T-OP (0,11 µg/L) et le 4-TBP (0,11 µg/L). Les AP proviennent, en général, de la dégradation des alkylphénols polyéthoxylés (Ying *et al.* 2002). Ils sont présents dans la composition de certains pesticides. Ils sont employés en tant que plastifiants, surfactants non-anioniques dans les détergents commerciaux et industriels utilisés pour le lavage des voitures (Rule *et al.* 2006b). Le lessivage des peintures urbaines, de produits d'entretien, de résidus des pots d'échappements (Ying *et al.* 2002) peuvent être responsables de leur présence dans les EP. De plus, les NP et 4-OP sont des perturbateurs endocriniens (Ying *et al.* 2002).

Les chlorophénols (plus particulièrement le pentachlorophénol) n'ont été mesurés que très ponctuellement dans deux échantillons : l'un à Sucy-en-Brie (0,11 µg/L), l'autre à Noisy-le-Grand (0,29 µg/L). Le pentachlorophénol est utilisé dans la composition de certains pesticides ainsi que dans les produits de conservation du bois. Il n'a pas été observé sur le site urbain très dense de la ZAC Paris Rive Gauche. Dans la littérature, il n'a jamais été détecté dans les ER à Londres, l'explication avancée serait l'arrêt de son utilisation (Rule *et al.* 2006b).

Par contre, le pentachlorophénol a été mesuré dans la moitié des échantillons d'eaux usées. Dans les EUTS-séparatif, il n'a été mesuré que dans un seul échantillon avec une concentration de 1,08 µg/L. Il est fréquent dans les EUTS-unitaire (dans trois échantillons sur quatre). Sa concentration variaient entre <LD et 0,23 µg/L (Tableau 57). Sa présence dans les échantillons du réseau unitaire est peut être liée à une utilisation locale. Sa présence a déjà été rapportée à des concentrations plus élevées dans le réseau unitaire Parisien par temps sec (0,36 µg/L), alors que par temps de pluie les concentrations étaient inférieures a la limite de détection (Gasperi *et al.* 2008). Le 4-chloro-3-méthylphénol (<LD - 0,50 µg/L) est un autre chlorophénol quantifié fréquemment que dans les EUTS-unitaires (75% des échantillons).

Tableau 57. Concentrations des alkylphénols dans les eaux urbaines

	EP (n =14)			EUTS-unitaire (n =4)			EUTS-séparatif (n =4)		
	min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
Nonylphénols	0,30	0,75	9,17	0,62	1,36	2,27	2,48	3,88	4,10
4-(para)-nonylphénol	<LD	<LD	0,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
para-tert-octylphénol	<LD	0,11	0,26	<LD	0,11	0,20	0,12	0,15	0,17
4-ter-butylphénol	<LD	0,11	0,20	<LD	<LD	0,20	0,14	0,20	0,22
4-n-octylphénol	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	0,13	<LD	<LD	<LD

Comme pour les eaux pluviales, les AP sont omniprésents dans les eaux usées domestiques (Tableau 57). Dans les EUTS-unitaire, le NP est le plus abondant avec une concentration médiane de 1,36 µg/L. Il est trois fois plus concentré dans les EUTS-séparatif à 3,88 µg/L. Ces concentrations restent cependant plus faibles que celles de la littérature : 1,1-664 µg/L à Londres (Rule *et al.* 2006b), 102 ± 252 µg/L en entrée de STEP en Espagne (Sánchez-Avila *et al.* 2009), 0,2-7 µg/L en entrée de STEP en Norvège (Vogelsang *et al.* 2006). Dans les EUTS-séparatif, le 4-TBP (0,14 - 0,22 µg/L) le 4T-OP (0,12 - 0,17 µg/L) sont à des niveaux comparables. Pour les EUTS-unitaire, le 4T-OP (0,11 µg/L) est plus abondant que le 4-TBP (<LD) et le 4-OP (<LD). Ce dernier composé était majoritaire dans les eaux usées de temps sec du réseau unitaire parisien avec des concentrations dans la gamme 0,60-3,50 µg/L (Gasperi *et al.* 2008). Mais des concentrations encore plus élevées ont été relevées dans la littérature : 4-20 µg/L à Londres (Rule *et al.* 2006b) et < 0,52 - 332 µg/L (Snyder *et al.* 1999).

VIII. Phtalates

Le DEHP est le seul phtalate qui a été recherché sur nos échantillons. Le DEHP a été quantifié dans la totalité des échantillons : 14 échantillons EP et 8 échantillons EUTS.

La Figure 113, représentant toutes les concentrations en DEHP mesurées sur les eaux urbaines. La variabilité est appréhendée au moyen de la représentation sous forme de boite à moustaches. Les

traits inférieur et supérieur de la boite correspondent respectivement au 1er et 3ème quartile (Q1 et Q3), tandis que la médiane (Q2) est représentée par un trait horizontal à l'intérieur de la boite. De part et d'autre de la boite :

- Les 2 moustaches inférieure et supérieure, illustrées par des traits verticaux, délimitent les valeurs dites adjacentes des séries de données ;
- Les valeurs minimales et maximales sont illustrées par des ronds.

L'écart interquartile (EIQ), illustré par la longueur de la boite, délivre une indication de la dispersion des valeurs (Tukey 1977).

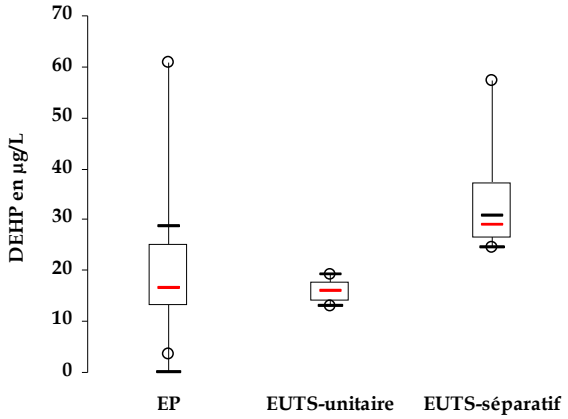


Figure 113. Concentration médiane du DEHP (en µg/L) dans les eaux urbaines

Une variabilité est visible sur tous les types de matrices mais plus particulièrement sur les eaux pluviales. Les concentrations dans les EP varient de 3 µg/L à 58 µg/L avec une concentration médiane de 22 µg/L. Elles sont plus élevées que celles des EP à Norvège (5 µg/L) (Björklund *et al.* 2009), que celles des ER à Londres (0,75-1,25 µg/L) (Rule *et al.* 2006b), élevées que celles des retombées atmosphériques totales mesurées à Paris en 2005 (0,85 µg/L) et en 2006 (0,36 µg/L) (Dargnat 2008). Nous avons observé que la concentration médiane en DEHP est du même ordre de grandeur sur les deux sites urbains denses (23 µg/L pour Noisy-le-Grand et 27 µg/L pour ZAC Paris Rive Gauche) alors que les échantillons du site pavillonnaire contiennent deux fois moins de DEHP (12 µg/L).

Pour les eaux usées de temps sec, le réseau séparatif (24-37 µg/L) est significativement plus contaminé en DEHP que le site unitaire (13-18 µg/L). Ces concentrations restent dans les ordres de grandeur de la littérature : 48 ± 25 µg/L en entrée de STEP en Espagne (Sánchez-Avila *et al.* 2009), 16-57 µg/L par temps sec (5-188 µg/L par temps de pluie) dans le réseau unitaire parisien (Gasperi *et al.* 2008), 9-44 µg/L dans les effluents la STEP Marne Aval (Dargnat 2008), 2-182 µg/L en Allemagne (Fromme *et al.* 2002) , 32-66 µg/L en Finlande (Marttinen *et al.* 2003) et 4-13 µg/L en Norvège (Vogelsang *et al.* 2006).

Etant donné que le DEHP est le plastifiant le plus utilisé dans le milieu urbain sa présence dans les eaux urbaines était attendue. Mais nos résultats montrent que les eaux pluviales renferment des concentrations élevées en DEHP. Elles peuvent en conséquence soit polluer directement le milieu récepteur lors de leur déversement sans traitement, soit, après mélange avec les eaux usées en réseau unitaire, être responsable de l'augmentation de la concentration en DEHP par temps de pluie comme observé par (Gasperi *et al.* 2008) dans le réseau unitaire parisien.

IX. Pesticides

L'application de pesticides dans le milieu urbain est responsable de leur présence dans les eaux urbaines (Chevreuil *et al.* 1996; Polkowska *et al.* 2000; Blanchoud *et al.* 2004; Kolpin *et al.* 2006; Ghanem *et al.* 2007; Botta *et al.* 2009). Notre investigation sur 25 pesticides a révélé la présence de 16 pesticides d'entre eux dans les eaux urbaines.

Les eaux pluviales transportent 14 pesticides différents parmi les 25 étudiés. Six pesticides sont trouvés dans la totalité des échantillons indépendamment de l'événement pluvieux ou du site considéré (Tableau 58). Ces derniers, par ordre décroissant de leur concentration médiane dans les EP, sont : glyphosate (1,11 µg/L), AMPA (0,64 µg/L), diuron (0,37 µg/L), aminotriazole (0,13 µg/L), métaldéhyde (0,06 µg/L) et isoproturon (0,03 µg/L) (Tableau 59). Ce sont des herbicides, à l'exception du métaldéhyde qui est un molluscicide. Les herbicides constituent 90 % des pesticides appliqués en milieu urbain (Blanchoud *et al.* 2004). Malgré son interdiction, le diuron reste l'un des pesticides majoritaire des EP. En effet, il représentait 60 % des herbicides utilisés en Île de France en milieu urbain (Blanchoud *et al.* 2007). Il a été remplacé par le glyphosate, un herbicide largement utilisé dans le monde entier (Kolpin *et al.* 2006; Blanchoud *et al.* 2007; Ghanem *et al.* 2007).

Tableau 58. Concentrations des pesticides dans les eaux pluviales urbaines en fonction de l'occupation des sols

		Pavillonnaire (n = 7)			Urbain dense (n.=4)			Urbain très dense (n=4)		
		min	méd.	max	min	méd.	max	min	méd.	max
Aldrine*	µg/L			0,04**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Endrine*	µg/L	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			0,41**
Dieldrine*	µg/L	<LD	0,05	0,17	<LD	<LD	<LD			0,20**
Chlorfenvinphos*	µg/L			0,12**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DEA	µg/L	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	0,02			0,03**
Déséthylsimazine	µg/L			0,04**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Simazine	µg/L	<LD	0,04	0,15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Diuron	µg/L	0,03	0,37	1,75	0,39	0,51	0,65	0,07	0,18	0,33
Isoproturon	µg/L	<LD	0,05	0,14	0,00	0,04	0,08	<LD	0,03	0,07
Métaldéhyde	µg/L	<LD	0,22	0,58			0,06**	<LD	0,09	0,29
Aminotriazole	µg/L	<LD	0,08	0,77	0,14	0,37	0,53	<LD	0,84	3,25
Glyphosate	µg/L	0,10	6,96	232,24	<LD	1,02	1,92	0,18	0,47	1,02
AMPA	µg/L	0,14	1,96	9,37	0,48	0,54	0,73	0,17	0,37	0,52

** pesticide recherché que sur 6 échantillons sur le site pavillonnaire*
*** cette valeur correspond à la concentration du pesticide mesuré que sur un seul échantillon*

En général, ces pesticides présentent les concentrations les plus élevées sur le site pavillonnaire. Par exemple, la concentration médiane du glyphosate (6,96 µg/L) est 7 à 14 fois plus élevée que pour les deux autres sites. Toutefois, d'autres pesticides, observés épisodiquement à des concentrations plus faibles, sont ceux habituellement mentionnés ailleurs dans la littérature (Blanchoud *et al.* 2004; Matamoros *et al.* 2007). Il s'agit de l'aldrine, du chlorfenvinphos, de l'endrine, de la dieldrine, et de la simazine. L'atrazine était absente dans les EP mais son produit de dégradation (DEA), tout comme celui de la simazine (DES), ont été quantifiés avec des concentrations de 0,03 et 0,04 µg/L respectivement. Ce qui indique que l'atrazine et la simazine ont été utilisés sur ces sites.

Tableau 59. Concentration des pesticides dans les eaux urbaines

		EP (n =14)			EUTS-unitaire (n =4)			EUTS-séparatif (n =4)		
		min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
Aldrine	**µg/L**			0,04**			0,13**	<LD	<LD	<LD
Endrine	**µg/L**			0,41**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dieldrine	**µg/L**	<LD	<LD	0,20			0,67**			2,03**
DDT-2,4'	**µg/L**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			0,06**
DDT-4,4'	**µg/L**	<LD	<LD	<LD			0,03**	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos	**µg/L**			0,12**	<LD	<LD	<LD			0,14**
Atrazine*	**µg/L**	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	0,06	<LD	<LD	<LD
DEA*	**µg/L**	<LD	<LD	0,03	<LD	0,05	0,13	<LD	0,03	0,11
Déséthylsimazine*	**µg/L**			0,04**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Simazine*	**µg/L**	<LD	<LD	0,15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Diuron*	**µg/L**	0,03	0,37	1,75	0,05	0,06	0,15	0,06	0,09	0,30
Isoproturon*	**µg/L**	<LD	0,03	0,14			0,09**	<LD	<LD	<LD
Métaldéhyde*	**µg/L**	<LD	0,06	0,58	<LD	0,05	0,12	<LD	0,04	0,12
Aminotriazole*	**µg/L**	<LD	0,13	3,25			2,07**			2,94**
Glyphosate*	**µg/L**	<LD	1,11	232,24	<LD	0,04	0,13			0,16**
AMPA	**µg/L**	0,14	0,64	9,37	<LD	1,01	4,03	0,59	2,06	14,72

** pesticide recherché que sur 15 échantillons d'eaux pluviales*
*** cette valeur correspond à la concentration du pesticide mesuré que sur un seul échantillon*

Les concentrations des pesticides dans les eaux usées (Tableau 59) sont plus faibles que celles observées dans les EP sauf pour l'AMPA (1,01 et 2,06 µg/L en médiane pour EUTS-unitaire et EUTS-séparatif, respectivement), majoritaire dans les eaux usées. En effet, l'AMPA n'est pas seulement un produit de dégradation du glyphosate (Botta *et al.* 2009), il est aussi un produit issu de la dégradation de certains détergents (phosphonates) à usage domestique (Jaworska *et al.* 2002). Le diuron a également été observé dans les deux matrices d'eaux usées : 0,06 µg/L en médiane pour EUTS-unitaire et 0,09 µg/L pour les EUTS-séparatif, concentrations inférieures à celles des EP (0,37 µg/L).

Les concentrations des pesticides occasionnellement observés, conformément au cahier des charges, sont listées dans le Tableau 60 à titre indicatif sans exploitation de ces données.

Tableau 60. Concentrations des pesticides occasionnellement mesurés

	Sucy-en-Brie (EP)				EUTS-séparatif				Urbain très dense (EP)			
	n	min	moy	max	n	min	moy	max	n	min	moy	max
1-(3,4-Dichlorophényl)-3-méthylurée	3	0,07	0,09	0,11					1			0,04*
1-(3,4-Dichlorophényl)-urée	2	0,08	0,11	0,13								
3,4 dichlorophényl 3 méthylurée	2	0,11	0,12	0,12								
3,4 dichlorophényl urée	1			0,04*								
Acétochlor	1			0,04*								
Carbendazime	4	0,05	0,07	0,14	1	0,05	0,05	0,05	2	0,02	0,03	0,04
Carbétamide	1			0,17*					1			0,03*
Chlortoluron	3	0,06	0,06	0,07					2	0,04	0,07	0,1
Flazasulfuron	1			12,00*								
Isoxaben	1			0,02*								
Métolachlor	1			0,06*								
Myclobutanil	2	0,04	0,06	0,08	2	0,04	0,055	0,07				
Pirimicarbe	2	0,03	0,04	0,04								
Prochloraz	1			0,04*								
Propachlor	1			0,05*								
Propiconazole	2	0,02	0,03	0,04	1			0,03*				
Terbutryne	1			0,05*					1			0,0*3
Nicosulfuron					1			0,17*				
2-hydroxy-atrazine					2	0,06	0,08	0,1				

** cette valeur correspond à la concentration du pesticide mesuré que sur un seul échantillon*

X. COV

La dernière famille de polluants recherchée dans les eaux urbaines est constituée par les COV. Bien que la collecte de nos échantillons ne soit pas adaptée au prélèvement des COV, nous remarquons que certaines tendances se dégagent. 6 COV ont été quantifiés. Il s'agit de l'éthylbenzène, du toluène, des xylènes, du chlorure de méthylène, du chloroforme et du tétrachloroéthylène. Sur un seul échantillon d'EUTS-unitaire, le benzène a été quantifié à une concentration de 0,48 µg/L. Leurs concentrations médianes en fonction de la matrice sont présentées Figure 114.

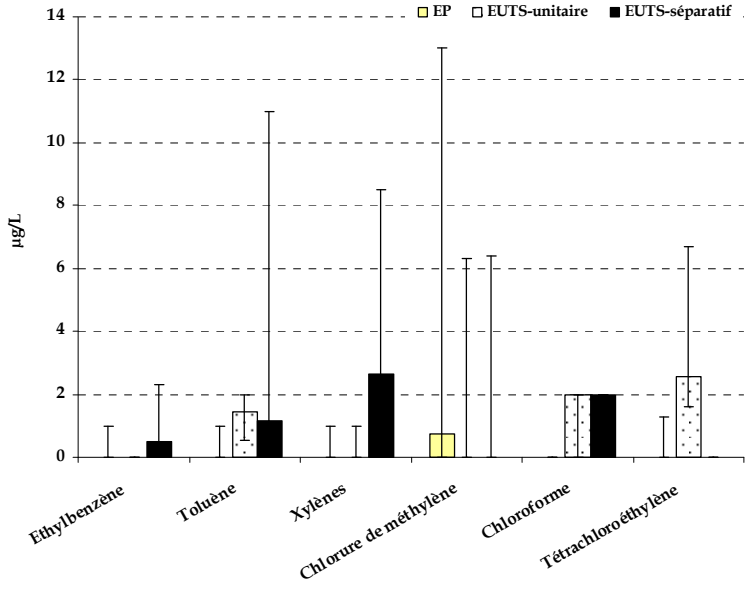


Figure 114. Concentration médiane (min-max) des COV dans les eaux urbaines

Les 6 COV ont donc été observés dans les échantillons d'EP des deux sites urbains (aucun COV n'a été quantifié sur le site pavillonnaire) à l'exception du chloroforme. Cette observation est en contradiction avec les résultats publiés sur la qualité des EP aux USA, où le chloroforme constituait 13 % des COV juste avant le toluène 23 %(Lopes and Bender 1998). Ces résultats sont certes assez anciens, les pratiques industrielles ont beaucoup évolué permettant une diminution des émissions de chloroforme. Dans les EP, deux composés peuvent être mis en avant (Tableau 61) :

- Le tétrachloroéthylène sur le site urbain très dense (0,50-1,30 µg/L). C'est un dégraissant répandu dans le milieu urbain dans le lavage des voitures ou dans les maisons ;
- Le chlorure de méthylène sur les deux sites urbain dense (1,50-13 µg/L) et urbain (< LD-2,50 µg/L).

Tableau 61. Concentrations des COV dans les eaux pluviales en fonction de l'occupation du sol

		Urbain dense (n=4)			Urbain très dense (n=4)		
		min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
Ethylbenzène	**µg/l**	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33	1,00
Toluène	**µg/l**	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33	1,00
Xylènes	**µg/l**	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33	1,00
Chlorure de méthylène	**µg/l**	1,50	7,33	13,00	<LD	1,88	2,50
Tétrachloroéthylène	**µg/l**	<LD	<LD	<LD	0,50	0,86	1,30

Sur le site urbain très dense, la quantification des cmposés des BTEX (éthylbenzène, toluène et xylènes) (0,33 µg/L) est essentiellement liée au lessivage des émissions des échappements des véhicules automobiles, l'évaporation de colorants, de carburants, de divers solvants sur des surfaces urbaines lors d'une pluie (Lopes and Bender 1998) ou à celui du lessivage atmosphérique des COV présent dans la phase gazeuse de l'atmosphère.

Les eaux usées sont caractérisées, entre autre, par la présence de chloroforme (Tableau 62). Sa concentration (2 µg/L) est comparable à celle mesurée dans le réseau unitaire parisien (Gasperi *et al.* 2008) et à Londres (Rule *et al.* 2006b). Le chloroforme est souvent utilisé dans la chloration des eaux et sa présence dans les eaux domestiques n'est pas surprenante (Wilkie *et al.* 1996).

Tableau 62. Concentrations des COV dans les eaux urbaines

		Ethylbenzène µg/l	Toluène µg/l	Xylènes µg/l	Chlorure de méthylène µg/l	Chloroforme µg/l	Tétrachloroéthylène µg/l
EP	**n**	13	13	13	14	14	14
	min	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	moyenne	0,08	0,08	0,08	2,63	<LD	0,24
	médiane	<LD	<LD	<LD	0,75	<LD	<LD
	max	1,00	1,00	1,00	13,00	<LD	1,30
EUTS-unitaire	**n**	4	4	4	4	4	4
	min	<LD	0,55	<LD	<LD	<LD	1,60
	moyenne	<LD	1,36	0,25	1,58	1,50	3,35
	médiane	<LD	1,45	<LD	<LD	2,00	2,55
	max	<LD	2,00	1,00	6,30	2,00	6,70

		Ethylbenzène µg/l	Toluène µg/l	Xylènes µg/l	Chlorure de méthylène µg/l	Chloroforme µg/l	Tétrachloroéthylène µg/l
EUTS-séparatif	n	4	4	4	4	4	4
	min	<LD	<LD	<LD	<LD	2,00	<LD
	moyenne	0,83	3,33	3,45	1,60	2,00	<LD
	médiane	0,50	1,15	2,65	<LD	2,00	<LD
	max	2,30	11,00	8,50	6,40	2,00	<LD

XI. Impact sur le milieu récepteur des rejets d'eaux pluviales

En fonction de la sensibilité du milieu récepteur et de la concentration des substances présentes dans les eaux pluviales, leur rejet direct dans le milieu aquatique peut générer un impact, qui dépend en général de l'écotoxicité intrinsèque de l'effluent et des caractéristiques du milieu récepteur (Pitt 2002). Dans le cade du projet 3RSDE (Greaud-Hoveman *et al.* 2008), deux approches d'évaluation de l'écotoxicité des rejets ont été suivies :

- l'approche « substance » utilisant les résultats d'analyses chimiques et les données d'écotoxicité pour chaque substance disponibles dans la règlementation ;
- l'approche « effluent total » utilisant des tests d'écotoxicité.

Or dans le présent travail, nous avons seulement mesuré les concentrations des substances dans les eaux pluviales. Ce qui limite notre évaluation à l'approche « par substance ».

XI.1 Méthodologie

Notre démarche consiste à considérer la capacité du milieu récepteur à diluer la concentration toxique incidente. Un impact sera ainsi à craindre si cette dilution est insuffisante pour permettre aux concentrations en substances toxiques résultantes dans le cours d'eau de rester inférieures aux normes de qualité environnementale (NQE) de ces substances, c'est-à-dire aux valeurs seuils en deçà desquelles elles n'ont pas d'effet indésirables prévisibles sur l'écosystème aquatique.

Choix des valeurs seuil. Une concentration sans effet nuisible sur l'environnement peut être déterminée pour chaque compartiment de l'environnement lorsqu'il existe suffisamment d'informations sur l'écotoxicité de cette substance. On appelle cette concentration PNEC (Predictive No Effect Concentration ou concentration prédite sans effet). Les valeurs de PNEC peuvent évoluer selon les connaissances scientifiques du moment. Le choix des valeurs règlementaires dans les textes français est basé sur ces PNEC. Dans la circulaire du MEDAD (cf. chapitre 1), ces valeurs appelées normes de qualité environnementales provisoires (NQEp) doivent être utilisées notamment pour l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau dans le contexte de mise en œuvre de la DCE (MEEDDAT 2007a). Afin de suivre l'évolution de la règlementation, les NQEp des eaux intérieures sont utilisées.

Pour le 4-(para)-nonylphénol, le para-tert-octylphénol, le 4-ter-butylphénol, les pesticides (DEA, DES, métaldéhyde, aminotriazole, glyphosate, AMPA), aucune NQEp n'est disponible. Il est donc

impossible de se prononcer sur un impact potentiel du rejet sur le milieu aquatique pour ces substances.

Estimation du facteur de dilution. La connaissance d'une partie de la concentration totale [D+P] présente dans les eaux pluviales permet de réaliser une évaluation des risques simplifiée. Ainsi, [D+P] rejetée pour une substance est comparée à sa NQEp lorsqu'elle existe. Il s'agit donc d'une approche simple et facile qui donne à titre indicatif le taux de dilution nécessaire dans le milieu récepteur pour éviter un impact de la substance en question. Le facteur de dilution est calculé de la façon suivante :

$$\text{Facteur de dilution} = \frac{[D+P]}{NQEp}$$

Ainsi, dans le cadre de cette étude, le facteur de risque, via le facteur de dilution, concerne uniquement l'impact potentiel des eaux pluviales à un instant donné. Si ce rapport est inférieur à 1, aucun impact potentiel du rejet d'eau pluvial sur le milieu naturel n'est identifié. Plus le rapport est élevé, plus l'impact est jugé important.

Le facteur de dilution maximal sera le seul interprété ici puisqu'il permet de mettre en évidence le potentiel maximal de l'impact observé dans un rejet d'eaux pluviales pour une substance donnée à l'exutoire d'un bassin versant lors d'un événement pluvieux. Toutefois, les facteurs de dilution pour chaque événement pluvieux et pour chacun des trois sites étudiés sont disponibles dans les annexes.

Limites de la méthode. Une des limites de notre méthode réside, notamment, dans notre hypothèse de calcul qui considère que la dilution de l'effluent au point d'entrée dans le milieu récepteur est parfaite et homogène. Le devenir de la substance n'est pas pris en considération dans cette approche (échanges avec les sédiments, évaporation, transformations chimiques, etc.) Cette évaluation ne considère que l'effluent et évalue s'il présente un risque à lui seul pour le cours d'eau en son point de rejet. L'état initial du cours d'eau, présence d'autres rejets (ponctuels ou diffus) à proximité ou la présence conjointe d'autres substances dans le milieu récepteur, ne sont pas pris en compte. Ce qui révèle une autre limite. En effet, la présence d'une substance, par exemple, peut accroître l'effet toxique d'une substance donnée (effet synergique) ou au contraire l'inhiber (effet antagoniste). Néanmoins, cette hypothèse a déjà été abordée et préconisée dans la littérature lors de l'évaluation de la toxicité des métaux dans les rejets. De plus, cette méthode ne tient pas compte ni du débit du rejet ni du débit du milieu récepteur comme fut le cas de l'action 3RSDE (Greaud-Hoveman *et al*. 2008). Enfin, rappelons que cette évaluation des risques ne permet pas d'estimer le bon état global chimique d'un cours d'eau mais uniquement si les eaux pluviales concernées présentent un risque en soi pour le milieu en leur point de rejet. Ainsi, les résultats

doivent être considérés avec prudence et il faut garder à l'esprit que malgré l'absence de risque calculé par cette méthode, l'existence d'un risque pour le milieu ne peut être totalement écartée ou confirmée car les autres apports de la substance au milieu sont à prendre en compte (rejets industriels, pollution diffuse, concentration initiale dans le milieu) (Greaud-Hoveman *et al.* 2008).

XI.2 Cas des eaux pluviales

L'évaluation de l'impact potentiel des rejets d'eaux pluviales sur le milieu aquatique a conduit à mettre en évidence pour les 3 sites expérimentaux la présence d'une ou plusieurs substances dans les eaux pluviales pouvant conduire à un impact si celles-ci sont rejetées sans traitement dans le milieu récepteur. A noter que sur le site de la ZAC Paris Rive Gauche un système de traitement par décantation existe avant le rejet dans la Seine. Et les EP de Sucy-en-Brie aboutissent dans un bassin de rétention où elles subissent un traitement primaire (lamellaire) pour se débarrasser de la pollution particulaire avant leur rejet dans le milieu récepteur. Or ce n'est pas le cas à Noisy-le-Grand où les EP finissent dans la Marne sans traitement.

Les facteurs de dilution maximaux[3] des substances présentent dans les eaux pluviales lors des campagnes de mesures effectuées sur chacun des sites, ont permis de classer les substances par classe de dilution nécessaire selon la valeur du ratio (Tableau 63). Ces groupes sont constitués seulement par les substances ayant des NQEp ; toute autre molécule sans NQEp n'est pas considérée malgré sa présence. Plus le facteur de dilution de l'effluent est grand, plus l'échantillon aura un impact sur le milieu récepteur.

Tableau 63. Classement des polluants selon le facteur de dilution maximal nécessaire vis-à-vis du milieu récepteur

Site	[D+P]/NQE<1	1< [D+P]/NQE<10	10< [D+P]/NQE<100	100< [D+P]/NQE<200	200< [D+P]/NQE<1000	[D+P]/NQE>1000
Sucy-en-Brie	Pentachlorophénol, Ace, Acyl, Cd, Simazine,N,F, Ni, Isoproturon	A, B(k)F,Chlorfenvinphos, Fluo, Cr,Diuron,Aldrine,Pb, B(a)P, P	B(b)F, Dieldrine,Nonylphénols, DEHP, B(a)A, Chry, Cu	PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153, PCB180, IP, Zn, BP, Pyr, TBT		D(a,h)A DBT MBT
Noisy-le-Grand	Ace, N, Pentachlorophénol, 4-n-octylphénol, Isoproturon, Acyl, F, Chlorure de méthylèneA	Diuron, B(a)P, P, B(k)F, Fluo	Cr, Pb, B(b)F, Nonylphénols, PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB180, DEHP Pyr, PCB138, PCB153, B(a)A, Chry, Zn	Cu, IP	BP	TBT DBT MBT D(a,h)A
ZAC Paris rive Gauche	Toluène, Ace, Ethylbenzène, Xylènes(Somme o,m,p), Acyl, N, Chlorure de méthylène, Tétrachloroéthylène, F, Isoproturon, A	Diuron, Nonylphénols, Pb, B(a)P, P, B(k)F, Fluo	B(a)A, Chry, Dieldrine, B(b)F, Pyr, Cu, DEHP, Endrine	PCB52, PCB28,PCB101, PCB118, PCB180, PCB138, PCB153,IP, Zn	BP MBT DBT	D(a,h)A

L'évaluation de l'impact potentiel sur le milieu naturel du rejet direct des eaux pluviales, permet de mettre en évidence que des rejets de métaux (Cr, Pb, Cu & Zn), de DEHP, de nonylphénols,

[3] Seule la concentration maximale observée dans chacun des rejets lors de cette étude est considérée pour le calcul du ratio

d'organoétains, de PCB et de HAP sont potentiellement toxiques pour le milieu aquatique indépendamment de l'occupation du sol considérée ([D+P]/NQE > 10).

D'autre part, il existe 10 substances pour lesquelles le facteur de dilution maximal est inférieur à 1. Par conséquent, rien ne permet de dire que les rejets de ces substances n'ont aucun impact réel sur le milieu naturel puisque l'écotoxicité totale de l'effluent n'est pas considérée ici.

XI.3 Efficacité du traitement de la pollution particulaire

Deux sites (Sucy-en-Brie et ZAC Paris Rive Gauche) possèdent des systèmes de traitement par décantation avant rejet dans le milieu récepteur. Pour estimer l'efficacité de ces ouvrages vis-à-vis de l'impact des eaux pluviales sur le milieu récepteur, nous estimons à 80 % l'abattement de la charge particulaire. Après abattement, nous calculons le nouveau facteur de dilution nécessaire pour limiter l'impact de ces rejets traités.

Tableau 64. Impact des rejets d'eaux pluviales après et avant traitement de la pollution particulaire en considérant la limite de quantification : exemple d'une pluie pour ZAC Paris Rive Gauche (18/01/2009)

Pluie 18/01/2009	NQEp	LQ dissous	D	P	D+P avec LQ	(D+P)/NQEp	
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	Avant	Après*
DBT	0,0002	0,02	< LD	0,16	0,18	917	263
MBT	0,0002	0,02	< LD	0,11	0,13	651	210
N	2,4	0,05	0,23	0,06	0,29	0,1	0,1
Ace	0,7	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,02
Acyl	0,4	0,02	< LD	0,03	0,05	0,1	0,1
F	0,3	0,01	0,012	0,05	0,07	0,2	0,1
P	0,11	0,010	0,08	0,65	0,73	6,6	1,9
A	0,1	0,010	0,01	0,06	0,07	0,7	0,2
Fluo	0,1	0,010	0,033	0,91	0,95	9,5	2,2
Pyr	0,024	0,010	0,025	0,99	1,01	42,2	9,3
B(a)A	0,005	0,010	< LD	0,03	0,04	8,1	3,2
Chry	0,006	0,010	< LD	0,07	0,08	13,7	4,1
B(a)P	0,05	0,002	0,002	0,30	0,30	6,0	1,2
B(k)F	0,03	0,01	< LD	0,22	0,23	7,7	1,8
B(b)F	0,03	0,01	< LD	0,65	0,66	21,9	4,6
D(a,h)A	0,00006	0,01	< LD	0,10	0,11	1813	496
BP	0,002	0,010	< LD	0,46	0,47	233	51
IP	0,002	0,01	< LD	0,30	0,31	157	35
PCB28	0,001	0,10	< LD	0,004	0,10	104	101
PCB101	0,001	0,10	< LD	0,004	0,10	104	101
PCB118	0,001	0,10	< LD	0,004	0,10	104	101
PCB138	0,001	0,10	< LD	0,01	0,11	108	102
PCB153	0,001	0,10	< LD	0,01	0,11	111	102
PCB180	0,001	0,10	< LD	0,01	0,11	108	102
Nonylphénols	0,3	0,20	0,25	0,68	0,93	3,1	1,3
Endrine	0,005	0,10	0,31	0,02	0,33	66	63
Diuron	0,2	0,02	0,11	0,08	0,19	0,9	0,6
DEHP	1,3	5,00	58,2	20,22	78,42	60	48

* : on considère un abattement de 80 % de la pollution particulaire

Le Tableau 64 concerne un événement étudié sur le site de la ZAC Paris Rive Gauche. L'événement est représentatif de la tendance observée pour tous les événements ; il a été choisi car analysé par la méthode du screening (D et P) et par la méthode standard (T). L'abattement de 80 % de la pollution particulaire diminue de seulement 47 % le facteur de dilution (D+P)/NQEp. Toutefois, si on regarde plus particulièrement le cas des composés retrouvés uniquement sous forme particulaire, comme pour les PCB, on observe que la limite de quantification pour la phase dissoute (prise en compte dans notre méthode de calcul) biaise considérablement les résultats. En effet, un abattement de 80 % de la charge particulaire diminue seulement le facteur de dilution de l'ordre de 3 % ; pour le congénère 118, il passe de 104 à 101 ! Rappelons que la méthodologie de calcul de la concentration [D+P], préconisée au début du chapitre, considère la limite de quantification d'une substance comme concentration pour une phase donnée (D ou P) lorsqu'elle présente une concentration « inférieure à LD ». Dans notre exemple, la phase dissoute présentait ce cas de figure (<LD) pour la majorité des substances.

De ce fait, si on ne prend pas en compte les limites de quantification dans nos calculs. C'est-à-dire que l'on attribue « 0 » (cas extrême) à la concentration en phase dissoute (D) lorsque la concentration est inférieure à LD, on observe logiquement un abattement effectif de 80 % (Tableau 65). Pour le cas particulier du congénère 118, le facteur de dilution passe de 3,8 à 0,8. On constate, au passage, que le facteur de dilution associé à ce polluant, est passé de 104 (avec prise en compte de la LD) à 3,8 (sans tenir compte de la LD). Pour l'ensemble des polluants, le facteur de dilution diminuerait alors de près de 68 %. Cette approche souligne combien il est important d'avoir des limites de détection et de quantification les plus basses possibles pour évaluer au mieux l'efficacité de la mise en place de systèmes de dépollution.

Tableau 65. Impact des rejets d'eaux pluviales après et avant traitement de la pollution particulaire en ne considérant pas la limite de quantification : exemple d'une pluie pour ZAC Paris Rive Gauche (18/01/2009)

Pluie 18/01/2009	NQEp	LQ dissous µg/L	D µg/L	P µg/L	D+P sans LQ µg/L	(D+P)/NQEp Avant	(D+P)/NQEp Après*
DBT	0,0002	0,02	< LD	0,16	0,16	817	163
MBT	0,0002	0,02	< LD	0,11	0,11	551	110
N	2,4	0,05	0,23	0,06	0,29	0,1	0,1
Ace	0,7	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,02
Acyl	0,4	0,02	< LD	0,03	0,03	0,08	0,02
F	0,3	0,01	0,012	0,05	0,07	0,2	0,1
P	0,11	0,010	0,08	0,65	0,73	6,6	1,9
A	0,1	0,010	0,01	0,06	0,07	0,7	0,2
Fluo	0,1	0,010	0,033	0,91	0,95	9,5	2,2
Pyr	0,024	0,010	0,025	0,99	1,01	42,2	9,3
B(a)A	0,005	0,010	< LD	0,03	0,03	6,1	1,2
Chry	0,006	0,010	< LD	0,07	0,07	12,0	2,4
B(a)P	0,05	0,002	0,002	0,30	0,30	6,0	1,2
B(k)F	0,03	0,01	< LD	0,22	0,22	7,3	1,5
B(b)F	0,03	0,01	< LD	0,65	0,65	21,5	4,3

Pluie 18/01/2009	NQEp	LQ dissous	D	P	D+P sans LQ	(D+P)/NQEp	
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	Avant	Après*
D(a,h)A	0,00006	0,01	< LD	0,10	0,10	1647	329
BP	0,002	0,010	< LD	0,46	0,46	228	46
IP	0,002	0,01	< LD	0,30	0,30	152	30
PCB28	0,001	0,10	< LD	0,004	0,004	3,8	0,8
PCB101	0,001	0,10	< LD	0,004	0,004	3,8	0,8
PCB118	0,001	0,10	< LD	0,004	0,004	3,8	0,8
PCB138	0,001	0,10	< LD	0,01	0,01	7,6	1,5
PCB153	0,001	0,10	< LD	0,01	0,01	11,4	2,3
PCB180	0,001	0,10	< LD	0,01	0,01	7,6	1,5
Nonylphénols	0,3	0,20	0,25	0,68	0,93	3,1	1,3
Endrine	0,005	0,10	0,31	0,02	0,33	66	63
Diuron	0,2	0,02	0,11	0,08	0,19	0,9	0,6
DEHP	1,3	5,00	58,2	20,22	78,42	60	48

** : on considère un abattement de 80 % de la pollution particulaire*

De plus, il est également évident que l'évaluation de l'impact d'un rejet sur le milieu est très fortement dépendante des conditions dans lesquelles les analyses ont été réalisées. Le tableau 66, toujours pour la pluie du 18/01/2009, qui compare les facteurs de dilution pour l'échantillon avant traitement (avec et sans prise en compte des limites de quantification (LQ)), pour la concentration totale mesurée sur l'échantillon brut (T), d'une part, et la somme des concentrations des phases dissoute et particulaire (D+P), d'autre part, l'illustre parfaitement[4].

Tableau 66. Comparaison de l'impact des rejets d'eaux pluviales lorsque les analyses sont faites par « méthode standard » (T) ou par « méthode screening » d'un même échantillon : exemple d'une pluie pour ZAC Paris Rive Gauche (18/01/2009)

Pluie 18/01/2009	NQEp	LQ Total	T	Avec LQ		Sans LQ	
	µg/L	µg/L	µg/L	T/ NQEp	(D+P)/NQEp	T/ NQEp*	(D+P)/NQEp
DBT	0,0002	0,02	0,02	100	917	100	817
MBT	0,0002	0,02	<LD	100	651	0	551
N	2,4	0,05	0,35	0,15	0,1	0,15	0,1
Ace	0,7	0,01	0,013	0,02	0,04	0,02	0,04
Acyl	0,4	0,02	<LD	0,05	0,1	0	0,08
F	0,3	0,01	0,02	0,07	0,2	0,07	0,2
P	0,11	0,010	0,27	2,45	6,6	2,45	6,6
A	0,1	0,010	0,021	0,21	0,7	0,21	0,7
Fluo	0,1	0,010	0,35	3,50	9,5	3,50	9,5
Pyr	0,024	0,010	0,41	17	42,2	17	42,2
B(a)A	0,005	0,010	0,091	18	8,1	18	6,1
Chry	0,006	0,010	0,2	33	13,7	33	12,0
B(a)P	0,05	0,002	0,077	1,54	6,0	1,54	6,0
B(k)F	0,03	0,01	0,051	1,70	7,7	1,70	7,3
B(b)F	0,03	0,01	0,1	3,33	21,9	3,33	21,5
D(a,h)A	0,00006	0,01	<LD	167	1813	0	1647
BP	0,002	0,010	0,21	105	233	105	228
IP	0,002	0,01	0,13	65	157	65	152
PCB28	0,001	0,10	<LD	100	104	0	3,8

[4] Un échantillon subissant une comparaison des méthodes « standard » et « screening » pour les composés organiques seulement (cf. Chapitre 5)

Pluie 18/01/2009	NQEp µg/L	LQ Total µg/L	T µg/L	Avec LQ		Sans LQ	
				T/ NQEp	(D+P)/NQEp	T/ NQEp*	(D+P)/NQEp
PCB101	0,001	0,10	<LD	100	104	0	3,8
PCB118	0,001	0,10	<LD	100	104	0	3,8
PCB138	0,001	0,10	<LD	100	108	0	7,6
PCB153	0,001	0,10	<LD	100	111	0	11,4
PCB180	0,001	0,10	<LD	100	108	0	7,6
Nonylphénols	0,3	0,20	0,74	2,47	3,1	2,47	3,1
Endrine	0,005	0,10	0,26	52	66	52	66
Diuron	0,2	0,02	0,1	0,50	0,9	0,50	0,9
DEHP	1,3	5,00	64	49	60	49	60

Dans le cadre du 3RSDE, cette approche a été considérée, comme étant limitée lorsqu'une concentration (<LD) pour la phase totale était relevée, à relier aux performances analytiques des laboratoires. Dans ce cas, les auteurs ont considéré qu'aucun impact ne pouvait être évalué. Dans le cadre de notre étude, la comparaison entre les facteurs de dilution, obtenus si une analyse est faite par la méthode standard de routine du laboratoire et par la méthode screening montre que pour certaines substances, présentes dans les deux phases à des concentrations supérieures à LD, des écarts conséquents sont observés : DBT, facteur de dilution de 100 pour T et 817 pour (D+P). D'autre cas ressortent, notamment pour les composés présents essentiellement dans la phase particulaire et pour lesquels la méthode standard n'est pas adaptée. Dans la conclusion sur l'impact du rejet est erronée ! Le MBT et la D(a,h)A illustrent cette situation, T est < LD, mais (D+P) > LD car P > LD. Avec les premiers résultats, on ne pourrait statuer alors que ceux que nous avons obtenus soulignent un impact substantiel. Pour savoir si un risque est avéré pour le milieu récepteur, il faudrait que les laboratoires accrédités, ou non, améliorent leurs performances analytiques pour atteindre des limites de détection suffisamment basses, inférieures aux NQEp, qui permettraient alors de statuer.

XII. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis d'évaluer la pollution métallique et organique dans les eaux urbaines. La mesure des concentrations des polluants dans les eaux pluviales, les eaux usées de temps sec du réseau séparatif et du réseau unitaire a permis de caractériser leur pollution. Certaines sources ont pu être identifiées en s'appuyant sur la littérature mais d'autres nécessitent des investigations et des approfondissements pour mieux les cerner. Les principales conclusions sont brièvement résumées ci-après :

- Les métaux, les HAP, les PCB, les organoétains, les alkylphénols, les chlorophénols, le DEHP, les pesticides et certains COV sont des polluants urbains ubiquistes. Ils ont été quantifiés à la fois dans les eaux usées domestiques et les eaux pluviales à l'exutoire de différents bassins versants ;

- Bien que les EU et les EP génèrent les mêmes familles de polluants, les concentrations de ces derniers diffèrent d'une matrice à une autre. Les concentrations (en µg/L) trouvées pour les métaux, les HAP, les PCB, certains organoétains, les pesticides et les COV sont plus élevées dans les EP. *A contrario*, les EUTS sont plus contaminées en alkylphénols, DEHP et chloroforme ;
- Une relative homogénéité est observée pour les ordres de grandeur des concentrations d'un bassin versant pluvial à un autre. Il semblerait donc que l'occupation des sols ne joue pas un rôle prépondérant sur les niveaux mesurés.

Toutefois, les concentrations des polluants mesurées dans les EUTS-unitaire à Clichy sont à considérer avec prudence car le point de mesure choisi favorise la sédimentation des particules et pourrait ainsi sous-estimer la contribution de la phase particulaire et être responsables des faibles concentrations observées.

L'estimation de l'impact des rejets d'eaux pluviales directement sans traitement dans le milieu naturel a été évaluée selon une approche dite par « substance » en considérant la toxicité de la substance concernée dans les eaux pluviales. Les résultats indiquent que plusieurs substances prioritaires présentent des concentrations très élevées par rapport aux NQEp. Malgré les limites de notre approche, ces substances devraient être étudiées en priorité. Pour les substances présentes à des niveaux de concentration inférieures à des limites de détection, elles-mêmes supérieures aux NQEp, pour savoir si un risque est avéré pour le milieu récepteur, il faudrait que les laboratoires accrédités, ou non, améliorent leurs performances analytiques pour atteindre des limites de détection suffisamment basses, inférieures aux NQEp, qui permettraient alors de statuer sans ambigüité.

Chapitre 9 - Sources et flux des polluants dans les eaux pluviales à l'exutoire des réseaux séparatifs

Les chapitres précédents ont montré que les eaux pluviales véhiculent une grande diversité de polluants à l'exutoire d'un bassin versant urbanisé. La présence, le transport et les charges de ces polluant dans les eaux pluviales dépendent des conditions météorologiques (par exemple, les dépôts atmosphériques, humidité, air ambiant), de l'occupation du sol, de l'intensité et de la durée de l'événement pluvieux (Burton and Pitt 2002a). Nous avons considéré les dépôts atmosphériques totaux dans cette étude pour évaluer la contribution de l'atmosphère à la pollution globale mesurée à l'exutoire de la zone urbaine pavillonnaire de Sucy-en-Brie.

D'autre part, nous avons vu dans les chapitres précédents que les ordres de grandeurs des concentrations des contaminants à l'exutoire des trois bassins versants, en dépit d'occupations du sol différentes, sont en général comparables entre eux. Qu'en est-il pour les flux ? Le deuxième objectif de ce chapitre est donc de fournir les éléments nécessaires pour statuer sur les variabilités intra- et intersites pour les flux de polluants transportés par les eaux pluviales aux exutoires des trois bassins considérés.

I. Méthodologie

Chaque rejet d'eaux pluviales est caractérisé par un flux (en kg/ha actif) correspondant à la masse pour chacune des substances quantifiées et transportées par hectare actif sur un bassin versant[5]. L'expression utilisée pour calculer le flux à l'exutoire ($F_{exutoire}$) est :

$$F_{exutoire}\ (kg/ha\ actif) = M_{exutoire} / S_a$$

avec :

- S_a la surface active du bassin versant (ha. actif). Sa = Surface x C_r ;
- C_r le coefficient de ruissellement du bassin versant considéré ;
- $M_{exutoire}$ (kg) = [D+P] x H x (S x C_r) x 10^{-2}, où :
    - H la hauteur de pluie (mm) ;
    - [D+P] la concentration totale de la substance dans les eaux pluviales (mg/L) ;

[5] La surface active d'un bassin versant est la surface qui contribue effectivement au ruissellement.

- S la surface du bassin versant considéré (ha).

Les informations pour le compartiment atmosphérique, mesurées sur un seul point à Sucy-en-Brie, ont été extrapolées à l'ensemble du bassin versant. Les flux atmosphériques à l'échelle du bassin versant sont alors calculés de la même manière :

$$F_{RT} = M_{RT} / S_a \qquad \text{(kg/ha actif), où:}$$

- S_a la surface active du bassin versant (ha. actif) : S_a = Surface x C_r ;
- M_{RT} =[T] x H x (S x C_r) x 10^{-2} en (kg) ;
  - [T]= concentration totale de la substance dans les retombées totales en mg/L ;
  - H la hauteur de pluie (mm) ;
  - S la surface du bassin versant considéré (ha).

Ce flux est par la suite comparé aux flux transportés par les EP. Ceci permet d'évaluer la contribution des apports atmosphériques. Nous considérons que le flux mesuré à l'exutoire d'un bassin versant est égale à la somme du flux atmosphérique et du flux apporté par les eaux lors de leur ruissellement (ER). De ce fait, ce dernier sera estimé par différence : $F_{ER} = F_{exutoire} - F_{RT.}$

Une vingtaine d'événements pluvieux a été exploitée. La moitié correspond au site de Sucy-en-Brie et la deuxième moitié est répartie entre Noisy-le-Grand (n=6) et la ZAC Paris Rive Gauche (n=4). Les retombées atmosphériques totales ont été considérées à Sucy-en-Brie sans distinction entre les retombées atmosphériques sèches et humides. La période d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales est la même que celle d'échantillonnage des EP dans le réseau. Ainsi, les retombées sèches accumulées sur l'entonnoir (surface de 1 m^2) pendant le temps sec et les retombées humides pendant la pluie sont collectées après chaque événement dans le même flacon en verre. Les caractéristiques des pluies sont récapitulées dans le chapitre 4. Les événements étudiés[6] présentent les caractéristiques médianes suivantes : H = 5,83 mm, Imoy = 2,69 mm/h, Imax = 8 mm/h, une durée de pluie de 2 h 25 et une durée de temps sec de 0,49 jours.

La mesure de la contribution de l'atmosphère à la charge des polluants organiques en milieu urbain a été réalisée pour 5 événements pluvieux à l'exutoire du bassin versant de Sucy-en-Brie. Trois campagnes ont été analysées par la méthode *screening* et deux campagnes supplémentaires ont été analysées au Leesu.

Pour les campagnes par *screening*, les retombées atmosphériques sont analysés sur l'échantillon brut (ou phase totale) en raison d'une trop faible charge en MES et de l'impossibilité de collecter des volumes suffisant pour obtenir les masses de MES nécessaires à l'analyse de toutes les familles chimiques sur les phases dissoute et particulaire. Pour les campagnes analysées au Leesu, le nombre de familles suivies est plus restreint (HAP et PCB). Les particules récupérées, dans ce cas, sont suffisantes pour effectuer les analyses sur les deux phases dissoute et particulaire tant pour

[6] On considère les événements de tous les sites cf. chapitre 4.

les retombées atmosphériques que pour les eaux pluviales à l'exutoire (événements du 4 et 7 août 2008).

II. Paramètres globaux

Le Tableau 67 présente les concentrations des paramètres globaux des pluies échantillonnées sur le bassin versant pavillonnaire de Sucy-en-Brie pour les retombées atmosphériques et les eaux pluviales.

Tableau 67. Paramètres globaux dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

Matrice	Date de l'événement pluvieux	H	pH	Cond.	MES	DCO t	DCO d	COP	COD	NTK_t	P_t
		mm	pH	µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Retombées atmosphériques totales	**04/08/08**	**6.25**	6.5	10	10.40	14	6	2.18	0.94	-	-
	07/08/08	**35.23**	5.13	11	6.8	14	10	-	2.66	-	-
	21/10/08	**8.8**	6.35	18	21	<LD	-	-	-	<LD	<LD
	27/10/08	**23.85**	6.00	9	6.5	<LD	-	-	-	<LD	0.06
	05/11/08	**9.08**	6.4	14	36	<LD	-	-	-	0.6	0.07
Eaux pluviales à l'exutoire	**04/08/08**	**6.25**	6.99	298	199	282	53	60	18	-	-
	07/08/08	**35.23**	7.87	237	73	70	28	13	8	-	-
	21/10/08	**8.8**	7.05	306	190	200	-	-	-	12	1.90
	27/10/08	**23.85**	7.00	166	70	96	-	-	-	4.2	0.80
	05/11/08	**9.08**	7.55	385	11	68	-	-	-	2.85	0.81

On s'aperçoit que les concentrations obtenues pour les retombées atmosphériques totales (RT) sont concordantes entre elles. Les retombées totales présentent des concentrations faibles en MES (6,5-36 mg/L) par rapport aux eaux pluviales (11-199 mg/L).

Les concentrations des retombées atmosphériques en paramètres globaux sont plus faibles que celles mesurées dans les eaux pluviales à l'exutoire du bassin versant. L'entrainement des particules déposées sur les surfaces par le ruissellement explique cela. Entre l'eau de pluie (RT) et les eaux pluviales (EP) à l'exutoire, on observe que la conductivité devient plus élevée (166-385 µS/cm pour les EP au lieu 9-14 µS/cm pour les RT), comme pour les autres paramètres :MES (11-199 mg/L), DCO_t (70-282 mg/L pour les EP au lieu 14 mg/L pour les RT), NTK (4,2-12 mg/L pour les EP au lieu < LD-0,6 mg/L pour les RT) et phosphore total (0,80-1,90 mg/L au lieu < LD-0,07 mg/L pour les RT).

De plus, la concentration en MES (11 mg/L) dans les EP de la campagne du 5/11/2008 parait surprenante puisqu'elle est plus faible que les retombées sans pouvoir toutefois expliqué la cause. Ceci n'est observé que pour cet événement dont les caractéristiques pour la pluie sont presque comparables aux autres événements.

En comparant les paramètres globaux des retombées atmosphériques de cette étude aux données bibliographiques, on s'aperçoit que la valeur de pH est plus élevée que celle mesurée par (Garnaud 1999) sur le site parisien fortement urbanisé (pH = 4 en médiane, n=29) et du même ordre de

grandeur que celle mesuré dans les eaux de pluie en Allemagne (3,9 < pH < 7,5) (Göbel *et al.* 2007a). Ces dernières présentaient une conductivité (28-223 µs/cm), des MES (0,2-52 mg/L), une DCO_t (5 – 55 mg/L) et P_t (0,01-0,19 mg/L) plus élevés que les nôtres (Göbel *et al.* 2007).

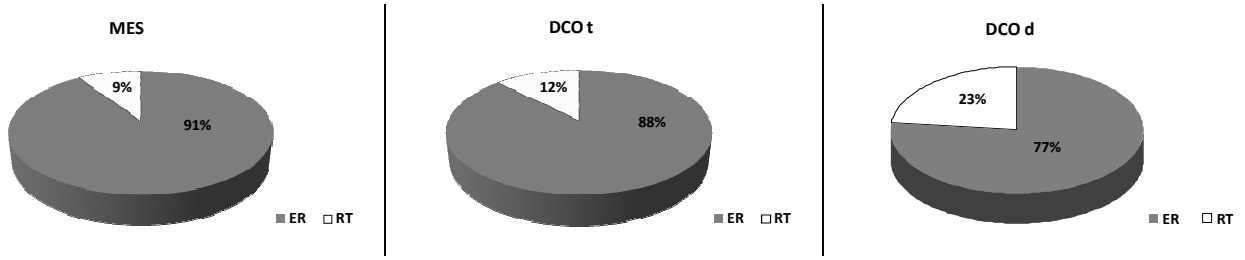
Les flux exportés à l'exutoire du bassin versant de Sucy-en-Brie en polluants globaux en MES (en écartant la valeur en MES de la pluie du 5/11/2008) sont de l'ordre de 12,45 - 25,77 kg/ha actif, 17,65-24,68 kg/ha actif en DCO totale, 0,26 - 1,06 kg/ha actif en NTK et 0,07 - 0,19 kg/ha actif en P_t. Les flux de polluants atmosphériques sont plus faibles que celle apportées par le ruissellement (Tableau 68).

Tableau 68. Flux des paramètres globaux dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

Matrice	Date de l'événement pluvieux	hauteur	MES	DCO_t	DCO_d	COP	COD	NTK_t	P_t
		mm	kg/ha actif						
Retombées atmosphériques totales	04/08/08	6.25	0.65	0.88	0.39	0.14	0.06	-	-
	07/08/08	35.23	2.40	4.93	3.35	-	0.94	-	-
	21/10/08	8.8	1.85	-	-	-	-	-	-
	27/10/08	23.85	1.55	-	-	-	-	-	0.01
	05/11/08	9.08	3.27	-	-	-	-	0.05	0.01
Eaux de ruissellement*	04/08/08	6.25	11.80	16.78	2.94	3.63	1.06	-	-
	07/08/08	35.23	23.38	19.75	6.65	4.45	1.92	-	-
	21/10/08	8.8	14.87	-	-	-	-	1.06	0.17
	27/10/08	23.85	15.14	-	-	-	-	1.00	0.18
	05/11/08	9.08	-	-	-	-	-	0.20	0.07
Eaux pluviales à l'exutoire	04/08/08	6.25	12.45	17.65	3.33	3.77	1.11	-	-
	07/08/08	35.23	25.77	24.68	10	4.45	2.86	-	-
	21/10/08	8.8	16.72	-	17.60	-	-	1.06	0.17
	27/10/08	23.85	16.70	-	22.90	-	-	1.00	0.19
	05/11/08	9.08	1.00	-	6.17	-	-	0.26	0.07

**le flux des ER est estimée par différence :* $F_{ER} = F_{exutoire} - F_{RT}$

La contribution atmosphérique moyenne à la pollution des eaux pluviales est toujours plus faible que celle du ruissellement (Figure 115). Elle est de 4 % en COP, 5 % en phosphore totale, 7 % en NTK, 9 % en MES, 12 % en DCO totale et 23 % en DCO dissous. Ce qui implique que la contribution est majoritairement liée au ruissellement urbain.



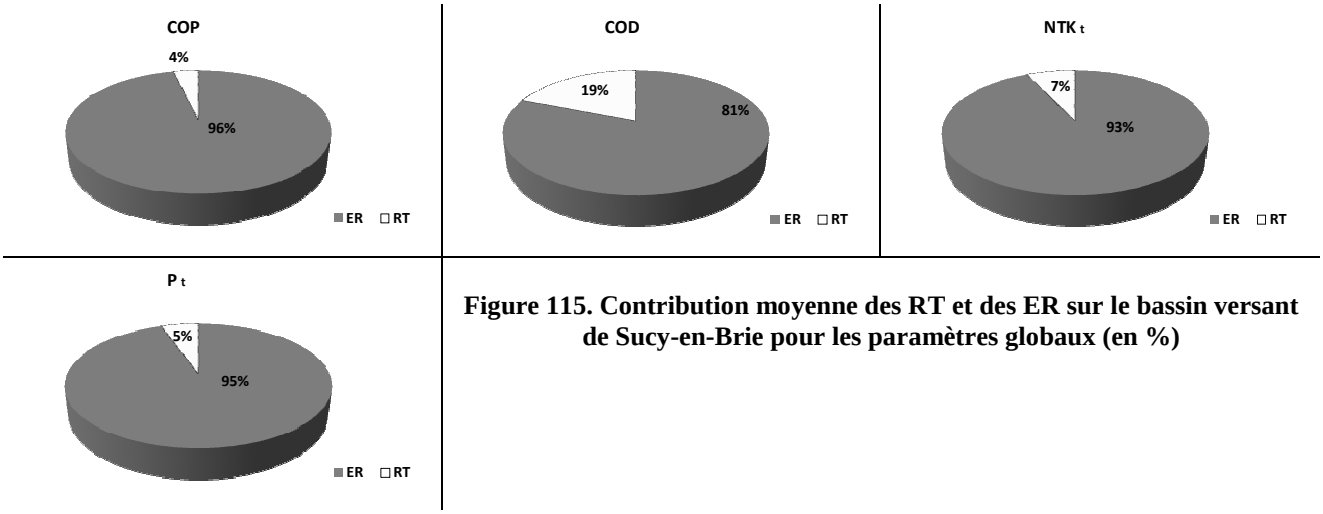


Figure 115. Contribution moyenne des RT et des ER sur le bassin versant de Sucy-en-Brie pour les paramètres globaux (en %)

Les ordres de grandeurs des flux aux exutoires des trois bassins versants par événement pluvieux en MES, DCO, NTK et P_t sont synthétisés dans le Tableau 69.

Tableau 69. Flux pour MES, DCO, NTK et P_t pour les trois types d'occupation du sol

		Pavillonnaire			Urbain dense			Urbain très dense		
		min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
H	**mm**	3.20	8.29	35.23	2.00	4.90	30.40	4.00	4.40	9.60
MES	**kg/ha actif**	1.00	14.57	30.08	1.16	10.39	69.92	2.68	3.56	36.48
DCO_t	**kg/ha actif**	0.88	12.32	99.49	0.96	7.86	39.52	2.32	2.62	19.20
NTK_t	**kg/ha actif**	0.10	0.39	1.24	0.03	0.20	0.74	-	0.09	0.42
P_t	**kg/ha actif**	0.03	0.17	0.27	0.01	0.10	0.39	0.01	0.02	0.10

On observe une grande variabilité des résultats d'un événement à l'autre, ceci quel que soit le site de mesure et le paramètre de pollution considérés. On note généralement que les flux transportés à l'exutoire du site pavillonnaire sont les plus élevés. Par exemple, les flux médians en MES sont de 3,56 kg/ha actif sur le site urbain très dense de la ZAC Paris Rive Gauche, de 10,39 kg/ha actif sur l'urbain dense et de 14,57 kg/ha actif sur le site pavillonnaire. Ces flux sont plus forts que ceux estimés pour les eaux de ruissellement du bassin versant du Marais (1 – 2,4 kg/ha actif avec 1,1 kg/ha actif en médiane). Ces dernières génèrent des flux en DCO totale comparables (1,4 – 3,6 kg/ha actif) au flux médian estimé sur le site urbain très dense. Le nettoyage régulier par aspiration sur la ZAC Paris Rive Gauche peut être responsable de cette faible charge en polluants par comparaison aux deux autres sites dans la banlieue.

Les caractéristiques de la pluie pourraient expliquer le flux en MES maximal observé sur le site urbain dense (36,48 kg/ha actif). Ce flux correspond, en effet, à l'événement pluvieux (18/01/2009) dont l'intensité maximale était élevée (I max = 12 mm/h) avec une période de temps sec longue (0,66 jours). En effet, une corrélation significative (α = 0,05) existe entre le flux en MES et l'intensité moyenne de l'événement pluvieux pour les sites urbain dense (r = 0,828) et pavillonnaire (r = 0,791). La variabilité pour les charges DCO, NTK et P_t est corrélée positivement

avec les MES pour les trois sites à l'exception du NTK sur le site urbain très dense. Les coefficients de corrélation statistiquement significatifs, en gras (au seuil α = 0,05), sont récapitulés dans Tableau 70.

Tableau 70. Coefficient de corrélation (r) entre les flux en MES et les différents paramètres des trois bassins versants

	Pavillonnaire	Urbain dense	Urbain très dense
I max	0,397	0,519	-0,410
I moy	**0,791**	**0,828**	-0,068
DCO	**0,772**	**1,000**	**1,000**
NTK	0,585	**0,998**	**0,998**
P	**0,848**	**0,998**	**0,998**

En gras : Les coefficients de corrélation statistiquement significatifs au seuil α = 0,05

III. Organoétains

Les organoétains n'ont pas été observés dans les retombées atmosphériques totales pour les trois campagnes de mesures. Les concentrations ont toujours été inférieures à la limite de détection. L'analyse conduite sur la phase totale peut être la cause de leur non détection comme nous l'avons précédemment démontré. Ainsi, les eaux pluviales transportent essentiellement du MBT sur le site de Sucy-en-Brie. Sa charge est de 0,0097 g/ha actif pour les campagnes du mois d'octobre alors qu'elle est plus faible pour le mois de novembre de (0,0012 g/ha actif). Le ruissellement est le seul contributeur à la pollution en MBT.

Pour un site donné, à Noisy-le-Grand par exemple, les flux en organoétains sont comparables d'un événement à un autre à l'exutoire du bassin versant (Figure 116 b). C'est le cas également pour la ZAC Paris-Rive Gauche avec une exception observée pour la campagne du 18/01/2008 où DBT et MBT sont transportés avec une charge maximale de 0,018 et 0,012 g/ha actif respectivement (Figure 116 c). Cette campagne de mesure se singularise des autres campagnes par la hauteur d'eau la plus élevée (9,6 mm pour 4,40 mm en médiane). Les flux varient du simple au double pour les organoétains sur le site pavillonnaire (Figure 116 a). Plus particulièrement pour le MBT (0,012-0,024 g/ha actif). L'une des causes expliquant ces observations serait l'échelonnement des campagnes dans le temps pour les sites de la ZAC Paris Rive Gauche et de Sucy-en-Brie.

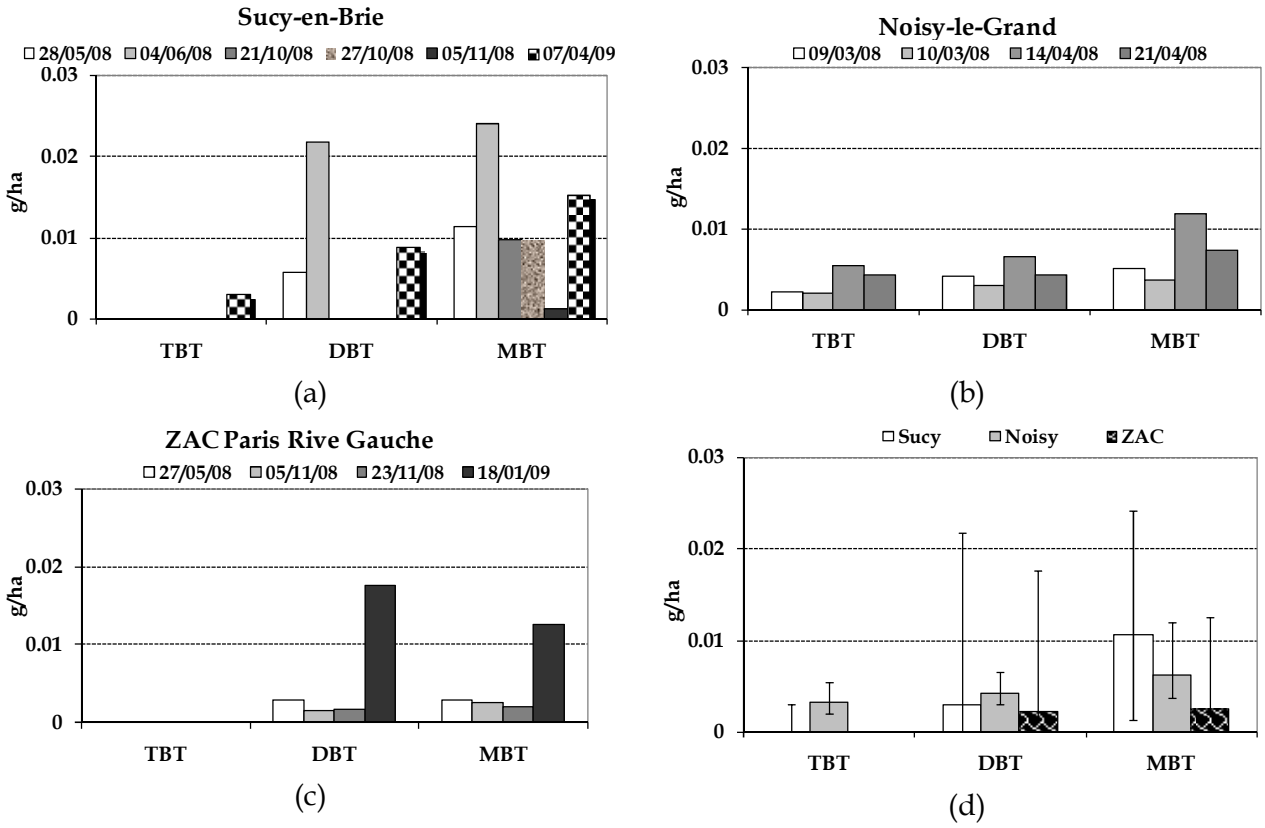


Figure 116. Flux en organoétains pour les trois types d'occupation du sol

La variabilité des flux médians pour le DBT est moins marquée entre les trois types d'occupation du sol (Figure 116 d). Les flux, en médiane, transportés à l'exutoire des bassins versants par les eaux pluviales sont : 0,003 g/ha à Sucy-en-Brie, 0,004 g/ha actif à Noisy-le-Grand et 0,002 g/ha actif à la ZAC Paris Rive Gauche. Une corrélation est statistiquement significative ($\alpha = 0,05$) $p < 0,01$ pour le site de la ZAC Paris Rive Gauche entre l'intensité maximale de la pluie et les flux de DBT ($r = 0,998$), expliquant ainsi cette variabilité. Les flux médians de MBT dans les eaux pluviales de Sucy-en-Brie sont, en revanche, deux fois plus importants (0,01 g/ha actif) que ceux de Noisy-le-Grand (0,006 g/ha actif) et quatre fois plus que ceux de la ZAC Paris Rive Gauche (0,003 g/ha actif). Les pratiques urbaines, déjà évoquées, pourraient en être responsable. Une corrélation négative statistiquement significative ($\alpha = 0,05$) existe entre la charge en MES et les flux exportés de MBT à l'exutoire du bassin versant pavillonnaire ($r = -0,999$) $p < 0,01$.

IV. HAP

Le Tableau 71 présente les concentrations des HAP dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales sur le bassin versant pavillonnaire de Sucy-en-Brie.

Tableau 71. Concentrations des HAP dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

	RT (µg/L)					EP (µg/L)				
	04/08/08	07/08/08	21/10/08	27/10/08	05/11/08	04/08/08	07/08/08	21/10/08	27/10/08	05/11/08
H (mm)	**6.25**	**35.23**	**8.8**	**23.85**	**9.08**	**6.25**	**35.23**	**8.8**	**23.85**	**9.08**
∑ 16HAP	0.18	0.18	0.12	0.037	0.20	1.26	1.41	0.91	0.89	0.68
N	0.0047	0.0110	0.004	0.002	0.01	0.005	0.04	0.06	0.08	0.37
Ace	0.0078	0.0093	0.01	<LD	0.02	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01
Acyl	0.0053	0.0166	0.01	<LD	0.01	0.0025	0.0027	0.03	0.02	0.02
F	0.0040	0.0103	<LD	<LD	<LD	0.02	0.01	0.02	0.07	0.03
P	0.0059	0.0185	<LD	<LD	0.01	0.20	0.26	0.06	0.05	0.04
A	0.0015	<LD	<LD	<LD	<LD	0.002	0.03	0.02	0.02	0.01
Fluo	0.0001	0.0192	0.05	<LD	0.08	0.02	0.06	0.11	0.08	0.06
Pyr	0.0020	0.0011	0.01	0.012	0.03	0.21	0.44	0.09	0.05	0.02
B(a)A	0.0002	0.0006	<LD	<LD	<LD	0.08	0.06	0.05	0.05	0.01
Chry	0.0013	0.0034	<LD	<LD	0.01	0.12	0.09	0.09	0.09	0.02
B(a)P	0.0333	0.0374	0.01	0.013	0.03	0.12	0.07	0.06	0.06	0.01
B(k)F	0.0303	0.0204	0.01	0.010	0.01	0.06	0.04	0.04	0.04	0.02
B(b)F	0.0044	0.0002	<LD	<LD	<LD	0.14	0.10	0.10	0.10	0.03
D(a,h)A	0.0065	0.0002	0.01	<LD	<LD	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01
BP	0.0017	0.0194	<LD	<LD	<LD	0.11	0.07	0.08	0.07	0.01
IP	0.0698	0.0137	<LD	<LD	<LD	0.12	0.08	0.07	0.06	0.01

Les concentrations en HAP totaux sont en moyenne 10 fois plus élevées dans les eaux pluviales que dans les retombées atmosphériques. Nous remarquons que les concentrations des HAP dans les RT ne varient pas beaucoup d'une campagne à l'autre (∑16HAP = 0,14 µg/L, en moyenne) à l'exception de la campagne du 27/10/2008 où une concentration totale de 0,04 µg/L, plus faible, a été notée. De même pour les EP, les concentrations sont comparables pour les 5 campagnes (∑16HAP = 1,03 µg/L, en moyenne). Certains HAP (BP, IP, B(b)F et B(k)F), analysés par *screening* sur l'échantillon brut des RT, (21-27/10/2008 et 5/11/2008), présentent des concentrations inférieures aux limites de détection. Par contre, leurs concentrations étaient supérieures aux limites de quantification lorsque les analyses sont conduites à la fois sur les phases dissoute et particulaire (campagnes du 4 et du 7 août 2008) (Tableau 71). Comme pour les organoétains, travailler sur l'échantillon brut diminue la sensibilité de l'analyse. La somme des 16 HAP dans les retombées atmosphériques (0,04 – 0,18 µg/L) est comparable à celle mesurée dans les eaux de pluie en Allemagne (0,04 – 0,6 µg/L) (Göbel *et al.* 2007), en Pologne en été (0,079 – 0,393 µg/L) mais plus faible que celle en hiver (0,17 – 0,54 µg/L) liée notamment à la contribution du chauffage urbain (Grynkiewicz *et al.* 2002).

Les distributions en HAP (Figure 117) dans les RT se distinguent par une abondance moyenne du fluoranthène (11 %), du pyrène (8 %) et du B(a)P (8%). Ces abondances en fluoranthène et pyrène ont déjà été mentionnées par différents auteurs (Pitt *et al.* 2004; Azimi *et al.* 2005b; Blanchard *et al.*

2007). Cependant nous remarquons que ce profil varie d'une pluie à une autre. Dans le cas de la campagne du 4/08/2008, l'IP était le HAP majoritaire (39 %) et le B(a)P celui de la campagne du 7/8/2008 (20 %). Pour les trois autres événements, le HAP individuel majoritaire est soit le fluoranthène, soit le pyrène. Cette différence dans les profils en HAP est moins nette dans les EP. Le HAP individuel majoritaire était soit le benzo[*b*]fluoranthène, le pyrène ou le fluoranthène avec une exception pour la pluie du 5/11/2008 pour laquelle le naphtalène est le plus abondant (55 %).

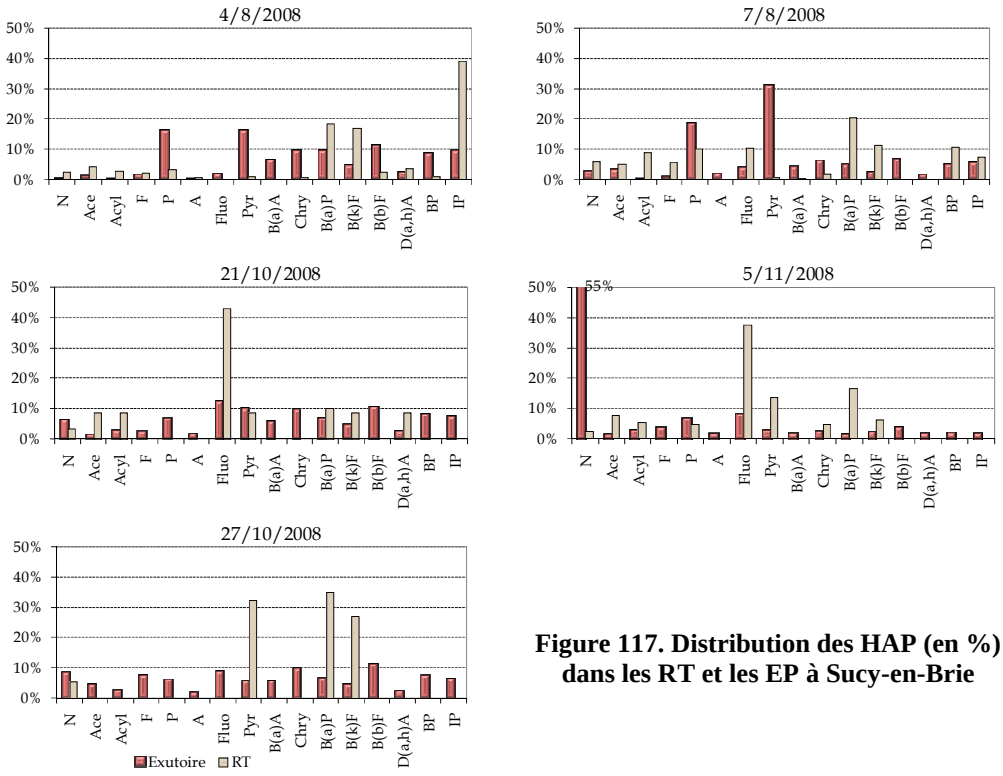


Figure 117. Distribution des HAP (en %) dans les RT et les EP à Sucy-en-Brie

Une ACP effectuée à partir des distributions dans les RT et les EP montrent que chaque type d'échantillon présente une signature distincte en HAP (Figure 118).

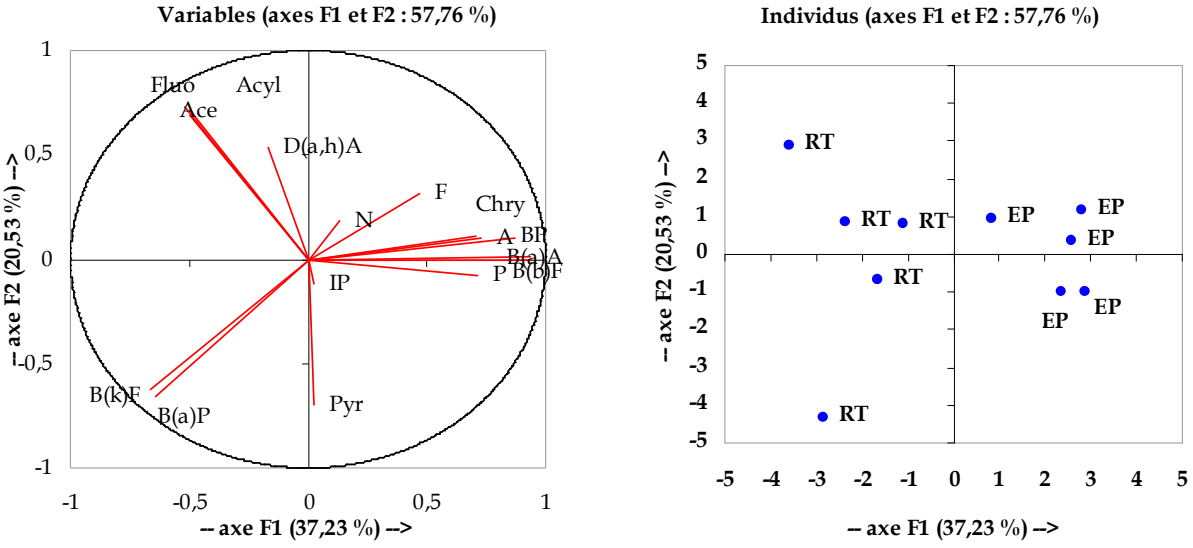


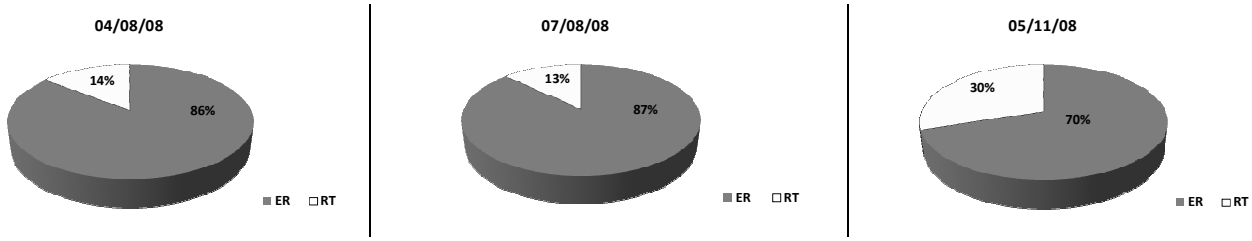
Figure 118. ACP effectuée à partir des distributions en HAP dans les RT et les EP à Sucy-en-Brie

Les flux en HAP générés par les retombées atmosphériques sont plus faibles que ceux transportés à l'exutoire du bassin versant de Sucy-en-Brie. Les flux en HAP totaux varient de 0,01 à 0,06 g/ha actif avec un flux moyen de 0,02 g/ha actif. Ceux observés dans les EP sont 8 fois plus importants. Les flux en HAP totaux varient de 0,06-0,5 g/ha actif avec un flux moyen 0,19 g/ha actif (Tableau 72).

Tableau 72. Flux des HAP dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

	RT (g/ha actif)					EP (g/ha actif)				
	04/08/08	07/08/08	21/10/08	27/10/08	05/11/08	04/08/08	07/08/08	21/10/08	27/10/08	05/11/08
H (mm)	**6.25**	**35.23**	**8.8**	**23.85**	**9.08**	**6.25**	**35.23**	**8.8**	**23.85**	**9.08**
∑ 16HAP	0.011	0.064	0.010	0.0088	0.0185	0.079	0.498	0.080	0.213	0.062
N	0.0003	0.004	0.0004	0.0005	0.0005	0.0003	0.014	0.005	0.018	0.034
Ace	0.0005	0.003	0.001		0.0015	0.001	0.017	0.001	0.010	0.001
Acyl	0.0003	0.006	0.001		0.0010	0.0002	0.001	0.002	0.006	0.002
F	0.0002	0.004				0.001	0.004	0.002	0.016	0.002
P	0.0004	0.007			0.0009	0.013	0.092	0.005	0.013	0.004
A	0.0001					0.0001	0.010	0.001	0.004	0.001
Fluo	0.00001	0.007	0.004		0.0070	0.001	0.020	0.010	0.019	0.005
Pyr	0.0001	0.0004	0.001	0.0029	0.0025	0.013	0.154	0.008	0.012	0.002
B[*a*]A	0.00001	0.0002				0.005	0.022	0.005	0.012	0.001
Chry	0.0001	0.001			0.0009	0.007	0.031	0.008	0.021	0.002
B(a)P	0.0021	0.013	0.001	0.0031	0.0031	0.007	0.025	0.005	0.014	0.001
B(k)F	0.0019	0.007	0.001	0.0024	0.0012	0.004	0.014	0.004	0.010	0.001
B(b)F	0.0003	0.00005				0.009	0.034	0.009	0.024	0.002
D(a,h)A	0.0004	0.00008	0.001			0.002	0.008	0.002	0.005	0.001
BP	0.0001	0.007				0.007	0.025	0.007	0.016	0.001
IP	0.0044	0.005				0.007	0.028	0.006	0.014	0.001

La contribution atmosphérique (Figure 119) est comparable pour trois campagnes de mesures (4/08/08, 7/08/08 et 21/10/08) alors que la plus faible est notée pour la campagne du 27/11/2008 (4 %) et la plus forte pour celle du 05/11/2008 (30 %). Les apports atmosphériques contribuent à hauteur de 15 % en moyenne à la pollution des eaux pluviales alors que les 85 % restants sont liés au ruissellement urbain.



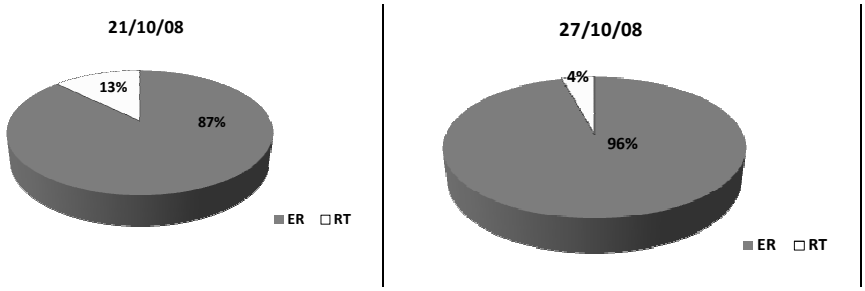


Figure 119. Contribution moyenne des RT et des ER sur le bassin versant de Sucy-en-Brie pour les HAP (en %)

En comparant les flux transportés en HAP individuels dans les eaux pluviales à l'exutoire des bassins versants ayant des caractéristiques différents, nous remarquons qu'une variabilité intrasite est observée d'un événement à un autre (Figure 120).

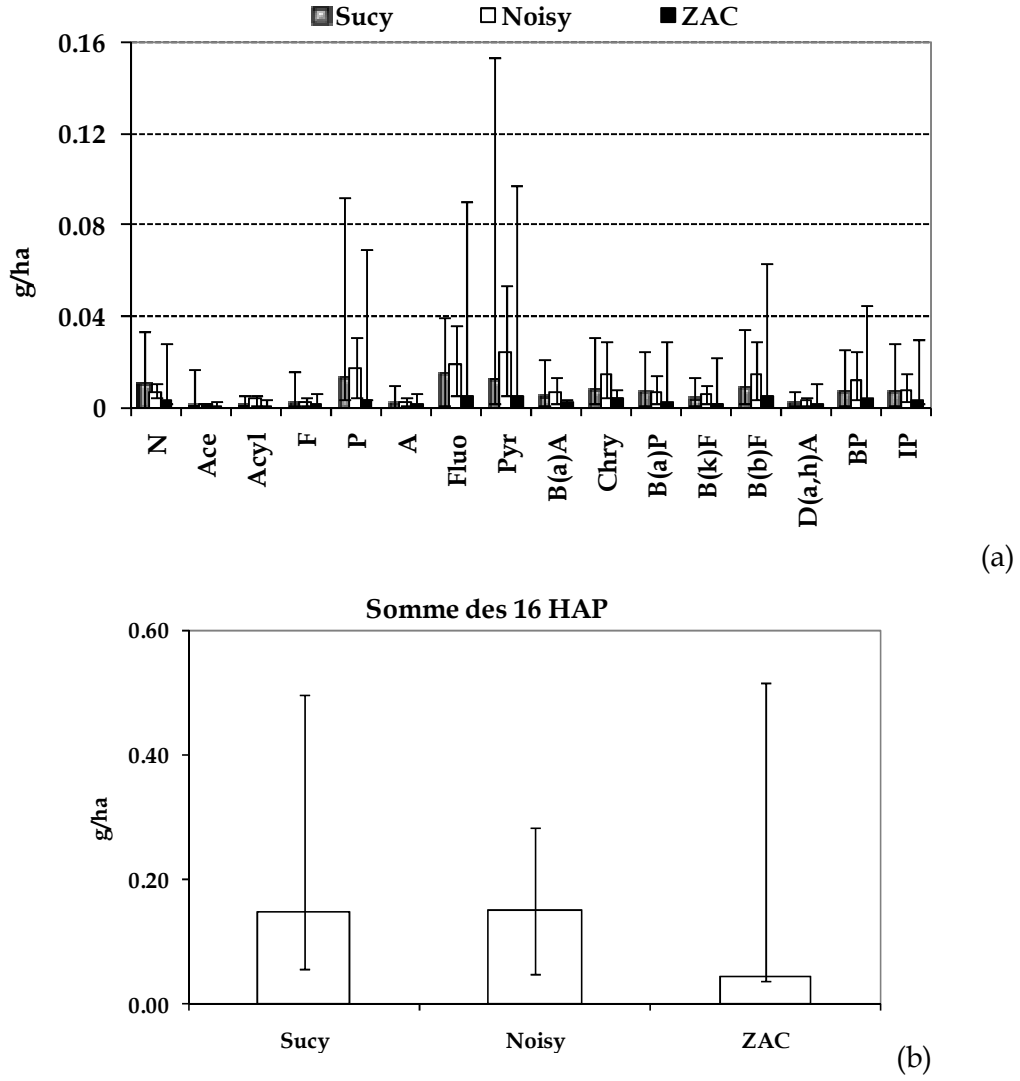


Figure 120. Flux médian, minimal et maximal (g/ha actif) en HAP par événement pluvieux pour les trois types d'occupation du sol

Les flux de la somme des 16 HAP varient de 0,05 à 0,29 g/ha actif pour Noisy-le-Grand, 0,04 à 0,52 g/ha actif pour la ZAC Paris Rive Gauche et 0,06 à 0,50 g/ha actif pour Sucy-en-Brie (Figure

120 b). Les flux étaient plus faibles dans les eaux de ruissellement du Marais (0,01 – 0,06 g/ha actif, médiane 0,024 g/ha actif) (Gasperi *et al.* 2006a).

D'autre part, les flux médians en HAP totaux générés par les sites, pavillonnaire de Sucy-en–Brie et urbain dense de Noisy-le-Grand, sont identiques à environ 0,15 g/ha actif. Ils sont trois fois plus élevés que ceux générés par la ZAC Paris Rive Gauche. Cependant, les flux en HAP totaux sont importants à la ZAC Paris Rive Gauche (0,516 g/ha actif) pour l'événement du 18/01/2009 dont la charge en MES était la plus élevée.

V. PCB

Les PCB n'ont pas été quantifiés dans les retombées atmosphériques totales lorsqu'ils ont été analysés sur la phase totale. Les deux campagnes, considérées ici, sont celles concernant l'analyse séparée des phases dissoute et particulaire (campagnes du mois d'août). Les résultats montrent que la somme des 7 PCB est de 0,010 µg/L pour la pluie du 4/08/2008 pour les RT et de 0,005 µg/L pour la pluie du 07/08/2008 (Tableau 73). Dans le même temps, à l'exutoire du bassin versant, les concentrations pour la somme des 7 PCB étaient de 0,037 et 0,019 µg/L respectivement. Elles sont comparables à celles estimées par (Rossi *et al.* 2004) (0,035 ng/L en médiane) en Suisse, plus faibles que celles mesurées dans les dépôts atmosphériques totaux à Paris (0,014-0,122 µg/L) (Teil *et al.* 2004). La présence de PCB dans le compartiment atmosphérique parisien peut être liée à une volatilisation depuis les bâtiments construits dans les années 70 (Granier 1991 cité par (Blanchard *et al.* 2007)) ou des émissions automobiles (Granier and Chevreuil 1991). En considérant les différents congénères de PCB, nous remarquons que le PCB101 présente une concentration du même ordre de grandeur dans les RT (0,001 µg/L) et les EP (0,001 µg/L et 0,0003 µg/L) et que le PCB180 est observé dans les RT pour les deux campagnes alors que sa concentration est inférieure à LD dans les EP ces mêmes événements. Ce qui confirme que les retombées atmosphériques peuvent être responsables de la contamination des EP par certains congénères de PCB comme l'ont démontré les auteurs couplant la modélisation et les données expérimentales pour comprendre la source de la pollution des EP en PCB (Rossi *et al.* 2004).

Tableau 73. Concentrations des PCB dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

	RT (µg/L)		EP (µg/L)	
	04/08/08	07/08/08	04/08/08	07/08/08
H (mm)	**6.25**	**35.23**	**6.25**	**35.23**
∑ 7 PCB	0,010	0,005	0,037	0,019
PCB28	0,005	0,003	0,009	0,006
PCB52	0,003	0,001	0,013	0,007
PCB101	0,001	0,001	0,001	0,0003
PCB118	0,0005	0,0003	0,005	0,001

	RT (µg/L)		EP (µg/L)	
	04/08/08	07/08/08	04/08/08	07/08/08
H (mm)	**6.25**	**35.23**	**6.25**	**35.23**
PCB138	0,0004	0,0001	0,004	0,002
PCB153	0,0004	0,0001	0,007	0,002
PCB180	0,0004	0,0001	< LD	< LD

La distribution en PCB dans les RT et les EP est essentiellement caractérisée par une abondance des congénères faiblement chlorés ; les PCB28 et PCB52 représentent près de 80 % de la somme des PCB dans les RT et 65 % dans les EP (Figure 121). La distribution ne varie pas beaucoup d'un événement à un autre. Cette observation a déjà été rapportée dans la littérature où de faibles variations saisonnières sont observées pour les PCB dans les RT (Blanchard *et al.* 2007).

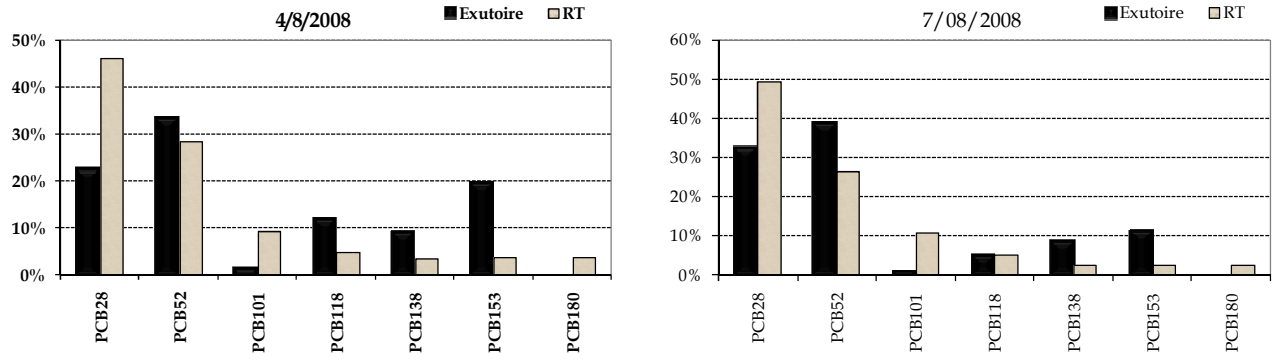


Figure 121. Distribution des PCB (en %) dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

Les apports atmosphériques et les flux transportés par les EP sont présentés dans le Tableau 74. Les flux en PCB totaux sont de 700 et 1 800 µg/ha actif pour les RT alors qu'ils sont de 3000 et 7500 µg/ha actif pour les eaux pluviales. L'apport atmosphérique contribue à hauteur de 33 % à la pollution des EP en PCB totaux pour l'événement du 4/8/2008 et de 25 % pour celui du 7/8/2009.

Tableau 74. Flux des PCB dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

	RT (g/ha actif)		EP (g/ha actif)	
	04/08/08	07/08/08	04/08/08	07/08/08
H (mm)	**6.25**	**35.23**	**6.25**	**35.23**
∑ 7 PCB	0,00070	0,00181	0,00304	0,0075
PCB28	0,0003	0,0009	0,001	0,002
PCB52	0,0002	0,0005	0,001	0,003
PCB101	0,0001	0,0002	0,00004	0,0001
PCB118	0,00003	0,0001	0,0003	0,0004
PCB138	0,00002	0,00005	0,0002	0,001
PCB153	0,00002	0,00005	0,0005	0,001
PCB180	0,00003	0,00001	-	-

Comme pour les autres polluants, une forte variabilité des flux est observée pour le site de Sucy-en-Brie (Figure 122 a) suivi de la ZAC Paris Rive Gauche (Figure 122 b) pour les différents événements pluvieux. Cette variabilité est moins nette pour le site de Noisy-le-Grand (Figure 122 b). Les flux transportés à l'exutoire de ce dernier site par les EP sont les plus faibles en PCB totaux (1 200 µg/ha actif).

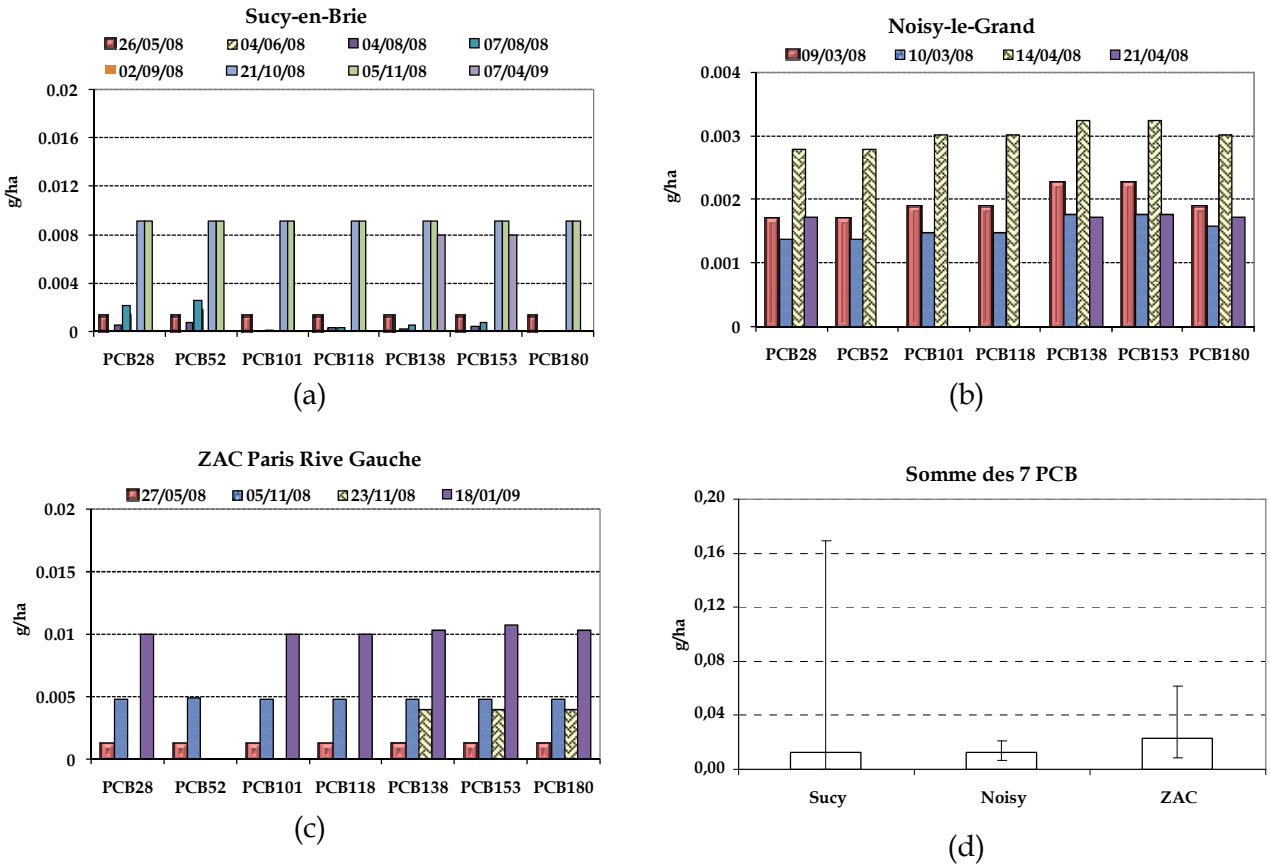


Figure 122. Flux en PCB par événement pluvieux pour les trois types d'occupation du sol

VI. Alkylphénols

Les alkylphénols ont été mesurés pour trois événements pluvieux sur la phase totale des retombées atmosphériques et sur les phases dissoute et particulaire des eaux pluviales à l'exutoire du bassin versant de Sucy-en-Brie. L'analyse de la phase totale montre de nouveau une difficulté à quantifier les alkylphénols dans les retombées atmosphériques. A l'exception de l'événement du 21/10/2008 pour lequel une concentration de 0,11 µg/L en nonylphénols a été mesurée. Cette concentration est de même ordre de grandeur que celle mesurée par (Fries and Puttmann 2004) en milieu urbain (0,030 et 0,101 µg/L). Les apports atmosphériques en nonylphénols sont estimés à 978 mg/ha actif pour cet événement pluvieux, soit une contribution atmosphérique de 9 % à la contamination globale des EP (1 100 mg/ha actif).

Les flux de polluants transportés au sein du tissu urbain en temps de pluie renferment rarement des chlorophénols. Sur les trois sites assainis en séparatifs, un flux de 0,0047 g/ha actif de pentachlorophénol est transporté en temps de pluie (4/6/2008) jusqu'à l'exutoire du bassin versant de Sucy-en-Brie. Sa charge est trois fois plus importante pour Noisy-le-Grand (0,012 g/ha actif) lors de l'événement du 9/3/2008.

Les flux en 4-NP et en octylphénols, transportés seulement à Noisy-le-Grand lors d'un seul événement, sont de 0,008 g/ha actif et 0,001 g/ha actif respectivement (Figure 123). Ces charges sont plus faibles que celles pour les nonylphénols qui sont « ubiquistes » dans les EP. On s'aperçoit également que les flux transportés en alkylphénols par les eaux pluviales des trois sites diffèrent d'une pluie à une autre et d'un site à un autre (Figure 123 a, b, c). Toutefois, quelques tendances se dégagent. Les flux les plus importants en alkylphénols correspondent aux hauteurs de pluie les plus élevées. C'est le cas des événements étudiés sur un même site, le même mois mais pour des caractéristiques de pluie différentes. Par exemple, les événements du 14/4/2008 (H = 8,6 mm, Imax = 4,80 et une durée de la pluie de 7h18) et du 21/4/2008 (H = 5,4 mm, Imax = 7,20 et une durée de la pluie de 4h02) à Noisy-le-Grand. Les flux transportés en NPs sont 0,4 g/ha actif et 0,09 g/ha actif respectivement (Figure 123 b).

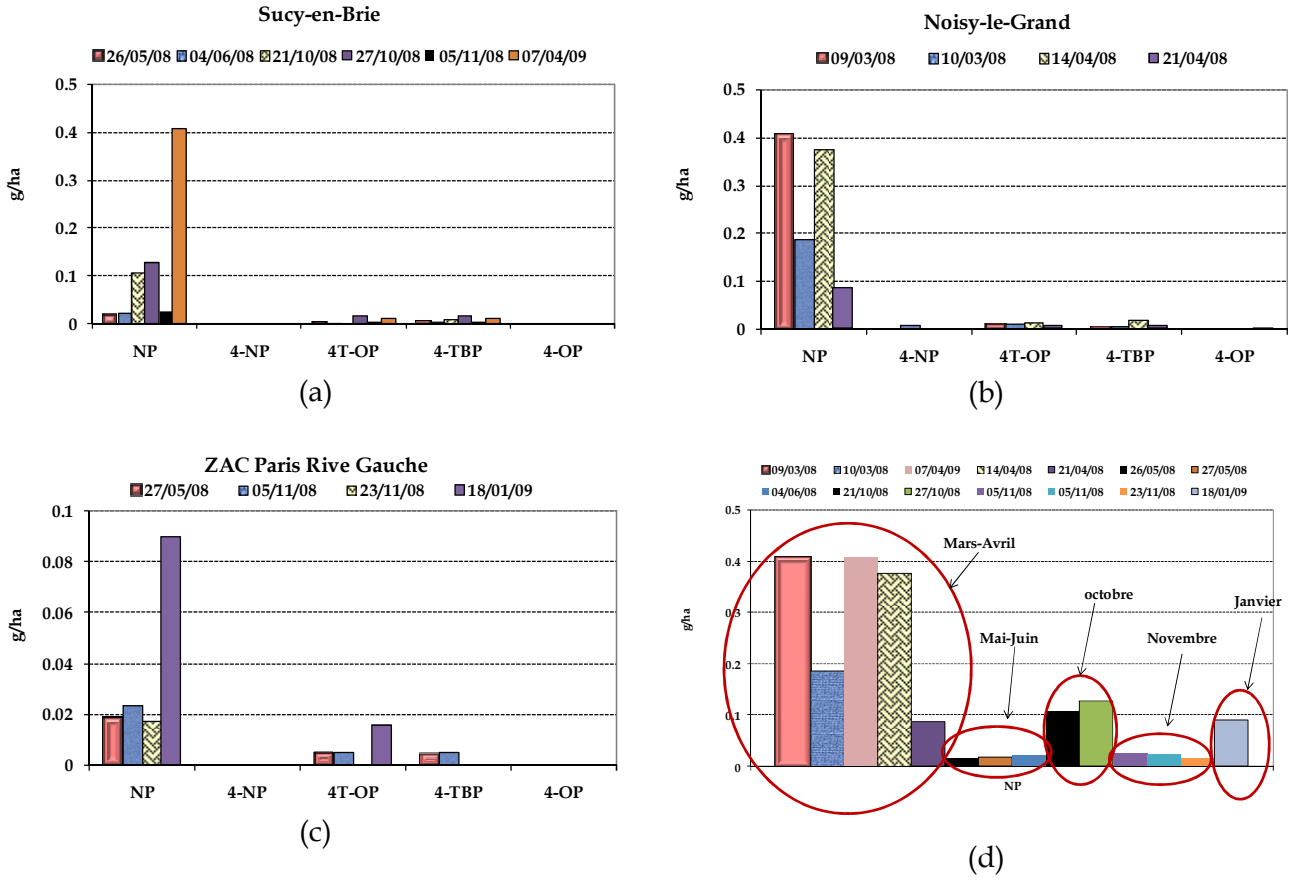


Figure 123. Flux des alkylphénols par événement pluvieux pour les trois types d'occupation du sol

Le suivi des flux en alkylphénols met en évidence des variabilités temporelles et saisonnières. On note les flux en NP les plus forts pour les mois d'avril et de mars et les plus faibles pour les mois de novembre, mai et juin. Ces observations ne sont pas concordantes avec celles d'études menées en Allemagne, où il a été observé que les NP se trouvaient à des concentrations plus élevées en novembre qu'en été (Fries and Puttmann 2004) (Figure 123).

VII. DEHP

La concentration en DEHP dans les retombées atmosphériques est de 5 µg/L, elle résulte d'une unique mesure durant la campagne du 21/10/2008. Le DEHP était toujours inférieur à la limite de détection pour les autres campagnes (Tableau 75). Cette concentration est plus élevée que celle mesurée à Paris dans les RT : 0,423 µg/L (Teil *et al.* 2006), et plus récemment en 2006 0,085-0,66 µg/L et en 2005 0,128-3,254 µg/L (Dargnat 2008). Dans les eaux pluviales, le DEHP a toujours été mesuré. Sa concentration varie de 3,43 µg/L à 16,45 µg/L.

Tableau 75. Concentrations et flux en DEHP dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

	Concentrations (µg/L)			Flux (g/ ha actif)		
	21/10/08	**27/10/08**	**05/11/08**	**21/10/08**	**27/10/08**	**05/11/08**
H (mm)	**8.8**	**23.85**	**9.08**	**8.8**	**23.85**	**9.08**
RT	5.00	<LD	<LD	0.44	-	-
EP	16.45	10.06	3.43	1.45	2.40	0.31

Pour la seule campagne de mesure (21/10/2008), la contribution atmosphérique à la pollution des eaux pluviales est de 30 % (Figure 124).

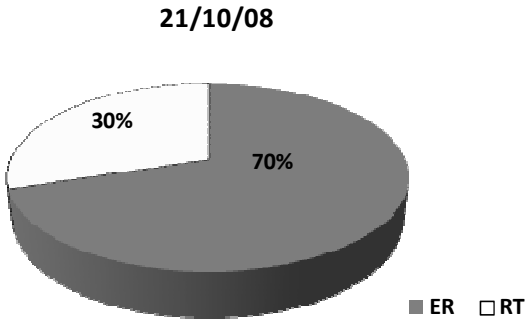


Figure 124. Contribution des retombées atmosphériques et des eaux de ruissellement à la pollution en DEHP des eaux pluviales

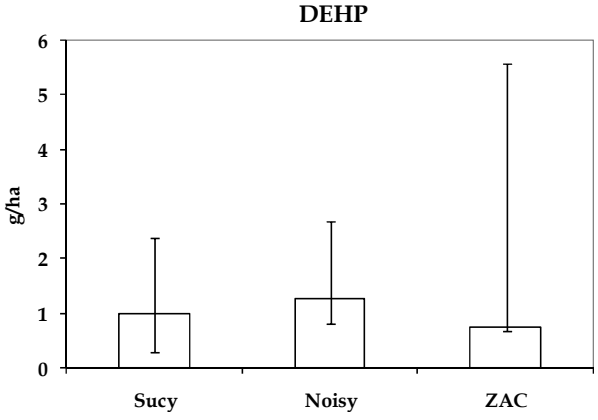


Figure 125. Flux en DEHP pour les trois types d'occupation du sol

Les flux médians transportés par temps de pluie à l'exutoire des trois bassins versants sont comparables entre eux : 0,75 g/ha actif pour la ZAC Paris Rive Gauche, 0,99 g/ha actif pour Sucy-en-Brie et 1,28 g/ha actif pour Noisy-le-Grand (Figure 125). Toutefois, une variabilité intrasite est observée d'une pluie à une autre (Figure 125) : 0,67 - 5,58 g/ha actif pour ZAC Paris Rive Gauche, 0,31 - 2,40 g/ha actif pour Sucy-en-Brie et 0,82 – 2,68 g/ha actif pour Noisy-le-Grand (Figure 125).

VIII. Pesticides

A l'occasion des trois campagnes de suivi des retombées atmosphériques, 7 pesticides ont été quantifiés au moins une fois. Il s'agit de l'endrine (< LD-0,07 µg/L), la simazine (< LD-0,02 µg/L), le diuron (< LD-0,02 µg/L), l'isoproturon (0,02-0,05 µg/L), le métaldéhyde (0,07-0,26 µg/L), le glyphosate (0,06 µg/L) et l'AMPA (<LD-0,52 µg/L) (Tableau 76). Ces concentrations restent dans l'ensemble plus faibles que celles mesurées dans les eaux pluviales à l'exutoire du bassin versant pour les mêmes événements (Tableau 76).

Tableau 76. Concentrations des pesticides dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

	RT (µg/L)			EP (µg/L)		
	21/10/08	**27/10/08**	**05/11/08**	**21/10/08**	**27/10/08**	**05/11/08**
H (mm)	**8.8**	**23.85**	**9.08**	**8.8**	**23.85**	**9.08**
Endrine	0.07	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Simazine	0.02	<LD	<LD	0.15	0.04	0.03
Diuron	0.02	<LD	<LD	0.71	0.37	0.33
Isoproturon	0.02	0.02	0.05	0.08	0.06	0.05
Métaldéhyde	0.07	0.16	0.26	0.58	0.29	0.36
Glyphosate	0.06	<LD	<LD	6.96	3.12	1.11
AMPA	0.25	<LD	0.52	3.26	1.72	0.96

D'autre part les flux sont présentés dans le Tableau 77. Nous remarquons que les flux à l'exutoire sont plus élevés que ceux dans les retombées parfois jusqu'à plus de 100 fois. Par exemple, le glyphosate présente un flux de 0,005 g/ha actif dans les RT alors qu'il est de 0,61 g/ha actif à l'exutoire pour la pluie du 21/10/2008, soit 120 fois plus.

Tableau 77. Flux des pesticides dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie

	RT (g/ha actif)			EP (g/ha actif)		
	21/10/08	**27/10/08**	**05/11/08**	**21/10/08**	**27/10/08**	**05/11/08**
H (mm)	**8.8**	**23.85**	**9.08**	**8.8**	**23.85**	**9.08**
Endrine	0.006	-	-	-	-	-
Simazine	0.002	-	-	0.01	0.010	0.003
Diuron	0.002	-	-	0.06	0.09	0.03
Isoproturon	0.002	0.005	0.005	0.007	0.014	0.005
Métaldéhyde	0.006	0.038	0.024	0.05	0.07	0.03
Glyphosate	0.005	-	-	0.61	0.74	0.10
AMPA	0.022	-	0.047	0.29	0.41	0.09

La contribution moyenne des apports atmosphériques à la pollution en pesticides est illustrée Figure 126.

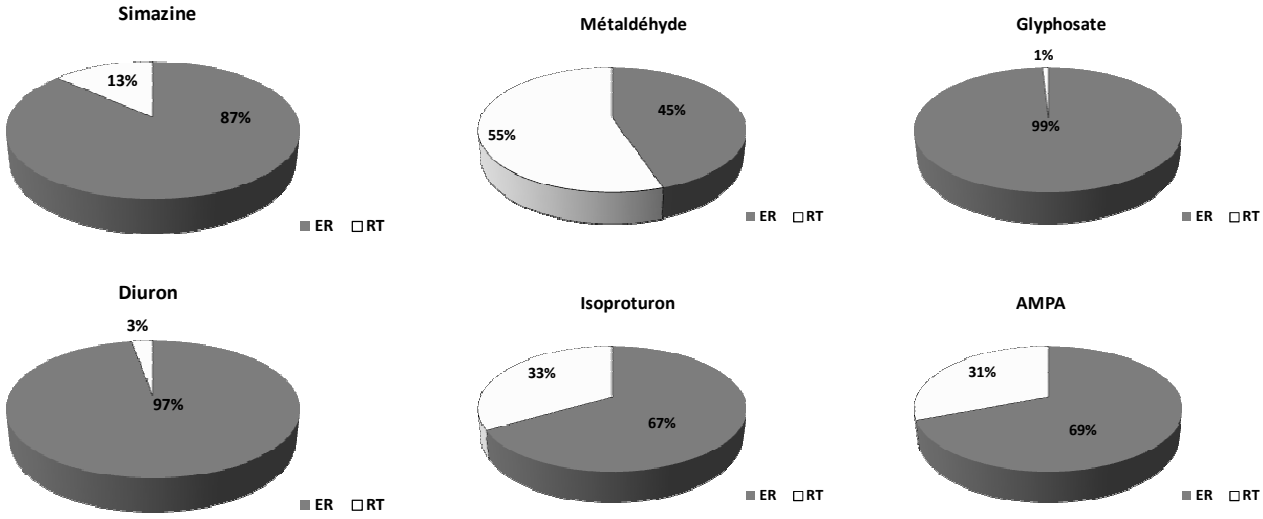


Figure 126. Contribution des retombées atmosphériques et des eaux de ruissellement à la pollution en pesticides des eaux pluviales

On note une contribution atmosphérique de 1 % pour le glyphosate (n=1), 3 % pour le diuron (n=1), 13 % pour la simazine (n=1), 31 % pour l'AMPA (n=1), 33 % et 55 % respectivement en moyenne pour l'isoproturon et le métaldéhyde (n=3). Pour ces deux dernières molécules, la contribution atmosphérique est la plus importante de toutes celles observées toute famille confondue. Toutefois, les eaux de ruissellement contribuent le plus à la pollution des eaux pluviales (45 -99 %) selon le composé (Figure 126). Ces résultats doivent être considérés avec prudence, en raison du caractère saisonnier de l'application des pesticides, les flux en pesticides varient d'une pluie à une autre pour un même site et d'un site à un autre. Par exemple, le flux de diuron (0,006 – 0.136 g/ha actif pour le diuron) est beaucoup plus élevé à Sucy-en-Brie en comparaison des sites urbains denses (Noisy : 0,017 -0,055 g/ha actif et ZAC Paris Rive Gauche : 0,003 -0,018 g/ha actif).

Tableau 78. Flux (g/ha actif) des pesticides dans les eaux pluviales de trois sites assainis en séparatifs

	Site Pavillonnaire			Urbain dense			Urbain très dense		
	min	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**	**min**	**méd.**	**max**
Aldrine			0.003*						
Endrine									0.039*
Dieldrine	-	0.015	0.026						0.010*
Chlorfenvinphos			0.005*						
DEA				-	0.0010	0.0011			0.001*
Déséthylsimazine			0.002*						
Simazine	-	0.006	0.013						
Diuron	0.006	0.030	0.136	0.017	0.023	0.055	0.003	0.010	0.018

	Site Pavillonnaire			Urbain dense			Urbain très dense		
	min	méd.	max	min	méd.	max	min	méd.	max
Isoproturon	-	0.009	0.014	0.002	0.002	0.003	-	0.001	0.003
Métaldéhyde	-	0.009	0.069			0.002*	-	0.002	0.014
Aminotriazole	-	0.010	0.060	0.005	0.019	0.039	-	0.004	0.312
Glyphosate	0.021	0.482	18	0.045	0.048	0.084	0.014	0.016	0.041
AMPA	0.029	0.169	0.729	0.021	0.031	0.045	0.008	0.016	0.021

** : la substance est quantifiée que sur un seul échantillon.*
- : le flux n'a pas pu être calculé puisque la concentration est <LD.

IX. Métaux

Les métaux n'ont été mesurés que dans les eaux pluviales. Aucune mesure n'a été réalisée sur les retombées atmosphériques car le flacon en verre utilisé risque de relarguer de métaux et contaminer l'échantillon. Aussi, nous discuterons seulement les flux en métaux évalués à l'exutoire de chacun des trois bassins versants. La Figure 127 fournit les ordres de grandeur des flux.

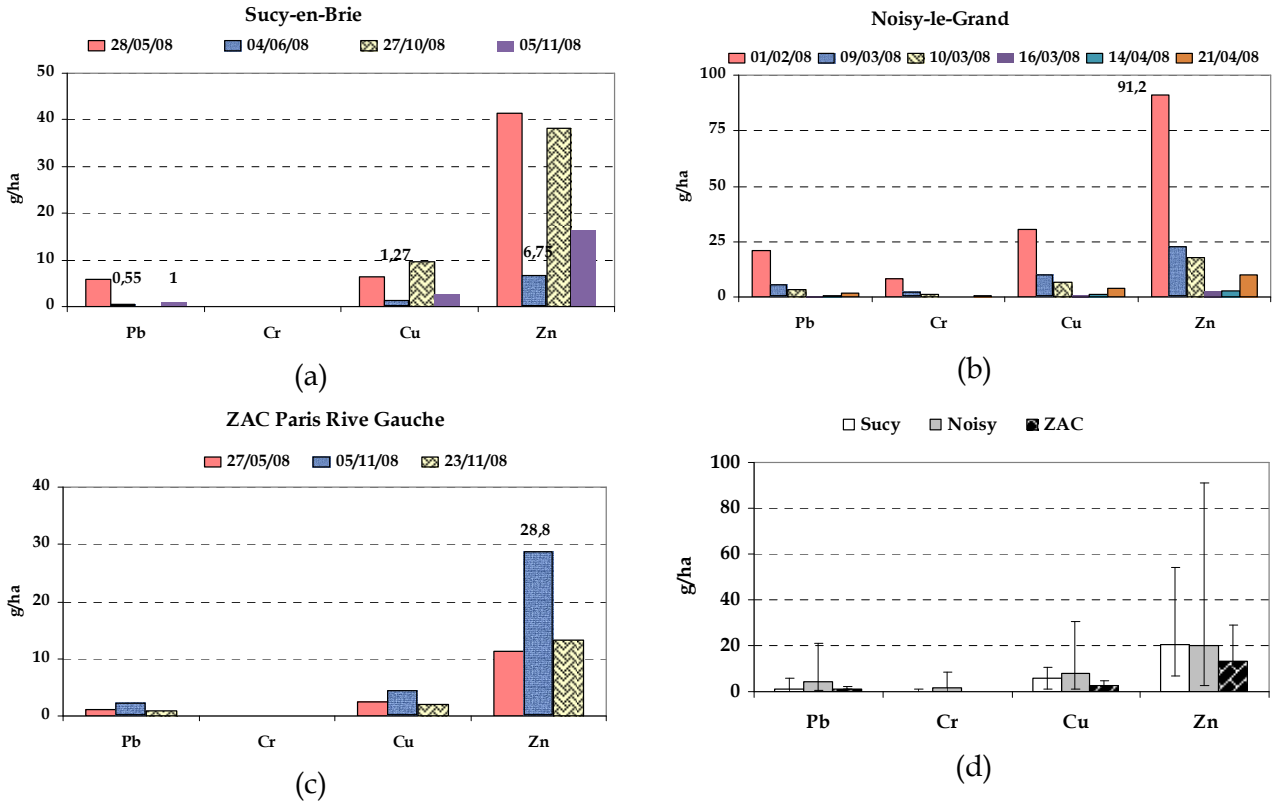


Figure 127. Flux des métaux pour les trois types d'occupation du sol

Les résultats mettent en exergue une très forte variabilité des flux médians intersites. Cette variabilité est maximale dans le cas des eaux pluviales à Noisy-le-Grand, pour lesquelles le rapport entre la valeur minimale et la valeur maximale est d'un facteur 40 (cas du Pb et du Zn). Contrairement à ce qui avait été observé précédemment pour les autres polluants, les flux métalliques les plus élevés sont mesurés dans les eaux pluviales de Noisy-le-Grand. Les flux

médians en plomb (6,19 g/ha actif) sont 3 fois supérieurs à la médiane des flux dans les eaux pluviales de Sucy-en-Brie (3,37 g/ha actif) et 5 fois supérieurs de celle de la ZAC Paris Rive Gauche (1,06 g/ha actif). Les flux médians en Zn sont identiques à Noisy-le-Grand et à Sucy-en-Brie (20 g/ha actif) alors qu'ils sont de 11,2 g/ha actif à la ZAC Paris Rive Gauche. Nous avons remarqué une corrélation ($r = 1$) statistiquement significative ($\alpha = 0,05$) pour les flux de Zn transportés dans les EP à la ZAC et les charges en MES expliquant la variabilité au sein de ce site. Pour le cuivre, les flux sont plus faibles sur les trois sites, en médiane : 7,9 g/ha actif à Noisy-le-Grand, 5,8 g/ha actif à Sucy-en-Brie et 2,4 g/ha actif à la ZAC Paris Rive Gauche.

Les flux de Cr n'ont pu être estimés que pour Noisy-le-Grand (1,6 g/ha actif, en médiane) et Sucy-en-Brie (0,19 g/ha actif). Les flux de cadmium et de nickel à Sucy-en-Brie présentent des flux médians de 0,067 g/ha actif (0,058-0,307 g/ha actif) et 0,26 g/ha actif (0,19-094 g/ha actif) respectivement. Les flux médians de nos trois sites sont, pour le Cd, comparables à ceux mesurés dans les eaux de ruissellement du Marais (0,06 g/ha actif), plus élevés pour le cuivre (1,8 g/ha actif) mais plus faibles pour le Pb (13,6 g/ha actif) et le Zn (102 g/ha actif) (Gasperi *et al.* 2006a). Le niveau de Zn observé sur le Marais provenait du relargage des matériaux constitutifs des toitures en Zn à Paris (Gromaire-Mertz 1998), or sur nos sites ils sont peu présents voire absents de la banlieue.

X. Conclusion

Afin d'étudier les sources des polluants organiques dans les eaux pluviales urbaines à l'exutoire des bassins versants, nous avons étudié les apports atmosphériques et plus particulièrement les retombées atmosphériques totales, qui correspondent au mélange des retombées sèches, accumulées pendant la période de temps sec précédant l'événement, et des retombées humides correspondantes à l'événement considéré. Cette étude a été effectuée sur le bassin versant pavillonnaire de Sucy-en-Brie (215 ha).

Les flux mesurés à la fois dans les retombées atmosphériques (RT) et les eaux pluviales à l'exutoire ont montré qu'en général les eaux de ruissellement contribuent le plus à la pollution des eaux pluviales urbaines. Le Tableau 79 récapitule le pourcentage de contribution moyen des retombées atmosphériques et des eaux de ruissellement à la pollution des eaux pluviales.

Tableau 79. Synoptique de la contribution moyenne des retombées atmosphériques totaux (RT) et des eaux de ruissellement (ER) à la pollution des eaux pluviales

Paramètres globaux							
MES		**DCO total**		**DCO dissous**		**NTK**	
RT	**ER**	**RT**	**ER**	**RT**	**ER**	**RT**	**ER**
9%	91%	12%	88%	23%	77%	7%	93%
Phosphore total		**COD**		**COP**			
RT	**ER**	**RT**	**ER**	**RT**	**ER**		
5%	95%	19%	81%	4%	96%		
Substances chimiques organiques							
Σ 16 HAP		**Σ 7 PCB**		**NP**		**DEHP**	
RT	**ER**	**RT**	**ER**	**RT**	**ER**	**RT**	**ER**
15%	85%	29%	71%	9%	91%	30%	70%
Simazine		**Métaldéhyde**		**Glyphosate**		**AMPA**	
RT	**ER**	**RT**	**ER**	**RT**	**ER**	**RT**	**ER**
13%	87%	55%	45%	1%	99%	31%	69%
Isoproturon		**Diuron**					
RT	**ER**	**RT**	**ER**				
33%	67%	3%	97%				

Le deuxième point abordé dans ce chapitre était l'étude de la variabilité des flux transportés à l'échelle des trois bassins versants urbains. La variabilité La variabilité interévénementielle pour chaque site est significative. Elle varie d'un élément à un autre. Cependant nous avons remarqué que les flux médians mesurés dans les eaux pluviales pour les différentes familles restent du même ordre de grandeur indépendamment du site. Les flux présentés ici correspondent aux substances qui ont été quantifiées dans ce travail. Toutefois, le site Parisien de la ZAC Paris Rive Gauche génère, presque systématiquement, les flux les plus faibles par comparaison avec les deux autres sites. Ceci pourrait être une conséquence, comme évoqué précédemment, des pratiques de nettoyage des chaussées par aspiration, mais également aux caractéristiques du réseau (un réseau destiné à jouer le rôle d'un décanteur). Les flux annuels n'ont pu être estimés en raison du faible nombre d'événements pluvieux étudiés. Mais les flux à l'échelle de l'événement permettent de dégager des tendances pour 9 groupes de polluants.

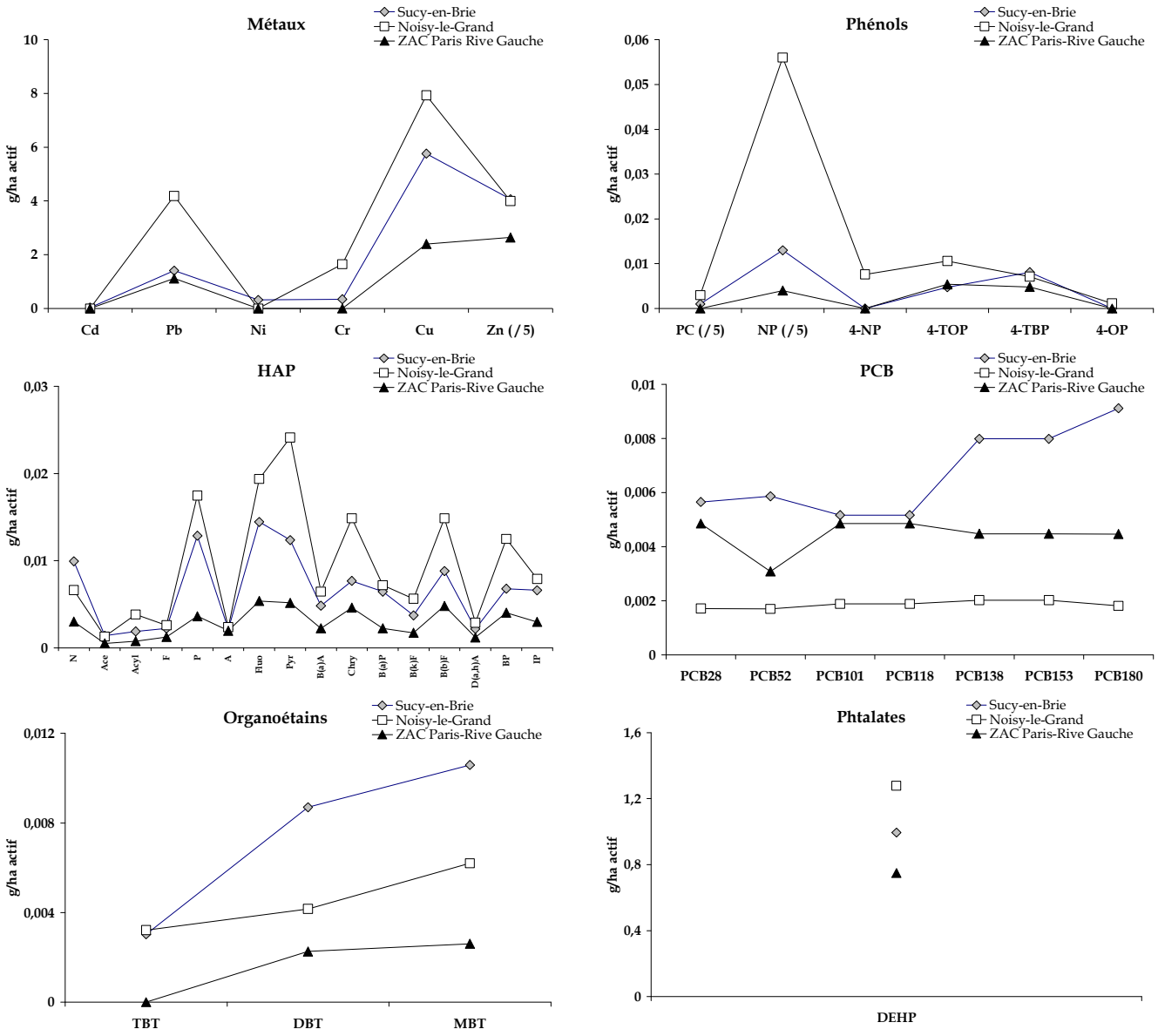


Figure 128. Synoptique des flux (g/ha actif) médians à l'échelle de l'événement pluvieux pour les trois bassins versants

La variabilité intersite est non significative statistiquement (α= 0,05) (Figure 128). Les flux transportés par famille de polluants sont par ordre croissant : les métaux, le DEHP, les phénols, les HAP, les organoétains et les PCB. Une différence entre les sites est relative aux pesticides dont la présence ponctuelle pour certains dépend du mois de leur application et de leur utilisation sur le site. Les pesticides sont plus présents sur le site pavillonnaire que sur les sites urbains denses. Néanmoins, les variabilités intersites des flux restent non significatives statistiquement (α = 0,05). Ce qui confirme d'une part que le milieu urbain produit des polluants comparables quel que soit le type d'occupation du sol considéré (tant qu'il s'agit d'un milieu urbain non industrialisé). Cette observation a déjà été rapportée lors d'études de l'USEPA pour les paramètres globaux et les métaux (Burton and Pitt 2002a). C'est le cas également des polluants organiques mesurées dans cette étude. En perspective, il serait intéressant de comparer des types d'occupation du sol plus

contrastées c'est-à-dire de considérer un site en milieu rural, un en milieu industriel et un en milieu urbain.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

« Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin»

Erwin Chargaff

Conclusion générale & Perspectives

L'eau est un élément essentiel à la vie de l'Homme. Son importance, sa protection et sa sauvegarde a justifié les directives européennes qui ont donné lieu à la mise en place progressive de dispositifs législatifs et règlementaires. Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à la contamination des eaux urbaines par les polluants prioritaires. Le but de ce travail était : de développer une méthodologie d'analyse des polluants qui permette d'évaluer la pollution, à la fois, sous les formes particulaire et dissoute. Une information scientifique nécessaire aux gestionnaires pour orienter les stratégies de gestions et de traitement des eaux urbaines (eaux usées et eaux pluviales), d'une part, et pour les écotoxicologues pour comprendre le devenir des contaminants rejetés dans le milieu récepteur, d'autre part. Cette méthodologie a été appliquée pour caractériser les matrices urbaines (eaux usées de temps sec, dépôts du réseau unitaire et les retombées atmosphériques) et plus particulièrement les eaux pluviales issues de sites présentant des occupations du sol différentes. Cette méthode dite par screening a été comparée à la méthode standard appliquée en routine par les laboratoires accrédités pour analyser les polluants prioritaires.

La première phase de cette thèse a consisté en une étude bibliographique nécessaire au démarrage de toute recherche. Grâce à cette étude nous avons pu collecter des informations importantes sur la règlementation relative à l'eau dans le monde et ses principales exigences sur la réduction et l'élimination des polluants chimiques des rejets dans le milieu aquatique pour aboutir à un bon état écologique. En Europe, ceci s'est concrétisé en 2000 par la directive cadre sur l'eau dont émana une première liste de 33 « polluants prioritaires ». Elle a été transposée en droit français en 2006 par la troisième loi de l'eau dite « loi sur l'eau et les milieux aquatiques » (LEMA, loi n°2006-1772) puis par une circulaire 2007/23 du 7 mai 2007 fixant les normes de qualité environnementale provisoires (NQEp). Les rejets urbains ne sont pas directement visés par ces textes règlementaires. Quelques projets scientifiques les ont intégrés dans leur programme de recherche. Leurs données fournissent des informations sur la pollution des rejets de STEP, des eaux usées unitaires et parfois des eaux de ruissellement, alors que celles des eaux pluviales sont encore lacunaires. Les laboratoires accrédités sont les seuls autorisés à conduire des suivis du milieu dans un cadre règlementaire. Ils préconisent une analyse de l'échantillon brut selon les normes en vigueur (Coquery *et al.* 2005). Mais certaines interrogations, basées sur des aspects théoriques, sont

évoquées par la littérature sur la qualité des résultats obtenus suite à l'analyse des polluants prioritaires hydrophobes par les méthodes standards de routine, conduites sur la fraction totale (c'est-à-dire sur l'échantillon brut). Les concentrations des polluants associés aux particules risquent d'être sous-estimées.

La deuxième étape de ce travail propose des éléments de réponses à ces interrogations. Nous nous sommes intéressés aux eaux pluviales provenant de réseaux séparatifs. Il s'agit d'un type d'eau dont la qualité est rarement documentée dans la littérature tant pour les polluants classiques (paramètres globaux, HAP, métaux) que pour les polluants prioritaires bien qu'elle puisse aboutir parfois sans aucun traitement dans le milieu récepteur. Nous avons tout d'abord élargi la liste des polluants prioritaires de la DCE pour inclure des polluants plus spécifiques des eaux pluviales. Un total de 88 substances a ainsi fait l'objet d'un suivi systématique dans nos échantillons. Nous avons ensuite développé une méthodologie dite « screening » pour mesurer leur concentration à la fois sur les phases dissoute et particulaire. Plusieurs précautions ont été considérées pour éviter les contaminations des pré-échantillonnage et échantillonnage, conduits par nos soins, à l'analyse réalisée par un laboratoire accrédités COFRAC, sélectionné suite à l'établissement d'un cahier des charges strict. Nous avons validé cette méthodologie par une comparaison novatrice, pour un laboratoire accrédité, sur un même échantillon entre les concentrations obtenues lors des analyses faites selon les méthodes classiques normalisées ou « standard » (analyse de la phase totale sur l'échantillon brut) avec celles découlant de l'analyse des phases particulaire et dissoute prises séparément. Elle a montré des sous-estimations importantes, par la méthode « standard », des niveaux de contamination des composés hydrophobes lorsqu'ils sont principalement particulaires (PCB, HAP, organoétains, certains pesticides, etc.). Les résultats ainsi obtenus pourraient être utilisés en lieu et place des valeurs théoriques habituellement prônées pour estimer la répartition entre les phases dissoute et particulaire.

La troisième étape concerne la caractérisation de la pollution des eaux pluviales récupérées à l'exutoire de trois bassins versants ayant un gradient croissant d'urbanisation allant du pavillonnaire de la banlieue parisienne à l'urbain très dense. Nous avons comparé cette pollution à celle des eaux usées de temps sec à l'exutoire des réseaux d'assainissement séparatif et unitaire, des dépôts du réseau unitaire et des retombées atmosphériques. Plus de la moitié des substances recherchées a été quantifiée au moins une fois sur un échantillon. Parmi les 88 substances recherchées, 66 ont été quantifiées au moins une fois dans un échantillon (EP, EUTS du réseau unitaire ou du réseau séparatif, dépôts de réseau, retombées atmosphériques) dont 26 % (17/66) sont des substances prioritaires, 15 % (10/66) des substances dangereuses prioritaires et 59 % (39/66) des substances considérées comme plus spécifiques de la pollution urbaine. Parmi ces 66 substances, 48 substances sont dans la phase particulaire, 42 dans la phase dissoute et 8 COV dans l'échantillon brut. Le type d'occupation des sols ne semble pas jouer un rôle primordial sur la

nature des contaminants observés. Ce sont des métaux, des HAP, des PCB, des organoétains, des alkylphénols, des chlorophénols, des phtalates, des pesticides et dans un degré moindre des COV. Ces polluants sont essentiellement véhiculés sous forme particulaire par les eaux pluviales exceptés des alkylphénols, des pesticides et le DEHP dont leur répartition est comparable entre les phases dissoute et particulaire. *A contrario*, ils se trouvent tous répartis entre les deux phases dans les eaux usées à l'exception des PCB (100 % particulaire). Cette différence est caractérisée par des teneurs (mg/kg.ms) plus élevées dans les eaux pluviales (EP) que dans les eaux usées (EU). La comparaison des niveaux de concentration a permis de caractériser chaque type de matrice et d'identifier les sources de leur contamination en s'appuyant sur des données bibliographiques. Bien que les EU et les EP génèrent les mêmes familles de polluants, les concentrations de ces derniers diffèrent d'une matrice à une autre. Les concentrations (en µg/L) trouvées pour les métaux, les HAP, les PCB, certains organoétains, les pesticides et les COV sont plus élevées dans les EP. Les EUTS sont plus contaminées en alkylphénols, DEHP et chloroforme. Une relative homogénéité est observée pour les ordres de grandeur des concentrations et des flux transportés par les eaux pluviales d'un bassin versant pluvial à un autre. Il semblerait donc que l'occupation des sols ne joue pas un rôle prépondérant sur les niveaux mesurés. Enfin, les flux de polluants dans les retombées atmosphériques totales ont été estimés sur le site pavillonnaire de Sucy-en-Brie. Il apparaît que leur contribution à la pollution mesurée à l'exutoire du bassin versant est très faible. A l'aide d'une approche simplifiée d'évaluation du risque, la qualité des eaux pluviales a été établie. Si elles sont rejetées directement dans le milieu naturel, une dilution supérieure à 10 et à 1 000 par le milieu récepteur est nécessaire pour répondre aux normes de qualité environnementale de certains polluants. Ce qui implique que les rejets directs des eaux pluviales sans traitement peuvent contribués significativement à la pollution des sédiments des rivières.

Cette thèse a fourni des informations pour 88 polluants de 13 familles de substances chimiques sur différentes matrices urbaines. Certaines familles, rarement étudiées, comme les phtalates, les alkylphénols, les organoétains semblent ubiquistes en milieu urbain. Leurs sources sont difficilement évaluées avec certitude. Des études plus spécifiques portant sur un nombre important d'échantillons, sur un seul site, permettraient de répondre à cette question et d'évaluer des flux annuels.

Nos résultats ont permis de pointer la problématique relative à la pollution particulaire des eaux pluviales. Il serait ainsi nécessaire d'évaluer la capacité d'élimination de ces substances (prioritaires et autre) par les différentes filières de traitement, les informations disponibles jusqu'à aujourd'hui sur les rendements d'élimination en stations d'épurations conventionnelles et station de dépollution des eaux pluviales sont souvent limitées. Ces point commencent à être considérés, comme par exemple dans le cadre de OPUR, où notre méthodologie du screening est déjà (et pourrait être) appliquée pour évaluer l'efficacité :

- Du traitement des eaux pluviales par les stations de dépollution des eaux pluviales (SDEP) ;
- De la gestion amont des eaux pluviales par les techniques alternatives ;
- Du traitement des eaux usées dans les stations d'épurations.

Ainsi, il semble évident que désormais l'évaluation de la contamination de la pollution des effluents unitaires de temps de pluie ainsi que celle des eaux du milieu récepteur devrait être réalisée en utilisant une méthodologie proche de celle de notre « screening » même (surtout) dans un cadre règlementaire malgré les efforts analytiques, nécessaires, que cela nécessiteraient comme nous l'avons montré. La mesure du carbone organique (oublié ?!) devrait être ajoutée à la liste des polluants. Sa mesure permettrait de calculer les coefficients de partage des polluants, qui complèterait les paramètres utiles à l'établissement de modèle d'écotoxicologie.

Les polluants prioritaires observés sont *quasi* systématiquement les mêmes sur les trois sites quel que soit l'usage du territoire. Cependant, les pesticides sont plus présents, qualitativement et quantitativement, sur le site pavillonnaire et les COV caractérisent les sites urbains denses. Les autres familles sont ubiquistes indépendamment de l'occupation du sol. Une comparaison pourrait être envisagée entre des sites présentant des caractéristiques plus marquées, c'est-à-dire urbains, ruraux, agricoles et industriels, pour caractériser les flux transportés en polluants prioritaires par les eaux pluviales.

Nos résultats confirment les appréhensions relatives à la mesure des polluants organiques visés par la réglementation. Plus particulièrement, lorsqu'il s'agit d'évaluer la qualité d'une rivière ou l'impact de rejets urbains de temps de pluie. Il semble donc nécessaire :

- D'améliorer les méthodes normalisées au sein des laboratoires accrédités pour leur application à des mesures dans le cadre de la DCE ;
- D'utiliser préférentiellement une méthode du type « screening » pour analyser à la fois les phases dissoute et particulaire au lieu de l'échantillon brut surtout pour les substances hydrophobes. Toutefois cela nécessite le développement de nouvelles méthodes d'analyse sur phase particulaire. Des efforts doivent être consentis dans ce sens ;
- De diminuer significativement les limites de détection pour nombre de familles pour aboutir à des limites compatibles avec les exigences des NQE.

Quid du suivi de nouvelles substances ? Après la publication de la directive 2008/105/CE, les substances soumises à révision pour leur classement en tant que substances prioritaire peuvent être des substances émanant de la liste II de 1976 comme les PCB ou bien de nouvelles substances comme le glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA. L'utilisation excessive du glyphosate ces dernières années et la dangerosité de son produit de dégradation lui confère le statut de

substance soumise à examen en vue de sa priorisation d'ici 2011. Et les substances émergentes ? Produits pharmaceutiques et cosmétiques, pour ne parler que d'eux, pour lesquels un grand nombre d'interrogations subsiste, constituent des pistes d'investigation pour des recherches futures, qui devraient permettre d'apporter des informations très utiles aux pouvoirs publics afin de développer un arsenal règlementaire afin de préserver les écosystèmes…

REFERENCES BIBILOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Ahyerre M., Chebbo G. and Saad M. (2000). "Sources and erosion of organic solids in a combined sewer". Urban Water **2**(4): 305-315.

Amouroux D., Tessier E. and Donard O. F. X. (2000). "Volatilization of Organotin Compounds from Estuarine and Coastal Environments". Environmental Science & Technology **34**(6): 988-995.

Andersson M., Ottesen R. T. and Volden T. (2004). "Building materials as a source of PCB pollution in Bergen, Norway". Science of The Total Environment **325**(1-3): 139-144.

Arambourou H. (2008). "Caractérisation du fonctionnement d'un ouvrage de stockage décantation des eaux pluviales urbaines : cas de la galerie de stockage décantation Tolbiac- Masséna". Paris, Cereve-ENPC. Rapport de Master SAGE-SGE: 70 p.

Ausubel J. H., Victor D. G. and Wernick I. K. (1995). "The environment since 1970". Consequences: The Nature and Implications of Environmental Change **1**(3): 2-15.

Azimi S., Rocher V., Garnaud S., Varrault G. and Thevenot D. R. (2005a). "Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France)". Chemosphere **61**(5): 645-651.

Azimi S., Rocher V., Muller M., Moilleron R. and Thevenot D. R. (2005b). "Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France)". Science of The Total Environment **337**(1-3): 223-239.

Baartmans R., Tongren W. V., Vlies v. d. J., Ullrich S., Mattila T., Cousins A. P., Belhaj M., Munthe J., Pacyna J. M. and Sundseth K. (2008). DSS Handbook SOCOPSE. 296 p.

Baun A., Eriksson E., Ledin A. and Mikkelsen P. S. (2006). "A methodology for ranking and hazard identification of xenobiotic organic compounds in urban stormwater". Science of The Total Environment **370**(1): 29-38.

Becouze C., Dembélé A., Bertrand-Krajewski J.-L., Coquery M. and Cren C. (2008). "Évaluation des flux de polluants prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie". Actes des JDHU 2008-3ème journées doctorales en hydrologie urbaine, Nancy-France:103-110.

Bertand-Krajewski J. L., Laplace D., Joannis C. and Chebbo G. (2000). "Mesures en hydrologie urbaine et assinissement".793p.

Björklund K., Cousins A. P., Strömvall A.-M. and Malmqvist P.-A. (2009). "Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors". Science of The Total Environment In Press, Corrected Proof.

Blanchard M., Teil M.-J., Guigon E., Larcher-Tiphagne K., Ollivon D., Garban B. and Chevreuil M. (2007). "Persistent toxic substance inputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban sludge application". Science of The Total Environment Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed - Seine Special Issue **375**(1-3): 232-243.

Blanchoud H., Farrugia F. and Mouchel J. M. (2004). "Pesticide uses and transfers in urbanised catchments". Chemosphere **55**(6): 905-913.

Blanchoud H., Moreau-Guigon E., Farrugia F., Chevreuil M. and Mouchel J. M. (2007). "Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed". Science of The Total Environment **375**(1-3): 168-179.

Bliefert C. and Perraud R. (2001). "Chimie de l'environnement: Air, Eau, Sols, Déchets". Paris, Deboeck Université. 477 p.

Botta F., Lavison G., Couturier G., Alliot F., Moreau-Guigon E., Fauchon N., Guery B., Chevreuil M. and Blanchoud H. (2009). "Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems". Chemosphere In Press, Corrected Proof.

Bressy A. (à paraître). "Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effet de divers mode de gestion des eaux pluviales". Paris France, Université Paris-Est. Thèse de doctorat.

Bressy A., Gromaire M. C., Robert-Sainte P., Saad M. and Chebbo G. (2008). "Incidence de divers modes de gestion à l'amont des eaux pluviales sur les flux hydrauliques et sur la contamination en métaux lourds". Actes des JDHU 2008-3ème journées doctorales en hydrologie urbaine, Nancy, France:111-118.

Brown J. N. and Peake B. M. (2006). "Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff". Science of The Total Environment **359**(1-3): 145-155.

Burton G. A. and Pitt R. (2002a). "Receiving water uses, impairements and sources of stormwater pollutants". Stormwater effects handbook, a toolbox for watershed managers, scientists and engineers, CRC Press Lewis**:** 15-45.

Burton G. A. and Pitt R. (2002b). "Stormwater effects handbook, a toolbox for watershed managers, scientists and engineers". United States of America, CRC Press Lewis. 911 p.

Byrns G. (2001). "The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants". Water Research **35**(10): 2523-2533.

Cailleaud K., Forget-Leray J., Souissi S., Lardy S., Augagneur S. and Budzinski H. (2007). "Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species Eurytemora affinis (Calanoïd, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates". Chemosphere **70**(2): 281-287.

Chebbo G. (1992). "Solides des rejets pluvieux urbains: caractérisation et traitabilité". Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. Thèse de doctorat**:** 413 p.

Chebbo G., Mouchel J. M., Saget A. and Gousailles M. (1995). "La pollution des rejets urbains par temps de pluie : flux, nature et impacts". Techniques Sciences et Méthodes **11**: 796 - 806.

Chevreuil M., Garmouma M., Teil M. J. and 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.

Chocat B. and Eurydice92 (1997). "Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement". Paris. 1124 p.

Choubert J.-M., Pomiès M., Martin Ruel S. and Coquery M. (2009). "Influent concentrations and removal performances of metals through conventional and advanced municipal wastewater treatment processes". Actes des XENOWAC 2009 (Xenobiotics in the urban water cycle), Chypre: 6 p.

Coquery M. (2009). "Le contrôle et la réduction des apports de substances vers les milieux aquatiques, panorama des programmes en cours, en France et en Europe". Techniques Sciences et Méthodes **4**: 18-32.

Coquery M., Morin A., Becue A. and Lepot B. (2005). "Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality". TrAC Trends in Analytical Chemistry **24**(2): 117-127.

Cornelissen G., Pettersen A., Nesse E., Eek E., Helland A. and Breedveld G. D. (2008). "The contribution of urban runoff to organic contaminant levels in harbour sediments near two Norwegian cities". Marine Pollution Bulletin **56**(3): 565-573.

Dargnat C. (2008). "Sources, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnment et les écosystèmes". Paris, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie. Thèse de doctorat: 320 p.

Darnerud P. O., Eriksen G. S., Torkell J., Larsen P. B. and Viluksela M. (2001). "Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurence, dietary exposure, and toxicology". Environmental Health Perspectives **109**(1): 49-68.

Davis A. P. and Burns M. (1999). "Evaluation of lead concentration in runoff from painted structures". Water Research **33**(13): 2949-2958.

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

Davis J. A., Hetzel F., Oram J. J. and McKee L. J. (2007). "Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay". Environmental Research Pollutants in the San Francisco Bay Estuary **105**(1): 67-86.

Dayan U. and Koch J. (2002). "Dispersion of PCB in the environment following an atmospheric release caused by a fire". The Science of The Total Environment **285**(1-3): 147-153.

Dembélé A., Becouze C., Bertrand-Krajewski J.-L., Cren-Olivé C., Barillon B. and Coquery M. (2009). "Quantification des polluants prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie, les premiers résultats du projet de recherche Esprit mené sur deux bassins versants". Techniques Sciences et Méthodes **4**: 60-76.

Diez S., Jover E., Albaiges J. and Bayona J. M. (2006). "Occurrence and degradation of butyltins and wastewater marker compounds in sediments from Barcelona harbor, Spain". Environment International **32**(7): 858-865.

Dong T. and Lee B.-K. (2009). "Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycylic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea". Chemosphere **74**(9): 1245-1253.

Donner E., Eriksson E., Scholes L. and Revitt M. (2008). Priority pollutant behaviour in treatment and reuse systems for household wastewater.106 p p.

DSEA94[EA09] (1999). "Etude de synthèse du bassin versant associé au ru des Marais". Département du val de Marne.

EC (1996). "Directive n° 96/61/CE du 24/09/96 relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution". JO-CE **L 257**: 1-22.

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". JO-EU **L 327**: 1-72.

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". JO-EU **L331/1**: 1-5.

EC (2006). "Directive 2006/11/CE du parlement européen et du conseil concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la communauté (version codifiée)". JO-EU: L64/52-59.

EC (2008a). "Directive Du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008, établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives 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.

EC (2008b). "Directive Du Parlement Européen et du Conseil, établissant des normes de qualité 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". PE-CONS **3644/08**: 1-39.

ECC (1976). "Directive 76/464/ECC on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community". JO-EU **L 129**(18.5.76): 23-29.

Ed Parnell P., Groce A. K., Stebbins T. D. and Dayton P. K. (2008). "Discriminating sources of PCB contamination in fish on the coastal shelf off San Diego, California (USA)". Marine Pollution Bulletin **56**(12): 1992-2002.

Eganhouse R. P. and Sherblom P. M. (2001). "Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor". Marine Environmental Research **51**(1): 51-74.

Eriksson E., Baun A., Mikkelsen P. S. and Ledin A. (2005). "Chemical hazard identification and assessment tool for evaluation of stormwater priority pollutants". Water Science and Technology **51**: 47-55.

Eriksson E., Baun A., Mikkelsen P. S. and Ledin A. (2007a). "Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup A, Denmark". Desalination MEDAWATER International Conference on Sustainable Water Management, Rational Water Use, Wastewater Treatment and Reuse - June 8-10, 2006, Marrakech, Morocco **215**(1-3): 187-197.

Eriksson E., Baun A., Scholes L., Ledin A., Ahlman S., Revitt M., Noutsopoulos C. and Mikkelsen P. S. (2007b). "Selected stormwater priority pollutants -- a European perspective". Science of The Total Environment **383**(1-3): 41-51.

Estèbe A., Mouchel J.-M. and Thévenot D. R. (1998). "Urban Runoff Impacts on Particulate Metal Concentrations in River Seine". Water, Air, & Soil Pollution **108**(1): 83-105.

Ferguson P. L., Bopp R. F., Chillrud S. N., Aller R. C. and Brownawell B. J. (2003). "Biogeochemistry of Nonylphenol Ethoxylates in Urban Estuarine Sediments". Environmental Science & Technology **37**(16): 3499-3506.

Flemming A. T., Weinstein J. E. and Lewitus A. J. (2008). "Survey of PAH in low density residential stormwater ponds in coastal South Carolina: False dark mussels (Mytilopsis leucophaeata) as potential biomonitory". Marine Pollution Bulletin **56**(9): 1598-1608.

Fries E. and Puttmann W. (2004). "Occurrence of 4-Nonylphenol in rain and snow". Atmospheric Environment **38**(13): 2013-2016.

Fromme H., Kuchler T., Otto T., Pilz K., Muller J. and Wenzel A. (2002). "Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment". Water Research **36**(6): 1429-1438.

Fromme H., Mattulat A., Lahrz T. and Rüden H. (2005). "Occurrence of organotin compounds in house dust in Berlin (Germany)". Chemosphere **58**(10): 1377-1383.

Garnaud S. (1999). "Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain". Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris France. Thèse de doctorat**:** 396 p.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. and Thevenot D. R. (1999). "Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff". The Science of The Total Environment **235**(1-3): 235-245.

Gasperi J., Garnaud S., Rocher V. and Moilleron R. (2008). "Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow". Science of The Total Environment **407**(1): 263-272.

Gasperi J., Garnaud S., Rocher V. and Moilleron R. (2009a). "Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France)". Science of The Total Environment **407**(8): 2900-2908.

Gasperi J., Garnaud S., Rocher V. and Moilleron R. (2009b). "Priority substances in combined sewer overflows". Actes des XENOWAC 2009 (Xenobiotics in the urban water cycle), Chypre: 6 p.

Gasperi J., Kafi-Benyahia M., Lorgeoux C., Moilleron R., Gromaire-Mertz M. C. and Chebbo G. (2006a). "Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de pluie dans le réseau d'assainissemnt unitaire parisien". Techniques Sciences et Méthodes **11**: 35-49.

Gasperi J., Kafi-Benyahia M., Lorgeoux C., Moilleron R., Gromaire-Mertz M. C. and Chebbo G. (2006b). "Variabilité spatiale des caractéristiques des polluants transitant par temps de sec dans le réseau d'assainissemnt unitaire parisien". Techniques Sciences et Méthodes **11**: 23-34.

Gasperi J., Rocher V., Celaudon T., Moilleron R. and Chebbo G. (2005). "Hydrocarbons and heavy metals fixed to the lift station sediment of the Paris combined sewer network". Water Science and Technology **52**(3): 119-127.

Gasperi J., Rocher V., Moilleron R. g. and Chebbo G. (2007). "Review on the hydrocarbons fate within combined sewers: case of the "Le Marais" urban catchment (1994-2005)". Polycyclic Aromatic Compounds **27**(2): 123-141.

Ghanem A., Bados P., Estaun A. R., de Alencastro L. F., Taibi S., Einhorn J. and Mougin C. (2007). "Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge". Chemosphere **69**(9): 1368-1373.

Giacomazzi S. and Cochet N. (2004). "Environmental impact of diuron transformation: a review". Chemosphere **56**(11): 1021-1032.

Göbel P., Dierkes C. and Coldewey W. G. (2007). "Storm water runoff concentration matrix for urban areas". Journal of Contaminant Hydrology. Issues in urban hydrology: The emerging field of urban contaminant hydrology **91**(1-2): 26-42.

Gonzalez A., Moilleron R. g., Chebbo G. and Thévenot D. R. (2000). "Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Runoff Samples from the "Le Marais" Experimental Catchment in Paris Centre". Polycyclic Aromatic Compounds **20**(1): 1 - 19.

Granier L. and Chevreuil M. (1991). "Automobile traffic: A source of PCBs to the atmosphere". Chemosphere **23**(6): 785-788.

Granier L., Chevreuil M., Carru A. M. and R. L. (1990). "Urban runoff pollution by organochlorines (polychlorinated biphenyls and lindane) and heavy metals (lead, zinc and chromium)". Chemosphere **21**(9): 1101-1107.

Greaud-Hoveman L., Barré H., Houeix N., Lepot B., Lehnhoff C., Schneider M., Aguerre-Charol O. and Morin A. (2008). "Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations". Rapport d'étude d'INERIS: 611 p.

Gromaire-Mertz M. C. (1998). "La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire: caractéristiques et origines". Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France. Thèse de doctorat**:** 507 p.

Gromaire-Mertz M. C., Garnaud S., Gonzalez A. and Chebbo G. (1999). "Characterisation of urban runoff pollution in Paris". Water Science and Technology **39**(2): 1-8.

Gromaire M. C., Garnaud S., Moilleron R. and Chebbo G. (2001a). "Contribution des différentes sources à la pollution des effluents unitaires de temps de pluie". Techniques Sciences et Méthodes (5): 72-86.

Gromaire M. C., Garnaud S., Saad M. and Chebbo G. (2001b). "Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers". Water Research **35**(2): 521-533.

Grynkiewicz M., Polkowska Z. and 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.

Heemken O. P., Stachel B., Theobald N. and Wenclawiak B. W. (2000). "Temporal Variability of Organic Micropollutants in Suspended Particulate Matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany". Archives of Environmental Contamination and Toxicology **38**(1): 11-31.

Herngren L., Goonetilleke A. and 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.

Hoch M. (2001). "Organotin compounds in the environment -- an overview". Applied Geochemistry **16**(7-8): 719-743.

Holten Lützhøft H.-C., Eriksson E., Scholes L., Donner E., Wickman T., Lecloux A. and Ledin A. (2008). "Database Presenting Basic Information about EU WFD Priority Substances". Rapport d'étude: 32 p.

Hwang H.-M. and 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**(3): 416-426.

INERIS (2004). "Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau". Fiches de données technico-économiques**:** 108p.

INERIS (2005). "Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations- Premiers résultats anéées 2003-2004". Rapport d'étude: 53 p.

INERIS (2006). "Résultats de l'action de recherche des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les industries et une station d'épuration urbaine sur la région Basse-Normandie". Brochure de Synthèse: 71 p.

Isobe T., Nishiyama H., Nakashima A. and Takada H. (2001). "Distribution and Behavior of Nonylphenol, Octylphenol, and Nonylphenol Monoethoxylate in Tokyo Metropolitan Area: Their Association with Aquatic Particles and Sedimentary Distributions". Environmental Science & Technology **35**(6): 1041-1049.

Jartun M., Ottesen R. T., Steinnes E. and Volden T. (2008). "Runoff of particle bound pollutants from urban impervious surfaces studied by analysis of sediments from stormwater traps". Science of The Total Environment **396**(2-3): 147-163.

Jaworska J., Van Genderen-Takken H., Hanstveit A., van de Plassche E. and Feijtel T. (2002). "Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands". Chemosphere **47**(6): 655-665.

Jung S. (2009). "Impacts des rejets urbains sur les milieux aquatiques. Analyse historique de la contamination urbaine dans les sédiments du lac du Bourget (Savoie, France) et du bassin

de Pampulha (Belo Horizonte, Brésil)". Université Paris-Est, France. Thèse de doctorat: 277p.

Kafi-Benyahia M. (2006). "Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines des polluants de temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire Parisien". Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France. Thèse de doctorat**:** 342.

Kafi - Benyahia M., Gromaire-Metz M. C. and Chebbo G. (2006). "Représentativité des prélèvements par préleveurs automatiques dans un réseau d'assainissement unitaire: cas d'OPUR". La Houille Blanche(4): 1-8.

Kafi M., Gasperi J., Moilleron R., Gromaire M. C. and Chebbo G. (2008). "Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris". Water Research **42**(3): 539-549.

Kohler E. A., Poole V. L., Reicher Z. J. and Turco R. F. (2004). "Nutrient, metal, and pesticide removal during storm and nonstorm events by a constructed wetland on an urban golf course". Ecological Engineering **23**(4-5): 285-298.

Kolpin D. W., Thurman E. M., Lee E. A., Meyer M. T., Furlong E. T. and 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.

Konstantinou I. K. and Albanis T. A. (2004). "Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review". Environment International **30**(2): 235-248.

Kramer K. J. M. (2006). "Stratégies d'échantillonnage pour les analyses d'eau". Techniques de l'ingénieur **P3852**: 1-9.

Lamprea K., Ruban V. and Deneele D. (2008). "Quantification des sources de polluants dans un bassin versant séparatif de Nantes: des retombées atmosphériques jusqu'au réseau d'assainissement". Actes des JDHU 2008-3ème journées doctorales en hydrologie urbaine, Nancy-France:119-126.

Lau S.-L. and Stenstrom M. K. (2005). "Metals and PAHs adsorbed to street particles". Water Research **39**(17): 4083-4092.

Law R. J., Alaee M., Allchin C. R., Boon J. P., Lebeuf M., Lepom P. and Stern G. A. (2003). "Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife". Environment International **29**(6): 757-770.

Law R. J., Allchin C. R., de Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P., Morris S., Tronczynski J. and de Wit C. A. (2006). "Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment". Chemosphere **64**(2): 187-208.

Lee J. H. and Bang K. W. (2000). "Characterization of urban stormwater runoff". Water Research **34**(6): 1773-1780.

Legret M. and Pagotto C. (1999). "Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway". The Science of The Total Environment **235**(1-3): 143-150.

Lepom P., Brown B., Hanke G., Loos R., Quevauviller P. and Wollgast J. (2009). "Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive". Journal of Chromatography A. Tools for the REACH Programme - analytical methods for the evaluation of industrial contaminants **1216**(3): 302-315.

Li D., Kim M., Shim W. J., Yim U. H., Oh J.-R. and Kwon Y.-J. (2004). "Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea". Chemosphere **56**(1): 1-6.

Liu M., Cheng S. B., Ou D. N., Hou L. J., Gao L., Wang L. L., Xie Y. S., Yang Y. and Xu S. Y. (2007). "Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China". Atmospheric Environment **41**(38): 8785-8795.

Lopes T. J. and Bender D. A. (1998). "Nonpoint sources of volatile organic compounds in urban areas--relative importance of land surfaces and air". Environmental Pollution **101**(2): 221-230.

Marchand M., Tissier C., Tixier C. and J. T. (2004). "Les contaminants chimiques dans la Directive Cadre sur l'Eau". Nantes, Ifremer. Rapport d'étude: 30 p.

Marttinen S. K., Kettunen R. H. and Rintala J. A. (2003). "Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates". The Science of The Total Environment **301**(1-3): 1-12.

Matamoros V., Puigagut J., Garcia J. and Bayona J. M. (2007). "Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: A preliminary screening". Chemosphere **69**(9): 1374-1380.

MEEDDAT (2007a). "Circulaire 2007/23 définissant "les normes de qualité environnementale provisoires (NQEp)" des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau". JO-RF: 1-13.

MEEDDAT (2007b). "Circulaire du 8 décembre 2006 relative à la mise en conformité de la collecte et du traitement des eaux usées des communes soumises aux échéances des 31 décembre 1998, 2000 et 2005 en application de la directive no 91/271/CEE du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux résiduaires urbaines". JO-RF: 1-14.

Micquel G. (2003). "La qualité de l'eau et de l'assainissement en France-Tome II + annexes". Office parlementaire d'évaluation scientifiques et technologiques. France. Rapport d'étude: 293 p.

Moilleron R., Perez J. and Garnaud S. (2005). "Grain size distribution of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in silt trap sediments from the combined sewer network of Paris (France)". Water Science and Technology **52**(3): 111-118.

Morquecho R. and Pitt R. (2005). "Pollutant associations with particulates in stormwater". Actes des World water & environmental ressources congress, Anchorage, Alaska: 12p.

Mosqueron L. and Nedellec V. (2003). "Mise à jour de la hiérarchisation sanitaire des paramètres dintérêt: Application aux esters de phtalate, Paraffines chlorées à chaîne courte, Organo-étains, Alkylphénols et Retardateurs de flamme bromés- Premiers éléments". Observatoire de la qualité de l'air intérieur**:** 429-457.

Motelay-Massei A., Garban B., Tiphagne-larcher K., Chevreuil M. and Ollivon D. (2006). "Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet". Water Research **40**(10): 1995-2006.

Mousset C., Chouli E., Carré C., Förster M., Deutch J.-C., Deroubaix J.-F. and Thevenot D. R. (2005). "Contrôle à la source des eaux pluviales dans l'aménagement urbain: enjeux et perspectives de l'aide à la décision développée par le programme européen DayWater". Revue des Techniques Urbaines: 1-9.

Muresan B. (2009). Impact sanitaire potentiel des retardateurs de flammes de type polybromés diphényles éthers (PBDE) en Région Île-de-France. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France. Rapport post doctorat: 110p.

Napier F., D'Arcy B. and Jefferies C. (2008). "A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment". Desalination, 10th IWA International Specialized Conference on Diffuse Pollution and Sustainable Basin Management - 18-22 September 2006, Istanbul, Turkey,10th IWA International Specialized Conference on Diffuse Pollution and Sustainable Basin Management **226**(1-3): 143-150.

Pacyna J. M. (2007)."SOCOPSE Workpackage2 -D2.1. Material Flow Analysis for selected Priority Substances". Rapport d'étude: 68 p.

Patrolecco L., Capri S., Angelis S., Pagnotta R., Polesello S. and Valsecchi S. (2006). "Partition of Nonylphenol and Related Compounds Among Different Aquatic Compartments in Tiber River (Central Italy)". Water, Air, & Soil Pollution **172**(1): 151-166.

Pitt R. (2002). "Receiving water impacts associated with urban runoff". Handbook of Ecotoxicology. CRC-Lewis, Boca Raton**:** 37 p.

Pitt R., Bannerman R., Clark S. and Williamson D. (2004). "Sources of pollutants in urban areas-(Part 2) Recent sheetflow monitoring". Effective modelling of urban water systems, Monograph 13, Chi Publication**:** 485-506.

Pitt R., Field R., Lalor M. and Brown M. (1995). "Urban stormwater toxic pollutants - assessment, sources and treatability". Water Environment Research **67**(3): 260-275.

Pojer K. (2008). "Efficacité et rejets des stations d'épuration du bassin Rhône-Méditerranné et Corse". Actes de la 2ème conférence eau et santé, assainissement et micropolluants: sources-impacts-maitrise. Lyon, Astee-Graie-Grand Lyon**:** 175-186.

Polkowska Z., Kot A., Wiergowski M., Wolska L., Wolowska K. and Namiesnik J. (2000). "Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland". Atmospheric Environment **34**(8): 1233-1245.

Quevauviller P. (2004). "Traceability of environmental chemical measurements". TrAC Trends in Analytical Chemistry **23**(3): 171-177.

Rahman F., Langford K. H., Scrimshaw M. D. and Lester J. N. (2001). "Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants". The Science of The Total Environment **275**(1-3): 1-17.

Ravindra K., Sokhi R. and Van Grieken R. (2008). "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation". Atmospheric Environment **42**(13): 2895-2921.

Reichenberger S., Bach M., Skitschak A. and Frede H.-G. (2007). "Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review". Science of The Total Environment **384**(1-3): 1-35.

Remberger M., Kaj L., Palm A., Sternbeck J., Kvernes E. and E. B.-L. (2003). "Screening tertiary butylphenols, and long-chain alkylphenols in the Swedish environment". IVL Swedish Environmental Research Institute. Rapport d'étude: 93p.

RHEA (1999). "Validation des premières mesures acquises à la station de surveillance des rejts au milieu naturel du centre urbain". Conseil Général de la Seine Saint-Denis, direction de l'eau et de l'assainissement, division hydrologie urbaine opérationnelle. Rapport d'étude: 54 p.

Rocher V., Azimi S., Gasperi J., Beuvin L., Muller M., Moilleron R. and Chebbo G. (2004a). "Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris". Water Air and Soil Pollution **159**(1-4): 67-86.

Rocher V., Azimi S., Moilleron R. and Chebbo G. (2003). "Biofilm in combined sewers: wet weather pollution source and/or dry weather pollution indicator?" Water Science and Technology **47**(4): 35-43.

Rocher V., Azimi S., Moilleron R. and Chebbo G. (2004b). "Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the `Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins". Science of The Total Environment **323**(1-3): 107-122.

Rocher V., Garnaud S., Moilleron R. and Chebbo G. (2004d). "Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris". Chemosphere **54**(7): 795-804.

Rossi L., de Alencastro L., Kupper T. and 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.

Roux M. (2007). "Appels D'offres- Rédiger, Répondre, Analyser". G. Eyrolles**:** 117-132.

Rule K. L., Comber S. D. W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C. K. and Rautiu R. (2006a). "Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment". Chemosphere **63**(1): 64-72.

Rule K. L., Comber S. D. W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C. K. and Rautiu R. (2006b). "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., Markropoulos C. K. and Rautiu R. (2006c). "Survey of priority substances entering thirty English wastewater treatment works". Water and Environment Journal **20**: 177-184.

Sabin L. D., Hee Lim J., Teresa Venezia M., Winer A. M., Schiff K. C. and Stolzenbach K. D. (2006). "Dry deposition and resuspension of particle-associated metals near a freeway in Los Angeles". Atmospheric Environment **40**(39): 7528-7538.

Sabin L. D., Lim J. H., Stolzenbach K. D. and Schiff K. C. (2005). "Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment". Water Research **39**(16): 3929-3937.

Safege (2001a). "Etude diagnostic des réseaux d'assainissement, phase 2".Ville de Noisy-Le-Grand. Rapport d'étude + annexes.

Safege (2001b). "Etude diagnostic des réseaux d'assainissement, phase 3". Ville de Noisy-Le-Grand. Rapport d'étude + annexes.

Saget A. (1994). "Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, dimensions des ouvrages d'interception". Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France. Thèse de Doctorat**:** 227p + annexes.

Sánchez-Avila J., Bonet J., Velasco G. and Lacorte S. (2009). "Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant". Science of The Total EnvironmentThematic Papers: Selected papers from the 2007 Wetland Pollutant Dynamics and Control Symposium **407**(13): 4157-4167.

SAP (1998). "Rejets d'eaux pluviales en Seine- ZAC Paris Rive Gauche, dossier de demande d'autorisation". Mairie de Paris - Direction de la protection de l'environnement - Section de l'Assainissement de Paris. Rapport d'étude: 43 p.

Scholes L., Revitt D. M. and Ellis J. B. (2003). "A European project (DayWater) investigating the integration of stormwater source control into sustainable urban water management strategies". Journal of Health, Social and Environmental Issues **4**(2): 37-40.

Scholes L., Revitt M., Gasperi J. and Donner E. (2008). "Priority pollutant behaviour in stormwater Best Management Practices (BMPs)". UK, Middlesex University. Rapport d'étude: 61 p.

Seriki K., Gasperi J., Castillo L., Scholes L., Eriksson E., Revitt M., Meinhold J. and Atanasova N. (2008). "Priority pollutants behaviour in end of pipe wastewater treatment plants". Rapport d'étude: 91 p.

Shiu W.-Y., Ma K.-C., Varhanickova D. and Mackay D. (1994). "Chlorophenols and alkylphenols: A review and correlation of environmentally relevant properties and fate in an evaluative environment". Chemosphere **29**(6): 1155-1224.

Siddiki M. A., Laessig R. H. and Reed K. D. (2003). "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): New Pollutants-Old diseases". Clinical Medicine & research **1**(4): 281-290.

Sjodin A., Patterson D. G. and Bergman A. (2003). "A review on human exposure to brominated flame retardants--particularly polybrominated diphenyl ethers". Environment International The State-of-Science and Trends of BFRs in the Environment **29**(6): 829-839.

Snyder S. A., Keith T. L., Verbrugge D. A., Snyder E. M., Gross T. S., Kannan K. and Giesy J. P. (1999). "Analytical Methods for Detection of Selected Estrogenic Compounds in Aqueous Mixtures". Environment Sciences and Technology **33**(16): 2814-2820.

Soclo H. H., Garrigues P. and Ewald M. (2000). "Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas". Marine Pollution Bulletin **40**(5): 387-396.

Sorme L. and Lagerkvist R. (2002). "Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm". The Science of The Total Environment **298**(1-3): 131-145.

Stow J. P., Sova J. and Reimer K. J. (2005). "The relative influence of distant and local (DEW-line) PCB sources in the Canadian Arctic". Science of The Total Environment **342**(1-3): 107-118.

Teil M. J., Blanchard M. and Chevreuil M. (2004). "Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France". Chemosphere **55**(4): 501-514.

Teil M. J., Blanchard M. and Chevreuil M. (2006). "Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France)". Science of The Total Environment **354**(2-3): 212-223.

Thévenot D. R. (2006). "Daywater, une recherche Européenne sur la gestion des eaux pluviales urbaines". Actes des 17èmes Journées Scientifiques de l'Environnement: le Citoyen, la Ville et l'Environnement. Créteil, France:10 p.

Thévenot D. R., Moilleron R., Lestel L., Gromaire M.-C., Rocher V., Cambier P., Bonté P., Colin J.-L., de Pontevès C. and Meybeck M. (2007). "Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn". Science of The Total Environment **375**(1-3): 180-203.

Tilghman A., Coquery M., Dulio V. and Garric J. (2009). "Integrated chemical and biomonitoring strategies for risk assessment of emerging substances: Report on the 4th thematic workshop of the EU Project NORMAN, Lyon, France, 17-18 March 2008". TrAC Trends in Analytical Chemistry **28**(1): 1-9.

Totten L. A., Stenchikov G., Gigliotti C. L., Lahoti N. and Eisenreich S. J. (2006). "Measurement and modeling of urban atmospheric PCB concentrations on a small (8 km) spatial scale". Atmospheric Environment **40**(40): 7940-7952.

Tukey J. W. (1977). "Exploratory data analysis". Adsison-Wesley, Reading, Massachussetts.

Van Ry D. A., Dachs J., Gigliotti C. L., Brunciak P. A., Nelson E. D. and Eisenreich S. J. (2000). "Atmospheric Seasonal Trends and Environmental Fate of Alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary". Environment Sciences and Technology **34**(12): 2410-2417.

Vignati D. A. L., Valsecchi S., Polesello S., Patrolecco L. and Dominik J. (2009). "Pollutant partitioning for monitoring surface waters". TrAC Trends in Analytical Chemistry In-situ trialing and validation of ecological and chemical water measurements **28**(2): 159-169.

Vogelsang C., Grung M., Jantsch T. G., Tollefsen K. E. and Liltved H. (2006). "Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway". Water Research **40**(19): 3559-3570.

Wang J.-Z., Nie Y.-F., Luo X.-L. and Zeng E. Y. (2008). "Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta, China". Marine Pollution Bulletin 5th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology **57**(6-12): 767-774.

Wang Y., Zhang Q., Lv J., Li A., Liu H., Li G. and Jiang G. (2007). "Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China". Chemosphere **68**(9): 1683-1691.

Watanabe I. and Sakai S.-i. (2003). "Environmental release and behavior of brominated flame retardants". Environment International **29**(6): 665-682.

Werres F., Balsaa P. and Schmidt T. C. (2009). "Total concentration analysis of polycylic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content". Journal of Chromatography A **1216**(12): 2235-2240.

Wilkie P. J., Hatzimihalis G., Koutoufides P. and Connor M. A. (1996). "The contribution of domestic sources to levels of key organic and inorganic pollutants in sewage: the case of Melbourne, Australia". Water Science and Technology **34**(3-4): 63-70.

Ying G.-G., Williams B. and Kookana R. (2002). "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review". Environment International **28**(3): 215-226.

Yunker M. B., Backus S. M., Graf Pannatier E., Jeffries D. S. and Macdonald R. W. (2002). "Sources and Significance of Alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers". Estuarine, Coastal and Shelf Science **55**(1): 1-31.

Zeng E. Y. and Vista C. L. (1997). "Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons". Environmental Toxicology and Chemistry **16**(2): 1377-1383.

Zgheib S., Gromaire M. C., Lorgeoux C., Saad M. and Chebbo G. (2008a). "Sterols: a tracer of organic matter in combined sewers". Water Science and Technology **57**(11): 1705-1712.

Zgheib S., Moilleron R. and Chebbo G. (2008b). "Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines en lien avec l'usage du territoire". France, Cereve. Rapport d'avancement d'OPUR, décembre 2008: 75 p.

Zgheib S., Moilleron R. and Chebbo G. (2008c). "Screening of priority pollutants in urban stormwater: innovative methodology". Water Pollution IX **111**: 235-244.

Zgheib S., Moilleron R. and Chebbo G. (2008d). "Screening des polluants urbains: méthode novatrice". France, Cereve. Rapport d'avancement d'OPUR, décembre 2008: 55 p.

Zhang W., Zhang S., Wan C., Yue D., Ye Y. and Wang X. (2008). "Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall". Environmental Pollution **153**(3): 594-601.

Zhao H., YIN C., CHEN M., WANG W., Chris J. and SHAN B. (2009). "Size distribution and diffuse pollution impacts of PAHs in street dust in urban streams in the Yangtze River Delta". Journal of Environmental Sciences **21**(2): 162-167.

Liste des figures

Figure 1. Histoire de l'assainissement dans les villes **22**
Figure 2. Dates clés pour la règlementation de l'eau **25**
Figure 3. Directives pour la gestion intégrée de la qualité de l'eau **25**
Figure 4. Choix des polluants prioritaires de la DCE 2000/60/CE **29**
Figure 5. Comparaison entre les polluants prioritaires de la Directive 2008/105/CE et la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA **31**
Figure 6. Polluants règlementés dans la circulaire du 7 mai 2007 ..... **35**
Figure 7. Modèle simple concernant la répartition pour une substance entre les trois compartiments de l'environnement (Bliefert and Perraud 2001). **42**
Figure 8. Sources diffuses des polluants minéraux et organiques en milieu urbain **45**
Figure 9. Sources d'émission des polluants dans le milieu urbain (fig.a)- cas des métaux (fig.b) **46**
Figure 10. Représentation schématique de l'approche CHIAT **50**
Figure 11. Sources de polluants dans les eaux de ruissellement selon l'approche CHIAT **50**
Figure 12. Sources et occurrence des polluants prioritaires dans les eaux pluviales (Eriksson *et al.* 2007b) **51**
Figure 13. Cycle des HAP en Europe en 2000 (en tonnes/an) d'après SOCOPSE. **53**
Figure 14. Cycle du mercure en Europe en 2000 (en tonnes/an) d'après SOCOPSE. **53**
Figure 15. Cycle des nonylphénols en Europe en 2000 (en tonnes/an), d'après SOCOPSE. **54**
Figure 16. Occurrence des polluants prioritaires dans les EUTS et les EUTP du réseau unitaire parisien (Gasperi *et al.* 2008) **64**
Figure 17. Pourcentage de sites pour lesquels une ou plusieurs substances ont été quantifiées par famille dans le cadre du projet 3RSDE dans les rejets de STEP (Greaud-Hoveman *et al.* 2008) **65**
Figure 18. Substances quantifiées dans les rejets de plus de 10% des STEP urbaines (Greaud-Hoveman *et al.* 2008) **65**
Figure 19. Fréquence de quantification en entrée et en sortie de STEP urbaines (Pojer 2008) **66**
Figure 20. Occurrence des polluants prioritaires dans l'eau de surface et les particules sédimentables (Gasperi *et al.* 2009a) **67**
Figure 21. Concentration de certains polluants prioritaires dans un pollutogramme d'eaux de ruissellement d'une zone semi-industrielle à Londres (Rule *et al.* 2006b) **71**
Figure 22. PCB dans les eaux pluviales urbaines en lien avec l'usage du territoire (Rossi *et al.* 2004) **74**
Figure 23. Estimation des flux annuels de PCB observés dans les STEP (Rossi *et al.* 2004) **76**
Figure 24. Profils en PCB dans les boues et les eaux pluviales de 8 différentes STEP en Suisse (Chassot *et al.* 1999 cités par (Rossi *et al.* 2004)) **77**
Figure 25. Profils en PCB dans un mélange d'eaux usées et d'eaux de pluie (EU+EP) et dans les boues de STEP pour Seine Aval (Blanchard et al., 2001 cité par (Rossi *et al.* 2004)) **77**
Figure 26. Localisation des sites OPUR en Ile de France **82**
Figure 27. Bassin versant de la ZAC Paris Rive Gauche **83**
Figure 28. Délimitation des différents secteurs de la ZAC Paris Rive Gauche **83**
Figure 29. Profil en long de la galerie de stockage Panhard Levassor de la ZAC Paris Rive Gauche **84**
Figure 30. Délimitation du BV du centre urbain de Noisy-le-Grand **86**
Figure 31. Localisation des sites de mesures étudiés à Sucy-en-Brie **87**
Figure 32. Collecteur de retombées atmosphériques totales **89**
Figure 33. Localisation de l'usine de Clichy **90**
Figure 34. Localisation des préleveurs à Clichy **91**
Figure 35.Méthodes normalisées de préparation des échantillons destinés à l'analyse des composés organiques (Coquery *et al.* 2005) **101**
Figure 36. Localisation des laboratoires ayant répondu aux cahiers des charges **104**
Figure 37. Méthode de comparaison multicritères (Roux 2007) **105**
Figure 38. Flacons en verre des préleveurs **110**
Figure 39. Flacons en plastique des préleveurs **110**

Figure 40. Montage utilisé pour la filtration des échantillons aqueux 113
Figure 41. Phases obtenues après filtration d'un échantillon d'eau pluviale 113
Figure 42. Flaconnages nécessaires pour le transfert des échantillons vers le laboratoire accrédité 114
Figure 43. Récapitulatif des analyses effectuées au Leesu 124
Figure 44. Schéma récapitulatif de comparaison des LQ pour la phase totale aux NQEp 129
Figure 45. Comparaison des LQ des COV à leur NQEp 130
Figure 46. Comparaison entre les LQ de la phase dissoute et les NQEp 130
Figure 47. Comparaison entre les LQ de la phase particulaire et les NQEp 132
Figure 48. Synoptique de la comparaison entre NQEp et LQ 133
Figure 49. Périodes d'échantillonnage des eaux pluviales 134
Figure 50. Substances concernées par la comparaison entre méthodes « standard » et « par screening » 144
Figure 51. Comparaison des deux méthodes pour les organoétains dans les EP 146
Figure 52. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T des organoétains dans les EP 146
Figure 53. Comparaison des deux méthodes pour les organoétains dans les EUTS 147
Figure 54. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T des organoétains dans les EUTS 147
Figure 55. Comparaison des deux méthodes pour les 16 HAP dans les EP 148
Figure 56. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les HAP dans les EP 149
Figure 57. Comparaison des deux méthodes pour les 16 HAP dans les EUTS 149
Figure 58. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les HAP dans les EUTS 150
Figure 59. Résultat de la méthode screening pour les PCB dans les EP 151
Figure 60. Comparaison des deux méthodes pour les AP dans les EP 152
Figure 61. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les AP dans les EP 152
Figure 62. Comparaison des deux méthodes pour les AP dans les EUTS 153
Figure 63. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les AP dans les EUTS 153
Figure 64. Comparaison des deux méthodes pour les chlorophénols dans les EUTS de Clichy 154
Figure 65. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour les chlorophénols dans les EUTS de Clichy 154
Figure 66. Comparaison de l'analyse des concentrations en phase dissoute par la méthode « screening » (D_{scr}) et par la méthode « standard » (D_{std}) pour (a) les EP et (b) les EUTS 155
Figure 67. Comparaison des deux méthodes pour les pesticides du 1er groupe dans les EP 156
Figure 68. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/D_{std} pour les pesticides du 1er groupe dans les EP 156
Figure 69. Comparaison des deux méthodes pour les pesticides du 1er groupe dans les EUTS 157
Figure 70. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/D_{std} pour les pesticides du 1er groupe dans les EUTS 157
Figure 71. Comparaison des deux méthodes pour les pesticides du 2^{e} groupe dans les EP 158
Figure 72. Comparaison entre LogKow et rapport (D+P)/T compris entre (a) 0 et 50 et (b) entre 0 et 18000 pour les pesticides du 2^{e} groupe dans les EP 158
Figure 73. Comparaison des deux méthodes pour les pesticides du 2^{e} groupe dans les EUTS 159
Figure 74. Comparaison entre LogKow et rapport (D+P)/T compris entre (a) 0 et 6 et (b) entre 0 et 160 pour les pesticides du 2^{e} groupe dans les EUTS 159
Figure 75. Comparaison des deux méthodes pour le DEHP dans les EP 160
Figure 76. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour le DEHP dans les EP 160
Figure 77. Comparaison des deux méthodes pour le DEHP dans les EUTS 160
Figure 78. Comparaison LogKow et rapport (D+P)/T pour le DEHP dans les EUTS 160
Figure 79. Schéma récapitulatif de la présence des 88 substances dans les eaux pluviales 167
Figure 80. Occurrence pour la ZAC Paris Rive Gauche dans les EP 169
Figure 81. Occurrence pour Noisy-le-Grand dans les EP 170
Figure 82. Occurrence pour Sucy-en-Brie dans les EP 170
Figure 83. Occurrence dans les eaux pluviales des 55 substances observées 172
Figure 84. Occurrence dans les échantillons d'eaux usées de temps sec à Clichy 177
Figure 85. Occurrence dans les échantillons d'eaux usées de temps sec en entrée de Seine-Centre, d'après Gasperi (2009) 177
Figure 86. Occurrence des polluants dans les échantillons d'eaux usées de temps sec du réseau séparatif de Sucy-en-Brie 179
Figure 87. Synoptique de la présence des 88 substances dans les matrices urbaines 181
Figure 88. Substances quantifiées dans plus de 50 % des matrices urbaines 184
Figure 89. Substances quantifiées dans moins de 50 % des matrices urbaines 185
Figure 90. LogK_{OW} des polluants observés dans les eaux urbaines 187
Figure 91. Occurrence dans les phases dissoute et particulaire des EP des trois sites séparatifs lors de l'analyse par screening 188
Figure 92. Occurrence dans les phases dissoute et particulaire dans les EUTS lors de l'analyse par screening .. 190
Figure 93. Comparaison des pourcentages moyens (min-max) des métaux liés aux particules pour les eaux urbaines 192
Figure 94. Comparaison des pourcentages moyens (min-max) des organoétains liés aux particules pour les eaux urbaines 193

Figure 95. Comparaison des pourcentages moyens des organoétains liés aux particules pour les EUTS 193
Figure 96. Proportion de HAP totaux liés aux particules dans les eaux urbaines (a) et les eaux pluviales en fonction de l'occupation du sol (b) 194
Figure 97. Fraction particulaire pour chaque HAP dans les différentes matrices urbaines 195
Figure 98. Fraction particulaire moyenne (min-max) des alkylphénols dans les EP et les EU 196
Figure 99. Fraction particulaire moyenne (min-max) des alkylphénols dans les EP et les EUTS en fonction du site 197
Figure 100. Fractions particulaire (a) et dissoutes (b) des pesticides pour les eaux urbaines 198
Figure 101. Fraction particulaire du DEHP dans les eaux urbaines 199
Figure 102. Comparaison de la fraction particulaire du DEHP dans les eaux pluviales sur les trois bassins versants 199
Figure 103. Synthèse sur le pourcentage moyen (min-max) des polluants liés aux particules dans les EP et les EUTS 200
Figure 104. Répartition par ACP biplot des eaux urbaines et des organoétains 222
Figure 105. Distribution des HAP (en %) dans les eaux pluviales pour chaque type d'occupation du sol 224
Figure 106. ACP effectuée à partir de la distribution des HAP dans les EP 225
Figure 107. P/(P+A)=f(Fluo/(Fluo+Pyr)) pour les eaux pluviales 226
Figure 108. Distribution des HAP (en %) dans les eaux usées de temps sec 228
Figure 109. ACP basée sur la distribution des HAP (en %) dans les EUTS 229
Figure 110. ACP effectuée à partir de la distribution (%) en HAP individuel dans les EUTS et les EP 229
Figure 111. P/(P+A)=f(Fluo/(Fluo+Pyr)) des eaux urbaines (n=24) 230
Figure 112. Distribution médiane en PCB dans les eaux pluviales urbaines 231
Figure 113. Concentration médiane du DEHP (en µg/L) dans les eaux urbaines 235
Figure 114. Concentration médiane (min-max) des COV dans les eaux urbaines 238
Figure 115. Contribution moyenne des RT et des ER sur le bassin versant de Sucy-en-Brie pour les paramètres globaux (en %) 253
Figure 116. Flux en organoétains pour les trois types d'occupation du sol 255
Figure 117. Distribution des HAP (en %) dans les RT et les EP à Sucy-en-Brie 257
Figure 118. ACP effectuée à partir des distributions en HAP dans les RT et les EP à Sucy-en-Brie 257
Figure 119. Contribution moyenne des RT et des ER sur le bassin versant de Sucy-en-Brie pour les HAP (en %) 259
Figure 120. Flux médian, minimal et maximal (g/ha actif) en HAP par événement pluvieux pour les trois types d'occupation du sol 259
Figure 121. Distribution des PCB (en %) dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 261
Figure 122. Flux en PCB par événement pluvieux pour les trois types d'occupation du sol 262
Figure 123. Flux des alkylphénols par événement pluvieux pour les trois types d'occupation du sol 263
Figure 124. Contribution des retombées atmosphériques et des eaux de ruissellement à la pollution en DEHP des eaux pluviales 264
Figure 125. Flux en DEHP pour les trois types d'occupation du sol 264
Figure 126. Contribution des retombées atmosphériques et des eaux de ruissellement à la pollution en pesticides des eaux pluviales 266
Figure 127. Flux des métaux pour les trois types d'occupation du sol 267
Figure 128. Synoptique des flux (g/ha actif) médians à l'échelle de l'événement pluvieux pour les trois bassins versants 270

Liste des tableaux

Tableau 1. Normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) fixées par la directive 2008/105/CE et la circulaire du 7 mai 2007 pour les eaux de surfaces intérieures (en µg/L) 36
Tableau 2. Récapitulatif des sources potentielles de polluants prioritaires organiques dans le milieu urbain 47
Tableau 3. LogKow des substances organiques considérées dans ScorePP (Seriki *et al.* 2008) 57
Tableau 4. Synthèse des concentrations des paramètres globaux (d10, d50 et d90) pour EUTS et EUTP sur OPUR (Gasperi *et al.* 2006a, 2006b) 62
Tableau 5. Concentrations en métaux dans les matrices urbaines (plage de valeurs mesurées : min -max, (médiane), [moyenne]) 68
Tableau 6. Concentrations des polluants prioritaires dans différentes matrices urbaines (en France) 69
Tableau 7. Concentrations en polluants prioritaires (µg/L) dans les eaux usées selon le type d'occupation du sol (Rule *et al.* 2006b) 71
Tableau 8. Teneurs en µg/g pour les organoétains en milieu urbain (min –max) 72
Tableau 9. Concentrations de certaines familles organiques dans les matrices urbaines à l'exutoire de bassins versants urbains (min -max, (médiane), [moyenne]) 72
Tableau 10. Variation de la concentration des NP en fonction de l'urbanisation (Fries and Puttmann 2004) 74
Tableau 11. Concentrations des alkylphénols dans l'atmosphère en fonction de l'occupation du sol min-max (moyenne) (Van Ry *et al.* 2000) 75
Tableau 12. Traceurs des sources d'émission de HAP d'après (Ravindra *et al.* 2008) 77
Tableau 13. Caractéristiques des sites expérimentaux 82
Tableau 14. Critères de choix et d'installation des préleveurs automatiques 92
Tableau 15. Liste des 88 polluants urbains 98
Tableau 16. Tableau de comparaison entre les laboratoires prestataires 107
Tableau 17. Analyses accréditées COFRAC utilisées par le laboratoire prestataire dans le cadre du screening 115
Tableau 18. Rendements et incertitudes pour les analyses en phases dissoute, particulaire et totale des organoétains, HAP, PCB, chlorophénols, alkylphénols et phtalates 119
Tableau 19. Rendements et incertitudes pour les analyses en phases dissoute, particulaire et totale des chlorobenzènes, BTEX et COHV 120
Tableau 20. Rendements et incertitudes analytiques pour les analyses en phases dissoute, particulaire et totale des pesticides 120
Tableau 21. Incertitudes et limites de quantification des métaux et des paramètres globaux (screening) 121
Tableau 22. Limites de quantification des polluants prioritaires de la DCE sur phases dissoute et particulaire 122
Tableau 23. LQ dans les phases dissoute et particulaire des substances n'appartenant pas à la DCE 123
Tableau 24. LQ des COV non polluants prioritaires 123
Tableau 25. LD pour les substances organiques 123
Tableau 26. Limites de détection des éléments métalliques quantifiés au Leesu 125
Tableau 27. Rendements, limites de quantification des HAP et PCB au Leesu 127
Tableau 28. Caractéristiques des événements pluvieux par site 135
Tableau 29. Récapitulatif des analyses pour les eaux pluviales 136
Tableau 30. Récapitulatif des analyses pour les retombées atmosphériques 138
Tableau 31. Récapitulatif des analyses pour les eaux usées en réseaux séparatif et unitaire 138
Tableau 32. Récapitulatif des analyses pour les dépôts 139
Tableau 33. Paramètres globaux des échantillons subissant une double analyse 142
Tableau 34. Synoptique sur le choix de la méthode analytique (« standard » ou « par screening ») à retenir suivant la famille et la matrice 161
Tableau 35. Nombre de substances dans les EP par site, par phase et par type 167
Tableau 36. Récapitulatif sur l'occurrence dans les EP en fonction de l'occupation des sols 174
Tableau 37. Nombre de substances dans les EU par site, par phase et par type 175
Tableau 38. Nombre de substances dans les dépôts de réseaux unitaires 180
Tableau 39. Substances identifiées par type de matrice, par phase et par site 182
Tableau 40. Données statistiques sur le nombre de substances quantifiées dans les matrices urbaines 183

Tableau 41. Bilan du type des substances observées sur les différentes matrices urbaines 183
Tableau 42. Comparaison des concentrations totales obtenues (µg/L) par les deux méthodes analytiques pour la mesure des métaux 191
Tableau 43. LogKp des alkylphénols dans les EP et les EUTS 197
Tableau 44. Teneurs en mg/kg.ms des polluants dans les eaux pluviales 205
Tableau 45. Teneurs en mg/kg.ms des polluants dans les eaux usées de temps sec (en réseaux séparatif et unitaire) et les dépôts de réseau unitaire 210
Tableau 46. Synoptique sur la répartition entre les phases dissoute et particulaire à retenir suivant la famille et la matrice 212
Tableau 47. Concentrations min-max et (moyennes) pour les paramètres globaux dans les EP 216
Tableau 48. Concentrations des paramètres globaux dans les eaux urbaines 217
Tableau 49. Concentrations des métaux dans les eaux pluviales 218
Tableau 50. Concentrations des métaux dans les eaux urbaines 219
Tableau 51. Concentrations des organoétains (ng/L) dans les eaux pluviales 220
Tableau 52. Concentrations (ng/L) en organoétains dans les eaux en milieu urbain (min-max-médiane) 221
Tableau 53. Concentrations des HAP dans les eaux pluviales 223
Tableau 54. Concentrations des HAP dans les eaux urbaines 227
Tableau 55. Concentrations des PCB dans les eaux pluviales 230
Tableau 56. Concentrations des alkylphénols dans les eaux pluviales 233
Tableau 57. Concentrations des alkylphénols dans les eaux urbaines 234
Tableau 58. Concentrations des pesticides dans les eaux pluviales urbaines en fonction de l'occupation des sols 236
Tableau 59. Concentration des pesticides dans les eaux urbaines 237
Tableau 60. Concentrations des pesticides occasionnellement mesurés 238
Tableau 61. Concentrations des COV dans les eaux pluviales en fonction de l'occupation du sol 239
Tableau 62. Concentrations des COV dans les eaux urbaines 239
Tableau 63. Classement des polluants selon le facteur de dilution maximal nécessaire vis-à-vis du milieu récepteur 242
Tableau 64. Impact des rejets d'eaux pluviales après et avant traitement de la pollution particulaire en considérant la limite de quantification : exemple d'une pluie pour ZAC Paris Rive Gauche (18/01/2009) .. 243
Tableau 65. Impact des rejets d'eaux pluviales après et avant traitement de la pollution particulaire en ne considérant pas la limite de quantification : exemple d'une pluie pour ZAC Paris Rive Gauche (18/01/2009) 244
Tableau 66. Comparaison de l'impact des rejets d'eaux pluviales lorsque les analyses sont faites par « méthode standard » (T) ou par « méthode screening » d'un même échantillon : exemple d'une pluie pour ZAC Paris Rive Gauche (18/01/2009) 245
Tableau 67. Paramètres globaux dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 251
Tableau 68. Flux des paramètres globaux dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 252
Tableau 69. Flux pour MES, DCO, NTK et P_t pour les trois types d'occupation du sol 253
Tableau 70. Coefficient de corrélation (r) entre les flux en MES et les différents paramètres des trois bassins versants 254
Tableau 71. Concentrations des HAP dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 256
Tableau 72. Flux des HAP dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 258
Tableau 73. Concentrations des PCB dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie. 260
Tableau 74. Flux des PCB dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 261
Tableau 75. Concentrations et flux en DEHP dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 264
Tableau 76. Concentrations des pesticides dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 265
Tableau 77. Flux des pesticides dans les retombées atmosphériques et les eaux pluviales à Sucy-en-Brie 265
Tableau 78. Flux (g/ha actif) des pesticides dans les eaux pluviales de trois sites assainis en séparatifs 266
Tableau 79. Synoptique de la contribution moyenne des retombées atmosphériques totaux (RT) et des eaux de ruissellement (ER) à la pollution des eaux pluviales 269
Tableau 80. Récapitulatif de l'occurrence des polluants quantifiés dans toutes les matrices urbaines analysées dans le cadre de ce travail 340

ANNEXES

Annexe 1 – Listes des polluants

Liste des polluants prioritaires – DCE 2000/60/CE

	Numéro CAS[1]	Numéro UE [2]	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore	
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	(X)***
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine	(X)***
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène	
(5)	s.o.	s.o.	Diphényléthers bromés (**)	X****
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C_{10-13}-Chloroalcanes (**)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyriphos	(X)***
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dichloroéthane	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	(X)***
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	(X)***
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	(X)***
	959-98-8	s.o.	(alpha-endosulfan)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoroanthène (*****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorocyclohexane	X
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isomère, Lindane)	
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	(X)***
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés	(X)***
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphthalène	(X)***
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylphénols	X
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphénol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols	(X)***
	140-66-9	s.o.	(para-tert-octylphénol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol	(X)***
(28)	s.o.	s.o.	Hydrocabures aromatiques polycycliques	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrène),	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthène),	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g, h, i)perylène),	
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthène),	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pyrène)	
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine	X***
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain	X
	36643-28-4	s.o.	(Tributylétain-cation)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzènes	(X)***
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline	(X)***

[1-] CAS: Chemical Abstract Services ; [2-] Numéro UE: Inventaire européen des produits chimiques commercialisés (EINECS) ou Liste européenne des substances chimiques notifiées (ELINCS) ;

s.o. : sans objet

* Lorsqu'un groupe de substances est retenu, un représentant typique de ce groupe est indiqué à titre de paramètre indicatif (entre parenthèses et sans numéro). Les contrôles sont ciblés sur ces substances types, sans exclure la possibilité de rajouter d'autres représentants, si nécessaire.

** Ces groupes de substances englobent généralement un très grand nombre de composés. Pour le moment, il n'est pas possible de fournir des paramètres indicatifs appropriés.

*** Cette substance prioritaire est soumise à révision pour sa possible identification comme "substance dangereuse prioritaire". La Commission adresse au Parlement européen et au Conseil une proposition en vue de la classification définitive de cette substance, au plus tard 12 mois après l'adoption de la liste. Cette révision n'affecte pas le calendrier prévu à l'article 16 de la directive 2000/60/CE pour les propositions de la Commission relatives aux contrôles.

**** Uniquement pentabromodiphényléther (numéro CAS 32534-81-9)

***** Le fluoranthène figure dans la liste en tant qu'indicateur d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques plus dangereux.

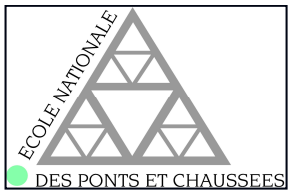
Liste des polluants urbains retenus dans cette étude

N°	Numéro CAS	Substance	DCE sp	DCE sdp	Autres
		pH au laboratoire			
		Conductivité au laboratoire			
		NTK total			
		Phosphore total			
		Matières en suspension (MES)			
		Demande chimique en oxygène (DCO)			
1	36643-28-4	Tributylétain cation		+	
2	1002-53-5	Dibutylétain cation			+
3	78763-54-9	Monobutylétain cation			+
4	7440-43-9	Cadmium et ses composés		+	
5	7439-92-1	Plomb et ses composés	+		
6	7439-97-8	Mercure et ses composés		+	
7	7440-02-0	Nickel et ses composés	+		
8	7440-38-2	Platine			+
9	7440-47-3	Chrome et ses composés			+
10	7440-50-8	Cuivre et ses composés			+
11	7440-66-6	Zinc et ses composés			+
		HAP total			
12	50-32-8	Benzo (a) Pyrène	+		
13	205-99-2	Benzo (b) Fluoranthène			+
14	191-24-2	Benzo (g,h,i) Pérylène			+
15	207-08-9	Benzo (k) Fluoranthène			+
16	193-39-5	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène			+
17	120-12-7	Anthracène	+		
18	91-20-3	Naphtalène	+		
19	206-44-0	Fluoranthène			+
20	208-96-8	Acénaphtylène			+
21	86-73-7	Fluorène			+
22	85-01-8	Phénanthrène		+	
23	129-00-0	Pyrène		+	
24	56-55-3	Benzo (a) anthracène		+	
25	218-01-9	Chrysène			+
26	53-70-3	Dibenzo(a,h) anthracène		+	
27	83-32-9	Acénaphtène		+	
	1336-36-3	PCB (somme des congénères)			
28		PCB 28			+
29		PCB 52			+
30		PCB 101			+
31		PCB 118			+
32		PCB 138			+
33		PCB 153			+
34		PCB 180			+
35		PCB 194			+
36	118-74-1	Hexachlorobenzène		+	
37	608-93-5	Pentachlorobenzène		+	
	12002-48-1	Trichlorobenzènes (mélange technique)			
38	120-82-1	1,2,4 trichlorobenzène	+		
39	87-61-6	1,2,3 trichlorobenzène	+		
40	108-70-3	1,3,5 trichlorobenzène	+		
41	71-43-2	Benzène	+		
42	100-41-4	Ethylbenzène			+
43	98-82-8	Isopropylbenzène			+
44	108-88-3	Toluène			+
45	1330-20-7	Xylènes (Somme o,m,p)			+
46	107-06-2	1,2 dichloroéthane	+		
47	75-09-2	Chlorure de méthylène	+		
48	87-68-3	Hexachlorobutadiène		+	
49	67-66-3	Chloroforme	+		

50	56-23-5	Tétrachlorure de carbone	+		
51	127-18-4	Tétrachloroéthylène	+		
52	79-01-6	Trichloroéthylène	+		
53	87-86-5	Pentachlorophénol	+		
54	59-50-7	4-chloro-3-méthylphénol			+
55	25154-52-3	Nonylphénols		+	
56	84852-15-3	4-(para)-nonylphénol		+	
57	140-66-9	para-tert-octylphénol	+		
58	1806-26-4	4-n-octylphénol			+
59		4-tert-butylphénol			+
		Diphényléthers bromés (total)			
60	32534-81-9	Pentabromodiphényléther		+	
61	32536-52-0	Octabromodiphényléther			+
62	1163-19-5	Décabromodiphényléther			+
63	15972-60-8	Alachlore	+		
64	309-00-2	Aldrine			+
65	72-20-8	Endrine			+
66	60-87-1	Dieldrine			+
67	789-02-6	DDT-2,4'			+
68	50-29-3	DDT-4,4'			+
69	465-73-6	Isodrine			+
70	959-98-8	alpha Endosulfan	+		
71	33213-65-9	béta Endosulfan	+		
72	608-73-1	gamma isomère - Lindane		+	
73	319-84-6	alpha Hexachlorocyclohexane		+	
74	470-90-6	Chlorfenvinphos	+		
75	2921-88-2	Chlorpyrifos	+		
76	1582-09-8	Trifluraline	+		
77	1912-24-9	Atrazine	+		
78	6190-65-4	Déséthylatrazine (DEA)			+
79	1007-28-9	Déséthylsimazine			+
80	122-34-9	Simazine	+		
81	330-54-1	Diuron	+		
82	34123-59-6	Isoproturon	+		
83	108-62-3	Métaldéhyde			+
84	61-82-5	Aminotriazole			+
85	38641-94-0	Glyphosate			+
86	83654-13-1	AMPA			+
87	85535-84-8	Chloroalcanes C10-C13		+	
88	117-81-7	Di (2-éthylhexyl)phtalate	+		

DCE sp : substances prioritaires
DCE sdp : substances dangereuses prioritaires

Annexe 2 – Cahier des charges



Cahier des charges d'analyses des eaux pluviales à l'exutoire des bassins versants

Contacts :
Sally ZGHEIB
Cereve, ENPC
6-8 avenue Blaise Pascal
Cité Descartes – Champs sur Marne
77455 MARNE LA VALLEE Cedex 2
tel : 01 64 15 37 58 e-mail : sally.zgheib@cereve.enpc.fr

Régis MOILLERON
Cereve, Université Paris 12 Val de Marne
61 avenue du Général de Gaulle
94010 CRETEIL
tel : 01 45 17 16 22 e-mail : moilleron@univ-paris12.fr

Ghassan CHEBBO
Cereve, ENPC
6-8 avenue Blaise Pascal
Cité Descartes – Champs sur Marne
77455 MARNE LA VALLEE Cedex 2
tel : 01 64 15 36 41 e-mail : chebbo@cereve.enpc.fr

Version: Mars 2007

1. CONTEXTE

Ce projet fait partie de la thèse réalisée par Mademoiselle Sally Zgheib sur les « Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux pluviales urbaines en lien avec l'usage du territoire » menée dans le cadre du programme de recherche OPUR 3 au CEREVE (Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement) à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Dans cette étude nous nous intéresserons à l'apport de polluants organiques et minéraux sous forme particulaire et dissoute par les eaux pluviales urbaines à l'exutoire de trois bassins versants présentant différentes occupation du sol.

Ainsi nous attachons une grande importance à l'analyse des polluants prioritaires de la Directive Cadre 2000/60/CE (liste des 33 substances) ainsi que d'autres substances pertinentes dans des échantillons d'eaux pluviales.

Ceci fait donc l'objet de ce cahier de charges, qui consiste à réaliser un « screening » quantitatif sur les phases particulaires et dissoutes de l'ensemble de ces substances. En plus, un « screening » qualitatif sera effectué sur les mêmes échantillons afin d'identifier d'autres polluants probablement présents dans l'échantillon sans qu'ils aient été retenus dans notre liste.

Ainsi, ce « screening » devrait porter sur des événements pluvieux (3 événements sur 3 sites), des échantillons d'eaux de ruissellements de toitures et de chaussées (3 échantillons par type de ruissellement sur 3 événements) et des échantillons d'eaux usées de temps sec (3 campagnes sur 3 sites). Il devrait fournir des ordres de grandeur des caractéristiques (concentrations, répartition dissous-particulaire) des polluants prioritaires dans ces eaux.

2. PRESCRIPTIONS GENERALES

2.1 Objet du cahier des prescriptions techniques

Le présent cahier de prescriptions est applicable aux opérations d'analyses chimiques et de transfert des données des substances polluantes aux CEREVE.

2.2 Champ d'application

Le CEREVE demande au laboratoire prestataire de réaliser :

- La réception des échantillons, leur conservation dans les conditions de réalisation des analyses ;
- La réalisation des analyses chimiques ;
- Les conditions de validation des résultats et de leur mise en forme ;
- La transmission des résultats au CEREVE sous formats papier et informatique décrivant les résultats d'analyses ;

2.3 Assurance qualité

Le prestataire décrira dans un mémoire les éléments suivants :

- La méthodologie générale utilisée pour les analyses ;
- Les procédures d'organisation visant à garantir la qualité de ces prestations, comprenant la qualification du personnel chargé des analyses ;
- La description des procédures qualité mises en place, dont la conservation des échantillons et la validation des méthodes et des résultats d'analyses ;
- Son expérience dans le domaine de l'analyse des substances polluantes (micropolluants organiques et métaux toxiques) ;
- Les méthodes qu'il utilisera pour la réalisation des analyses prescrites par substance ou famille de substances, les modes opératoires spécifiques utilisés ; les méthodes normalisées NF, EN ou ISO seront utilisées lorsqu'elles existent [-1-]

- Les limites de détection et de quantification et les incertitudes prévues pour les substances polluantes (micropolluants organiques et métaux de la liste des polluants jointe en annexe) ; les rendements d'extraction (ou taux de récupération) sont précisés dans le cas des polluants organiques ;
- La liste des substances ou de familles de substances qu'il ne pourrait pas analyser doit être précisée.

3. ECHANTILLONNAGE

- Les campagnes d'échantillonnage seront effectuées par le CEREVE.
- Le nombre, le volume, le conditionnement et l'identification des échantillons à prélever seront définis par le laboratoire d'analyse.
- L'identification des échantillons est réalisée par étiquetage des flacons portant : le nom du site, la date et l'heure du prélèvement, la nature et la quantité d'agents de préservation ajoutés (acide, agents d'extraction, etc.) suivant les prescriptions du laboratoire

4. TRANSMISSION DES ECHANTILLONS AU LABORATOIRE D'ANALYSES

Les échantillons seront transmis dans les 24 heures qui suivent la fin du prélèvement en respectant les conditions de conservation indiquées par le laboratoire. Ceci permettra un démarrage de la procédure analytique dans les 24 heures voire au plus tard 48 heures après la fin du prélèvement.

5. ANALYSE DES ECHANTILLONS

Les analyses chimiques seront réalisées pour l'ensemble des échantillons envoyés au laboratoire.

5.1. Schéma analytique

a- Le laboratoire détermine les paramètres généraux suivants : DCO (mg/l), MES (mg/l), pH, conductivité, aspect de l'échantillon, NTK total et phosphore.

b- Le laboratoire procède ensuite à l'identification et à la quantification systématique des substances ou famille de substances dont la liste est jointe en annexe 1, qui comprend notamment la liste des substances prioritaires de la DCE, ainsi que d'autres substances pertinentes pour les eaux pluviales, par les méthodes disponibles et validées, permettant d'atteindre les seuils de quantification les plus faibles. Dans la mesure où elles existent, les méthodes normalisées NF, EN ou ISO seront privilégiées.

5.2. Analyses des autres substances présentes dans les échantillons

Le laboratoire procèdera également à une identification des autres substances éventuellement présentes dans l'effluent. Pour cela il est suggéré d'opérer comme suit :

* Les extraits obtenus pour réaliser les analyses des composés organiques demandés au point 5.1.b, feront l'objet d'une analyse qualitative complémentaire par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) en mode scan.

* La détection d'une substance autre que celles citées dans la liste de l'annexe 1 donne lieu obligatoirement à son identification. Il est demandé au laboratoire de donner si possible (et si ce dosage ne nécessite pas la mise en oeuvre d'une technique analytique supplémentaire par rapport à celle devant être exécutées pour satisfaire au point 5.1.b) un ordre de grandeur de la concentration de cette substance avec une estimation du seuil de détection.

S'il arrivait cependant qu'un pic ne soit pas reconnu, son existence devrait être précisée avec la mention : « non reconnue ».

5.3. Critères et validation des méthodes de résultats

Le laboratoire respecte les points suivants :
* La limite de quantification (LQ) est mentionnée par le laboratoire et rappelée sur les résultats d'analyse. Des résultats numériques ne peuvent être fournis en dessous de la LQ. Celle-ci n'est valable que si des taux de récupération ont été réalisés à ce niveau.
* Les résultats concernant la détermination de l'incertitude et de la justesse des mesures sont présentés, ainsi que les rendements d'extraction (ou taux de récupération) pour les micropolluants organiques.
* Le laboratoire précise quels sont ses critères de validation des résultats d'analyse. Par exemple, un taux de récupération réalisé en parallèle sur un échantillon dopé avec l'ensemble des composés d'une famille de substances recherchées, permet de s'assurer qu'aucune dérive lors de la mise en oeuvre de la méthode, aucun problème d'appareil, de manipulation ou de réactif ne se sont produits et valide ainsi les résultats obtenus. L'utilisation d'étalons interne (ajoutés directement à l'échantillon avant l'extraction) constitue également un bon moyen de contrôle des résultats.

6. RAPPORT FINAL

Le rapport final, envoyé au CEREVE, doit présenter les points suivants :
a- Les remarques sur l'aspect des échantillons ;
b- Les conditions de réception des échantillons ;
c- Les tableaux renseignés de l'annexe 2 et 3 présentant les résultats pour :
* les paramètres MES, DCO, NTK, Phosphore, pH ;
* les phases dissoutes et particulaires pour l'ensemble des substances ou famille de substances;
* les autres substances détectées.
d- Pour chaque substance seront également fournis :
* la description des méthodes d'analyse et la validation des résultats ;
* les résultats concernant la détermination de l'incertitude et de la justesse des mesures ;
*les rendements d'extraction obtenus sont indiqués dans le cas des micropolluants organiques ;
* les problèmes éventuellement rencontrés lors du déroulement des analyses ;
e- Tous autres commentaires jugés utiles.

7. PRESENTATION DU DEVIS

Le devis devra au minimum comprendre le coût unitaire des différents éléments suivants :
* analyses chimiques par échantillon **;**
* rapport final.

Annexe A. Liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau

	Numéro CAS[1]	Numéro UE [2]	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore	
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	(X)***
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine	(X)***
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène	
(5)	s.o.	s.o.	Diphényléthers bromés (**)	X****
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C_{10-13}-Chloroalcanes (**)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyriphos	(X)***
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dichloroéthane	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	(X)***
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	(X)***
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	(X)***
	959-98-8	s.o.	(alpha-endosulfan)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoroanthène (*****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorocyclohexane	X
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isomère, Lindane)	
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	(X)***
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés	(X)***
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphthalène	(X)***
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylphénols	X
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphénol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols	(X)***
	140-66-9	s.o.	(para-tert-octylphénol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol	(X)***
(28)	s.o.	s.o.	Hydrocabures aromatiques polycycliques	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrène),	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthène),	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g, h, i)perylène),	
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthène),	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pyrène)	
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine	X***
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain	X
	36643-28-4	s.o.	(Tributylétain-cation)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzènes	(X)***
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline	(X)***

[1]- CAS: Chemical Abstract Services ;

[2]- Numéro UE: Inventaire européen des produits chimiques commercialisés (EINECS) ou Liste européenne des substances chimiques notifiées (ELINCS) ;

s.o. : sans objet

* Lorsqu'un groupe de substances est retenu, un représentant typique de ce groupe est indiqué à titre de paramètre indicatif (entre parenthèses et sans numéro). Les contrôles sont ciblés sur ces substances types, sans exclure la possibilité de rajouter d'autres représentants, si nécessaire.

** Ces groupes de substances englobent généralement un très grand nombre de composés. Pour le moment, il n'est pas possible de fournir des paramètres indicatifs appropriés.

*** Cette substance prioritaire est soumise à révision pour sa possible identification comme "substance dangereuse prioritaire". La Commission adresse au Parlement européen et au Conseil une proposition en vue de la classification définitive de cette substance, au plus tard 12 mois après l'adoption de la liste. Cette révision n'affecte pas le calendrier prévu à l'article 16 de la directive 2000/60/CE pour les propositions de la Commission relatives aux contrôles.

**** Uniquement pentabromodiphényléther (numéro CAS 32534-81-9)

***** Le fluoranthène figure dans la liste en tant qu'indicateur d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques plus dangereux.

La liste des substances choisies :

Les substances de la DCE				
	Numéro CAS	Numéro UE	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	(X)***
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine	(X)***
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène	
(5)	s.o.	s.o.	Diphényléthers bromés (**)	X****
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C_{10-13}-Chloroalcanes (**)	X
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dichloroéthane	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	(X)***
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	(X)***
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoroanthène (*****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	(X)***
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés	(X)***
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphthalène	(X)***
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylphénols	X
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphénol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols	(X)***
	140-66-9	s.o.	(para-tert-octylphénol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol	(X)***
(28)	s.o.	s.o.	Hydrocabures aromatiques polycycliques	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrène),	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthène),	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g, h, i)perylène),	
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthène),	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pyrène)	
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine	X***
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain	X
	36643-28-4	s.o.	(Tributylétain-cation)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzènes	(X)***
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)	
Les substances supplémentaires				
	13454-96		Platine	
	7440-47-3		Chrome	
	7440-50-8		Cuivre	
	7440-66-6		Zinc	
	83-32-9		Acénaphtène	
	208-96-8		Acénaphtylène	
	86-73-7		Fluorène	
	85-01-8		phénanthrène	
	129-00-0		Pyrène	
	56-55-3		Benzo (a) anthracène	
	218-01-9		Chrysène	
	53-70-3		Dibenzo (a,h) anthracène	
			4-chloro-3-méthylphénol	
			Dibutylétain	
			Monobutylétain	
	1336-36-3		PCB (somme des 7 congénères)	
			PCB 28	
			PCB 52	
			PCB 101	
			PCB 118	
			PCB 138	
			PCB 153	
			PCB 180	
			PCB 194	
	6190-65-4		Deséthylatrazine (DEA)	
			Deséthylsimazine	
	38641-94-0		Glyphosate	
	83654-13-1		AMPA	
	61-82-5		Aminotriazole	
	9002-91-9		métaldéhyde	

Annexe B : Renseignements sur les analyses

Nom du responsable du laboratoire :
Adresse :
Téléphone :
Fax :
Email :
Nombre d'échantillons reçus :
Date de réception des échantillons :
Date de lancement des analyses :

Annexe C : Fiche de résultats du dissous

Renseignements sur l'échantillon analysé		Nom de l'échantillon						
		Date d'échantillonnage						
		Aspect de l'échantillon						
		Date d'analyse						
	Référence*	**Paramètres**	**Numéro CAS**	**Méthode d'analyse**	**Limites ou Seuils (µg/L)**		**Unité**	**Résultats**
					Détection	**Quantification**		
Organo-Etains	**30**	Composés du tributylétain	688-73-3				µg/L	
	30.	Tributylétain cation	36643-28-4				µg/L	
		Dibutylétain					µg/L	
		Monobutylétain					µg/L	
Métaux	**6**	Cadmium et ses composés	7440-43-9				µg/L	
	20	Plomb et ses composés	7439-92-1				µg/L	
	21	Mercure et ses composés	7439-97-6				µg/L	
	23	Nickel et ses composés	7440-02-0				µg/L	
		Platine	13454-96				µg/L	
		Chrome	7440-47-3				µg/L	
		Cuivre	7440-50-8				µg/L	
		Zinc	7440-66-6				µg/L	
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	**28**	HAP total					µg/L	
	28	Benzo (a) pyrène	50-32-8				µg/L	
	28	Benzo (b) fluoranthène	205-99-2				µg/L	
	28	Benzo (g,h,i) pérylène	191-24-2				µg/L	
	28	Benzo (k) fluoranthène	207-08-9				µg/L	
	28	Indeno (1,2,3-cd) pyrène	193-39-5				µg/L	
	2	Anthracène	120-12-7				µg/L	
	15	Fluoranthène	206-44-0				µg/L	
	22	Naphtalène	91-20-3				µg/L	
		Acénaphtène	83-32-9				µg/L	
		Acénaphtylène	208-96-8				µg/L	
		Fluorène	86-73-7				µg/L	
		phénanthrène	85-01-8				µg/L	
		pyrène	129-00-0				µg/L	
		Benzo (a) anthracène	56-55-3				µg/L	
		chrysène	218-01-9				µg/L	
		Dibenzo (a,h) anthracène	53-70-3				µg/L	
PolyChloroBiphényls		PCB (somme des 7 congénères)	1336-36-3				µg/L	

Renseignements sur l'échantillon analysé		Nom de l'échantillon						
		Date d'échantillonnage						
		Aspect de l'échantillon						
		Date d'analyse						
	Référence*	**Paramètres**	**Numéro CAS**	**Méthode d'analyse**	**Limites ou Seuils (µg/L)**		**Unité**	**Résultats**
					Détection	**Quantification**		
(PCB)		*PCB 28*					µg/L	
		PCB 52					µg/L	
		PCB 101					µg/L	
		PCB 118					µg/L	
		PCB 138					µg/L	
		PCB 153					µg/L	
		PCB 180					µg/L	
		PCB 194					µg/L	
Chlorophénols	27	Pentachlorophénol	87-86-5				µg/L	
		4-chloro-3-méthylphénol	59-50-7				µg/L	
Alkylphénols	24	Nonylphénols	25154-52-3				µg/L	
	24	4-para-nonylphénol	104-40-5				µg/L	
	25	Octylphénols	1806-26-4				µg/L	
	25	Para-tert-octylphénol	140-66-9				µg/L	
Diphényléthers bromés	**5**	Diphényléthers bromés					µg/L	
		pentabromodiphényléther					µg/L	
		octabromodiphényléther					µg/L	
		décabromodiphényléther					µg/L	
Pesticides	**3**	Atrazine	1912-24-9				µg/L	
		Deséthylatrazine (DEA)	6190-65-4				µg/L	
	13	Diuron	330-54-1				µg/L	
	19	Isoproturon	34123-59-6				µg/L	
	29	Simazine	122-34-9				µg/L	
		Deséthylsimazine					µg/L	
		Glyphosate	38641-94-0				µg/L	
		AMPA	83654-13-1				µg/L	
		Aminotriazole	61-82-5				µg/L	
		métaldéhyde	9002-91-9				µg/L	
Chlorobenzènes	**16**	Hexachlorobenzène	118-74-1				µg/L	
	26	Pentachlorobenzène	608-93-5				µg/L	
	31	Trichlorobenzènes (mélange	12002-48-1				µg/L	

Renseignements sur l'échantillon analysé		Nom de l'échantillon						
		Date d'échantillonnage						
		Aspect de l'échantillon						
		Date d'analyse						
	Référence*	**Paramètres**	**Numéro CAS**	**Méthode d'analyse**	**Limites ou Seuils (µg/L)**		**Unité**	**Résultats**
					Détection	**Quantification**		
		technique)						
	31	1,2,4 Trichlorobenzène	120-82-1				µg/L	
Benzène (BTEX)	**4**	Benzène	71-43-2				µg/L	
Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV)	**10**	1,2 dichloroéthane	107-06-2				µg/L	
	11	Dichlorométhane	75-09-2				µg/L	
	17	Hexachlorobutadiène	87-68-3				µg/L	
	32	Chloroforme	67-66-3				µg/L	
Autres	**7**	Chloroalcanes C10-C13	85535-84-8				µg/L	
Autres substances détectées							µg/L	
							µg/L	
							µg/L	
							µg/L	
							µg/L	

* **N° liste 33 substances**

Dans le tableau de résultats, les substances non détectées seront indiquées ND ; les substances détectées mais non quantifiables seront indiquées comme <LQ (avec mention de la valeur de la limite de quantification).

Annexe D : Fiche de résultats du particulaire

Renseignements sur l'échantillon analysé		Nom de l'échantillon						
		Date d'échantillonnage						
		Aspect de l'échantillon						
		Date d'analyse						
	Référence*	**Paramètres**	**Numéro CAS**	**Méthode d'analyse**	**Limites ou Seuils**		**Unité**	**Résultats**
					Détection	**Quantification**		
Paramètres de base (analyses sur le total)		Température à réception au laboratoire					°C	
		pH					pH	
		Conductivité					µS/cm	
		NTK total					mgN/L	
		Phosphore total					mgP/L	
		Matières en suspension (MES)					mg/L	
		Demande chimique en oxygène (DCO)					mg/L	
Organo-Etains	**30**	Composés du tributylétain	688-73-3				µg/g	
	30.	Tributylétain cation	36643-28-4				µg/g	
		Dibutylétain					µg/g	
		Monobutylétain					µg/g	
Métaux	**6**	Cadmium et ses composés	7440-43-9				µg/g	
	20	Plomb et ses composés	7439-92-1				µg/g	
	21	Mercure et ses composés	7439-97-6				µg/g	
	23	Nickel et ses composés	7440-02-0				µg/g	
		Platine	13454-96				µg/g	
		Chrome	7440-47-3				µg/g	
		Cuivre	7440-50-8				µg/g	
		Zinc	7440-66-6				µg/g	
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	**28**	HAP total					µg/g	
	28	Benzo (a) pyrène	50-32-8				µg/g	
	28	Benzo (b) fluoranthène	205-99-2				µg/g	
	28	Benzo (g,h,i) pérylène	191-24-2				µg/g	
	28	Benzo (k) fluoranthène	207-08-9				µg/g	
	28	Indeno (1,2,3-cd) pyrène	193-39-5				µg/g	
	2	Anthracène	120-12-7				µg/g	
	15	Fluoranthène	206-44-0				µg/g	

Renseignements sur l'échantillon analysé	Nom de l'échantillon	
	Date d'échantillonnage	
	Aspect de l'échantillon	
	Date d'analyse	

	Référence*	**Paramètres**	**Numéro CAS**	**Méthode d'analyse**	**Limites ou Seuils**		**Unité**	**Résultats**
					Détection	**Quantification**		
	22	Naphtalène	91-20-3				µg/g	
		Acénaphtène	83-32-9				µg/g	
		Acénaphtylène	208-96-8				µg/g	
		Fluorène	86-73-7				µg/g	
		phénanthrène	85-01-8				µg/g	
		pyrène	129-00-0				µg/g	
		Benzo (a) anthracène	56-55-3				µg/g	
		chrysène	218-01-9				µg/g	
		Dibenzo (a,h) anthracène	53-70-3				µg/g	
PolyChloroBiphényls (PCB)		PCB (somme des 7 congénères)	1336-36-3				µg/g	
		PCB 28					µg/g	
		PCB 52					µg/g	
		PCB 101					µg/g	
		PCB 118					µg/g	
		PCB 138					µg/g	
		PCB 153					µg/g	
		PCB 180					µg/g	
		PCB 194					µg/g	
Chlorophénols	27	Pentachlorophénol	87-86-5				µg/g	
		4-chloro-3-méthylphénol	59-50-7				µg/g	
Alkylphénols	24	Nonylphénols	25154-52-3				µg/g	
	24	4-para-nonylphénol	104-40-5				µg/g	
	25	Octylphénols	1806-26-4				µg/g	
	25	Para-tert-octylphénol	140-66-9				µg/g	
Diphényléthers bromés	**5**	Diphényléthers bromés					µg/g	
		pentabromodiphényléther					µg/g	
		octabromodiphényléther					µg/g	
		décabromodiphényléther					µg/g	
Pesticides	**3**	Atrazine	1912-24-9				µg/g	
		Deséthylatrazine (DEA)	6190-65-4				µg/g	
	13	Diuron	330-54-1				µg/g	

Renseignements sur l'échantillon analysé		Nom de l'échantillon						
		Date d'échantillonnage						
		Aspect de l'échantillon						
		Date d'analyse						
	Référence*	**Paramètres**	**Numéro CAS**	**Méthode d'analyse**	**Limites ou Seuils**		**Unité**	**Résultats**
					Détection	**Quantification**		
	19	Isoproturon	34123-59-6				µg/g	
	29	Simazine	122-34-9				µg/g	
		Deséthylsimazine					µg/g	
		Glyphosate	38641-94-0				µg/g	
		AMPA	83654-13-1				µg/g	
		Aminotriazole	61-82-5				µg/g	
		métaldéhyde	9002-91-9				µg/g	
Chlorobenzènes	**16**	Hexachlorobenzène	118-74-1				µg/g	
	26	Pentachlorobenzène	608-93-5				µg/g	
	31	Trichlorobenzènes (mélange technique)	12002-48-1				µg/g	
	31	1,2,4 Trichlorobenzène	120-82-1				µg/g	
Benzène (BTEX)	**4**	Benzène	71-43-2				µg/g	
Composés Organiques Halogénés Volatils (COHV)	**10**	1,2 dichloroéthane	107-06-2				µg/g	
	11	Dichlorométhane	75-09-2				µg/g	
	17	Hexachlorobutadiène	87-68-3				µg/g	
	32	Chloroforme	67-66-3				µg/g	
Autres	**7**	Chloroalcanes C10-C13	85535-84-8				µg/g	
Autres substances détectées							µg/g	
							µg/g	
							µg/g	
							µg/g	
							µg/g	

* **Nº liste 33 substances** Dans le tableau de résultats, les substances non détectées seront indiquées ND ; les substances détectées mais non quantifiables seront indiquées comme <LQ (avec mention de la valeur de la limite de quantification).

Annexe 3 - Analyses sur les phases particulaires, dissoutes et totales des polluants urbains

Trois formes d'un échantillon sont envoyées à chaque campagne de mesure au laboratoire d'analyse : l'échantillon brut (T), la phase dissoute (D) et la phase particulaire (P). Les pesticides tels que l'atrazine, la DEA, la simazine, le diuron, l'isoproturon et le métaldéhyde ne pourront être analysés que sur la phase dissoute et la phase particulaire. Les analyses systématiques des polluants urbains sur ces trois formes sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

N°	Famille	Numéro CAS	Nom de la substance	Méthode d'analyse	Total	Dissous	Particulaire
	Paramètres de base		Température a réception au laboratoire		+		
			pH au laboratoire	NF T90-008*	+		
			Conductivité au laboratoire	NF EN 27888	+		
			NTK total	NF EN 25663*	+		
			Phosphore total	NF EN ISO 11885	+		
			Matières en suspension (MES)	NF EN 872*	+		
			Demande chimique en oxygène (DCO)	NF T90-101*	+		
1	Organoétains	36643-28-4	Tributylétain cation	ISO 17353		+	+
2		1002-53-5	Dibutylétain cation	ISO 17353		+	+
3		78763-54-9	Monobutylétain cation	ISO 17353		+	+
4	Métaux	7440-43-9	Cadmium et ses composés	NF EN ISO 11885*	+	+	
5		7439-92-1	Plomb et ses composés	NF EN ISO 11885*	+	+	
6		7439-97-8	Mercure et ses composés	NF EN 1483*	+	+	
7		7440-02-0	Nickel et ses composés	NF EN ISO 11885*	+	+	
8		7440-38-2	Platine	NF EN ISO 11885	+	+	
9		7440-47-3	Chrome et ses composés	NF EN ISO 11885*	+	+	
10		7440-50-8	Cuivre et ses composés	NF EN ISO 11885*	+	+	
11		7440-66-6	Zinc et ses composés	NF EN ISO 11885*	+	+	
	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)		HAP total			+	+
12		50-32-8	Benzo (a) Pyrène	ISO 17993*		+	+
13		205-99-2	Benzo (b) Fluoranthène	ISO 17993*		+	+
14		191-24-2	Benzo (g,h,i) Pérylène	ISO 17993*		+	+
15		207-08-9	Benzo (k) Fluoranthène	ISO 17993*		+	+
16		193-39-5	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	ISO 17993*		+	+
17		120-12-7	Anthracène	ISO 17993*		+	+
18		91-20-3	Naphtalène	ISO 17993*		+	+
19		206-44-0	Fluoranthène	ISO 17993*		+	+
20		208-96-8	Acénaphtylène	ISO 17993*		+	+
21		86-73-7	Fluorène	ISO 17993*		+	+
22		85-01-8	Phénanthrène	ISO 17993*		+	+
23		129-00-0	Pyrène	ISO 17993*		+	+
24		56-55-3	Benzo (a) anthracène	ISO 17993*		+	+
25		218-01-9	Chrysène	ISO 17993*		+	+
26		53-70-3	Dibenzo(a,h) anthracène	ISO 17993*		+	+
27		83-32-9	Acénaphtène	ISO 17993		+	+
	PolyChloroBiphényls (PCB)	1336-36-3	PCB (somme des congénères)			+	+
28			PCB 28	ISO 6468*		+	+
29			PCB 52	ISO 6468*		+	+
30			PCB 101	ISO 6468*		+	+

N°	Famille	Numéro CAS	Nom de la substance	Méthode d'analyse	Total	Dissous	Particulaire
31			PCB 118	ISO 6468*		+	+
32			PCB 138	ISO 6468*		+	+
33			PCB 153	ISO 6468*		+	+
34			PCB 180	ISO 6468*		+	+
35			PCB 194	ISO 6468		+	+
36	**Chlorobenzènes**	118-74-1	Hexachlorobenzène	ISO 6468	+		
37		608-93-5	Pentachlorobenzène	ISO 6468	+		
		12002-48-1	Trichlorobenzènes (mélange technique)		+		
38		120-82-1	1,2,4 trichlorobenzène	NF ISO 11423-1	+		
39		87-61-6	1,2,3 trichlorobenzène	NF ISO 11423-1	+		
40		108-70-3	1,3,5 trichlorobenzène	NF ISO 11423-1	+		
41	**Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène (BTEX)**	71-43-2	Benzène	NF ISO 11423-1*	+		
42		100-41-4	Ethylbenzène	NF ISO 11423-1*	+		
43		98-82-8	Isopropylbenzène	NF ISO 11423-1	+		
44		108-88-3	Toluène	NF ISO 11423-1*	+		
45		1330-20-7	Xylènes (Somme o,m,p)	NF ISO 11423-1*	+		
46	**Composés organiques Halogénés Volatils (COHV)**	107-06-2	1,2 dichloroéthane	NF EN ISO 10301*	+		
47		75-09-2	Chlorure de méthylène	NF EN ISO 10301	+		
48		87-68-3	Hexachlorobutadiène	ISO 6468	+		
49		67-66-3	Chloroforme	NF EN ISO 10301*	+		
50		56-23-5	Tétrachlorure de carbone	NF EN ISO 10301*		+	+
51		127-18-4	Tétrachloroéthylène	NF EN ISO 10301*		+	+
52		79-01-6	Trichloroéthylène	NF EN ISO 10301*		+	+
53	**Chlorophénols**	87-86-5	Pentachlorophénol	NF EN 12673		+	+
54		59-50-7	4-chloro-3-méthylphénol	NF EN 12673		+	+
55	**Alkylphénols**	25154-52-3	Nonylphénols	ISO 18857-1		+	+
56		84852-15-3	4-(para)-nonylphénol	ISO 18857-1			
57		140-66-9	para-tert-octylphénol	ISO 18857-1		+	+
58		1806-26-4	4-n-octylphénol	ISO 18857-2		+	+
59			4-tert-butylphénol	ISO 18857-1		+	+
	Diphényléthers bromés		Diphényléthers bromés (total)			+	+
60		32534-81-9	Pentabromodiphényléther	ISO 22032		+	+
61		32536-52-0	Octabromodiphényléther	ISO 22032		+	+
62		1163-19-5	Décabromodiphényléther	ISO 22032		+	+
63	**Pesticides**	15972-60-8	Alachlore	INTERNE GC/MS		+	+
64		309-00-2	Aldrine	ISO 6468*		+	+
65		72-20-8	Endrine	ISO 6468*		+	+
66		60-87-1	Dieldrine	ISO 6468*		+	+
67		789-02-6	DDT-2,4'	ISO 6468*		+	+
68		50-29-3	DDT-4,4'	ISO 6468*		+	+
69		465-73-6	Isodrine	ISO 6468		+	+
70		959-98-8	alpha Endosulfan	ISO 6468*		+	+
71		33213-65-9	béta Endosulfan	ISO 6468*		+	+
72		608-73-1	gamma isomère - Lindane	ISO 6468*		+	+
73		319-84-6	alpha Hexachlorocyclohexane	ISO 6468		+	+
74		470-90-6	Chlorfenvinphos	NF EN 12918*		+	+
75		2921-88-2	Chlorpyrifos	NF EN 12918*		+	+
76		1582-09-8	Trifluraline	INTERNE GC/MS		+	+
77		1912-24-9	Atrazine	NF EN ISO 11369		+	+
78		6190-65-4	Déséthylatrazine (DEA)	NF EN ISO 11369		+	+
79		1007-28-9	Déséthylsimazine	NF EN ISO 11369		+	+
80		122-34-9	Simazine	NF EN ISO 11369		+	+
81		330-54-1	Diuron	NF EN ISO 11369		+	+
82		34123-59-6	Isoproturon	NF EN ISO 11369		+	+
83		108-62-3	Métaldéhyde	Interne HPLC/MS/MS		+	+
84		61-82-5	Aminotriazole	Interne HPLC/fluo*		+	+
85		38641-94-0	Glyphosate	Interne HPLC/fluo*			+
86		83654-13-1	AMPA	Interne HPLC/fluo*			+
87	**Autres**	85535-84-8	Chloroalcanes C10-C13	Interne GC/ECD		+	
88	**Phtalates**	117-81-7	Di (2-éthylhexyl)phtalate	Interne GC/MS	+		

** Méthode d'analyse accréditée COFRAC*

Annexe 4 – Comparaison D/P vs T

Les tableaux ci-dessous récapitulent les concentrations mesurées dans les EP et les EU avec les limites de quantification et de détection propres à chaque échantillon. Les cases grisées dans les tableaux indiquent que la concentration est inférieure à LD. La valeur de la LD est alors attribuée à la concentration lorsque la substance est au moins détectée sur l'une des phases (D ou P ou T).

Eaux pluviales

site	Noisy-le-Grand						
date	21 avril 2008						
MES (mg/L)	71						
	LD-D et T	LDp	LQ-P	LQ-D	P	D	T
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
TBT	0,025	0,005	0,012	0,05	0,01	<LD	<LD
DBT	0,025	0,005	0,012	0,05	0,02	<LD	0,03
MBT	0,025	0,005	0,012	0,05	0,04	0,03	0,04
N	0,01	0,001	0,002	0,05	0,02	0,07	0,07
Acyl	0,005	0,001	0,002	0,01	0,003	<LD	<LD
Ace	0,001	0,001	0,002	0,02	0,01	<LD	0,01
F	0,005	0,001	0,002	0,01	0,01	0,01	0,01
P	0,005	0,001	0,002	0,01	0,06	0,03	0,04
A	0,005	0,001	0,002	0,01	0,01	<LD	<LD
Fluo	0,005	0,001	0,002	0,01	0,09	0,01	0,04
Pyr	0,005	0,001	0,002	0,01	0,09	0,02	0,04
Chry	0,005	0,001	0,002	0,01	0,03	<LD	0,01
B(a)A	0,005	0,001	0,002	0,01	0,08	<LD	0,01
B(a)P	0,005	0,001	0,002	0,01	0,03	<LD	0,01
B(b)F	0,005	0,001	0,002	0,01	0,02	<LD	0,01
B(k)F	0,005	0,001	0,002	0,01	0,07	<LD	0,01
BP	0,005	0,001	0,002	0,01	0,01	<LD	<LD
IP	0,005	0,001	0,002	0,01	0,06	<LD	0,01
D(a,h)A	0,005	0,001	0,002	0,01	0,04	<LD	0,01
PCB 28	0,02	0,001	0,002	0,03	0.00142	<LD	<LD
PCB 52	0,02	0,001	0,002	0,03	<LD	<LD	<LD

PCB 101	**0,02**	**0,001**	**0,002**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
PCB 118	**0,02**	**0,001**	**0,002**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
PCB 138	**0,02**	**0,001**	**0,002**	**0,03**	0.00213	<LD	<LD
PCB 153	**0,02**	**0,001**	**0,002**	**0,03**	0.00284	<LD	<LD
PCB 180	**0,02**	**0,001**	**0,002**	**0,03**	0.00142	<LD	<LD
PCB 194	**0,02**	**0,001**	**0,002**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobenzène	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Pentachlorobenzène	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Pentachlorophénol	**0,1**	**0,021**	**0,043**	**0,2**	<LD	<LD	<LD
4-chloro-3-méthylphénol	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Nonylphénols	**0,1**	**0,011**	**0,021**	**0,2**	0,92	0,67	0,84
4-(para)-nonylphénol	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
para-tert-octylphénol	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	0,01	0,05	0,05
4-ter-butyl phénol	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	0,02	0,11	0,07
4-n-octylphénol	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	0,02	<LD	<LD
Pentabromodiphényléther	**0,003**	**0,001**	**0,001**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Octabromodiphényléther	**0,003**	**0,001**	**0,001**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Décabromodiphényléther	**0,003**	**0,001**	**0,001**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Alachlore	**0,02**	**0,006**	**0,011**	**0,05**	<LD	<LD	<LD
Aldrine	**0,03**	**0,004**	**0,007**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Endrine	**0,03**	**0,006**	**0,011**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Dieldrine	**0,03**	**0,004**	**0,007**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
DDT-2,4'	**0,02**	**0,004**	**0,007**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
DDT-4,4'	**0,02**	**0,004**	**0,007**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
Isodrine	**0,02**	**0,004**	**0,007**	**0,05**	<LD	<LD	<LD
alpha Endosulfan	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
béta Endosulfan	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
gamma isomère - Lindane	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
alpha Hexachlorocyclohexane	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Chlorpyrifos	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Trifluraline	**0,05**	**0,011**	**0,021**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Atrazine	**0,01**	**0,004**	**0,007**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Déséthylatrazine (DEA)	**0,01**	**0,004**	**0,007**	**0,02**	<LD	0,01	0,01
Déséthylsimazine	**0,01**	**0,004**	**0,007**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Simazine	**0,01**	**0,004**	**0,007**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Diuron	**0,01**	**0,004**	**0,007**	**0,02**	<LD	0,44	0,44
Isoproturon	**0,01**	**0,004**	**0,007**	**0,02**	<LD	0,01	<LD

Métaldéhyde	**0,02**	**0,004**	**0,007**	**0,05**	<LD	<LD	<LD
Aminotriazole	**0,03**	**0,005**	**0,009**	**0,05**	0,5	0,53	0,65
Glyphosate	**0,03**	**0,005**	**0,009**	**0,05**	0,83	0,83	0,1
AMPA	**0,03**	**0,005**	**0,009**	**0,05**	0,66	0,73	<LD
Chloroalcanes C10-C13	**3,3**	**2,343**	**7,1**	**10**	<LD	<LD	<LD
Di (2-éthylhexyl)phtalate	**2**	**0,178**	**0,355**	**5**	8,3	15,26	140

site	**Sucy-en-Brie (EP)**						
date	**7 avril 2009**						
MES (mg/L)	**270**						
	LD-D et T	**LDp**	**LQ-P**	**LQ-D**	**P**	**D**	**T**
	µg/L	**µg/L**	**µg/L**	**µg/L**	µg/L	µg/L	µg/L
TBT	**0,01**	**0,005**	**0,0189**	**0,02**	0,02	<LD	0,06
DBT	**0,01**	**0,005**	**0,0189**	**0,02**	0,09	<LD	<LD
MBT	**0,01**	**0,005**	**0,0189**	**0,02**	0,18	<LD	0,02
N	**0,01**	**0,001**	**0,0027**	**0,05**	0,02	0,05	0,02
Acyl	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,01	0,01	<LD
Ace	**0,001**	**0,001**	**0,0027**	**0,02**	0,02	<LD	<LD
F	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,02	<LD	<LD
P	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,23	0,06	0,04
A	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,03	<LD	<LD
Fluo	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,49	0,03	0,44
Pyr	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,41	0,05	0,44
Chry	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,18	<LD	0,13
B(a)A	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,32	<LD	0,21
B(a)P	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,002**	0,2	0,0044	0,14
B(b)F	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,14	<LD	0,12
B(k)F	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,43	0,01	0,14
BP	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,05	<LD	0,05
IP	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,25	0,01	0,21
D(a,h)A	**0,005**	**0,001**	**0,0027**	**0,01**	0,2	<LD	0,12
PCB 28	**0,05**	**0,001**	**0,0027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 52	**0,05**	**0,001**	**0,0027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 101	**0,05**	**0,001**	**0,0027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 118	**0,05**	**0,001**	**0,0027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 138	**0,05**	**0,001**	**0,0027**	**0,1**	0.0027	<LD	<LD
PCB 153	**0,05**	**0,001**	**0,0027**	**0,1**	0.0027	<LD	<LD
PCB 180	**0,05**	**0,001**	**0,0027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 194	**0,05**	**0,001**	**0,0027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobenzène	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD

Pentachlorobenzène	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Pentachlorophénol	**0,25**	**0,029**	**0,108**		<LD	<LD	<LD
4-chloro-3-méthylphénol	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,5**	<LD	<LD	<LD
Nonylphénols	**0,1**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	4,75	0,49	3,7
4-(para)-nonylphénol	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,2**	<LD	<LD	<LD
para-tert-octylphénol	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	0,1	0,12
4-ter-butyl phénol	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	0,12	0,12
4-n-octylphénol	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Pentabromodiphényléther	**0,003**	**0,001**	**0,0054**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Octabromodiphényléther	**0,003**	**0,001**	**0,0054**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Décabromodiphényléther	**0,003**	**0,001**	**0,0054**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Alachlore	**0,02**	**0,004**	**0,0135**	**0,05**	<LD	<LD	<LD
Aldrine	**0,02**	**0,002**	**0,0081**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
Endrine	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Dieldrine	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
DDT-2,4'	**0,02**	**0,002**	**0,0081**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
DDT-4,4'	**0,02**	**0,002**	**0,0081**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
Isodrine	**0,02**	**0,002**	**0,0081**	**0,05**	<LD	<LD	<LD
alpha Endosulfan	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
béta Endosulfan	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
gamma isomère - Lindane	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
alpha Hexachlorocyclohexane	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Chlorpyrifos	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Trifluraline	**0,05**	**0,007**	**0,027**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Atrazine	**0,01**	**0,015**	**0,054**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Déséthylatrazine (DEA)	**0,01**	**0,015**	**0,054**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Déséthylsimazine	**0,01**	**0,015**	**0,054**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Simazine	**0,01**	**0,015**	**0,054**	**0,02**	<LD	0,02	0,02
Diuron	**0,01**	**0,015**	**0,054**	**0,02**	<LD	1,7	1,6
Isoproturon	**0,01**	**0,015**	**0,054**	**0,02**	<LD	0,09	0,07
Métaldéhyde	**0,02**	**0,015**	**0,054**	**0,04**	<LD	0,06	0,04
Aminotriazole	**0,03**	**0,007**	**0,027**	**0,05**	0,72	0,77	0,39
Glyphosate	**0,03**	**0,007**	**0,027**	**0,05**	230	232,24	<LD
AMPA	**0,1**	**0,007**	**0,027**	**0,25**	9,3	9,37	1
Chloroalcanes C10-C13	**3,3**	**7,29**	**27**	**10**	<LD	<LD	<LD
Di (2-éthylhexyl)phtalate	**2**	**0,365**	**1,35**	**5**	5	26,6	98

site	ZAC Paris Rive Gauche (EP)						
date	18 janvier 2009						
MES (mg/L)	380						
	LD-D et T	LDp	LQ-P	LQ-D	P	D	T
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
TBT	0,01	0,0152	0,0304	0,02	<LD	<LD	<LD
DBT	0,01	0,0152	0,0304	0,02	0,16	<LD	0,02
MBT	0,01	0,0152	0,0304	0,02	0,11	<LD	<LD
N	0,01	0,0019	0,0038	0,05	0,06	0,23	0,35
Acyl	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,02	0,01	0,01
Ace	0,01	0,0019	0,0038	0,02	0,03	<LD	<LD
F	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,05	0,01	0,02
P	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,65	0,08	0,27
A	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,06	0,01	0,02
Fluo	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,91	0,03	0,35
Pyr	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,99	0,03	0,41
Chry	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,03	<LD	0,09
B(a)A	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,07	<LD	0,2
B(a)P	0,001	0,0019	0,0038	0,002	0,3	0,0136	0,08
B(b)F	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,22	<LD	0,05
B(k)F	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,65	<LD	0,1
BP	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,1	<LD	<LD
IP	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,46	<LD	0,21
D(a,h)A	0,005	0,0019	0,0038	0,01	0,3	<LD	0,13
PCB 28	0,05	0,0019	0,0038	0,1	0.004	<LD	<LD
PCB 52	0,05	0,0019	0,0038	0,1	<LD	<LD	<LD
PCB 101	0,05	0,0019	0,0038	0,1	0.004	<LD	<LD
PCB 118	0,05	0,0019	0,0038	0,1	0.004	<LD	<LD
PCB 138	0,05	0,0019	0,0038	0,1	0.008	<LD	<LD
PCB 153	0,05	0,0019	0,0038	0,1	0.011	<LD	<LD
PCB 180	0,05	0,0019	0,0038	0,1	0.008	<LD	<LD
PCB 194	0,05	0,0019	0,0038	0,1	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobenzène	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
Pentachlorobenzène	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
Pentachlorophénol	0,05	0,038	0,076	0,1	<LD	<LD	<LD
4-chloro-3-méthylphénol	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
Nonylphénols	0,1	0,019	0,038	0,2	0,68	0,25	0,74
4-(para)-nonylphénol	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
para-tert-octylphénol	0,05	0,019	0,038	0,1	0,06	<LD	0,1

4-ter-butyl phénol	0,05	0,019	0,038	0,1	0,04	<LD	<LD
4-n-octylphénol	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
Pentabromodiphényléther	0,003	0,00266	0,0076	0,01	<LD	<LD	<LD
Octabromodiphényléther	0,003	0,00266	0,0076	0,01	<LD	<LD	<LD
Décabromodiphényléther	0,003	0,00266	0,0076	0,01	<LD	<LD	<LD
Alachlore	0,02	0,0076	0,019	0,05	<LD	<LD	<LD
Aldrine	0,02	0,0076	0,0114	0,03	<LD	<LD	0,55
Endrine	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	0,31	0,26
Dieldrine	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
DDT-2,4'	0,02	0,0076	0,0114	0,03	<LD	<LD	<LD
DDT-4,4'	0,02	0,0076	0,0114	0,03	<LD	<LD	<LD
Isodrine	0,02	0,0076	0,0114	0,05	<LD	<LD	<LD
alpha Endosulfan	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
béta Endosulfan	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
gamma isomère - Lindane	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
alpha Hexachlorocyclohexane	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
Chlorpyrifos	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
Trifluraline	0,05	0,019	0,038	0,1	<LD	<LD	<LD
Atrazine	0,01	0,038	0,076	0,02	<LD	<LD	<LD
Déséthylatrazine (DEA)	0,01	0,038	0,076	0,02	<LD	<LD	<LD
Déséthylsimazine	0,01	0,038	0,076	0,02	<LD	<LD	<LD
Simazine	0,01	0,038	0,076	0,02	<LD	<LD	<LD
Diuron	0,01	0,038	0,076	0,02	<LD	0,11	0,1
Isoproturon	0,01	0,038	0,076	0,02	<LD	<LD	<LD
Métaldéhyde	0,02	0,038	0,076	0,04	<LD	<LD	<LD
Aminotriazole	0,03	0,019	0,038	0,05	3	3,25	<LD
Glyphosate	0,03	0,019	0,038	0,05	0,14	0,18	<LD
AMPA	0,03	0,019	0,038	0,05	<LD	<LD	<LD
Chloroalcanes C10-C13	3,3	12,54	38	10	<LD	<LD	<LD
Di (2-éthylhexyl)phtalate	2	1,9	3,8	5	20,22	58,2	64

Eaux usées de temps sec

site	**Clichy EUTS**
date	**17 mars 2009**
MES (mg/L)	**220**

	LD-D et T	LDp	LQ-P	LQ-D	P	D	T
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
TBT	**0,01**	**0,0066**	**0,0132**	**0,02**	0,01	<LD	0,16
DBT	**0,01**	**0,0066**	**0,0132**	**0,02**	0,14	0,32	0,26
MBT	**0,01**	**0,0066**	**0,0132**	**0,02**	0,05	<LD	0,02
N	**0,01**	**0,0022**	**0,0044**	**0,05**	0,01	0,05	0,02
Acyl	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,003	0,02	0,01
Ace	**0,01**	**0,0022**	**0,0044**	**0,02**	0,01	<LD	0,02
F	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,01	0,01	0,02
P	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,09	0,02	0,01
A	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,01	<LD	<LD
Fluo	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,12	0,01	0,05
Pyr	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,12	0,01	0,08
Chry	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,05	<LD	<LD
B(a)A	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,05	<LD	0,03
B(a)P	**0,001**	**0,0022**	**0,0044**	**0,002**	0,04	<LD	0,09
B(b)F	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,02	<LD	0,08
B(k)F	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,07	<LD	0,04
BP	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,01	<LD	0,06
IP	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,04	<LD	<LD
D(a,h)A	**0,005**	**0,0022**	**0,0044**	**0,01**	0,04	<LD	0,02
PCB 28	**0,05**	**0,0022**	**0,0044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 52	**0,05**	**0,0022**	**0,0044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 101	**0,05**	**0,0022**	**0,0044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 118	**0,05**	**0,0022**	**0,0044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 138	**0,05**	**0,0022**	**0,0044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 153	**0,05**	**0,0011**	**0,0044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 180	**0,05**	**0,022**	**0,0044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
PCB 194	**0,05**	**0,022**	**0,0044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobenzène	**0,05**	**0,044**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Pentachlorobenzène	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Pentachlorophénol	**0,05**	**0,022**	**0,088**	**0,1**	<LD	0,12	0,05
4-chloro-3-méthylphénol	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	0,42	0,39
Nonylphénols	**0,1**	**0,022**	**0,044**	**0,2**	1,5	0,77	2,5
4-(para)-nonylphénol	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
para-tert-octylphénol	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	0,06	0,14	0,15
4-ter-butyl phénol	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	0,16	0,14
4-n-octylphénol	**0,05**	**0,00154**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD

Pentabromodiphényléther	**0,003**	**0,00154**	**0,0044**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Octabromodiphényléther	**0,003**	**0,011**	**0,0044**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Décabromodiphényléther	**0,003**	**0,0066**	**0,0044**	**0,01**	<LD	<LD	<LD
Alachlore	**0,02**	**0,022**	**0,022**	**0,05**	<LD	<LD	<LD
Aldrine	**0,02**	**0,022**	**0,0132**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
Endrine	**0,05**	**0,0066**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Dieldrine	**0,05**	**0,0066**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
DDT-2,4'	**0,02**	**0,0066**	**0,0132**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
DDT-4,4'	**0,02**	**0,022**	**0,0132**	**0,03**	<LD	<LD	<LD
Isodrine	**0,02**	**0,022**	**0,0132**	**0,05**	<LD	<LD	<LD
alpha Endosulfan	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
béta Endosulfan	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
gamma isomère - Lindane	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
alpha Hexachlorocyclohexane	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos	**0,05**	**0,022**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Chlorpyrifos	**0,05**	**0,033**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Trifluraline	**0,05**	**0,033**	**0,044**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
Atrazine	**0,01**	**0,033**	**0,066**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Déséthylatrazine (DEA)	**0,01**	**0,033**	**0,066**	**0,02**	<LD	0,06	<LD
Déséthylsimazine	**0,01**	**0,033**	**0,066**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Simazine	**0,01**	**0,033**	**0,066**	**0,02**	<LD	<LD	<LD
Diuron	**0,01**	**0,033**	**0,066**	**0,02**	<LD	0,08	<LD
Isoproturon	**0,01**	**0,0165**	**0,066**	**0,02**	<LD	0,02	<LD
Métaldéhyde	**0,02**	**0,0165**	**0,066**	**0,04**	<LD	<LD	<LD
Aminotriazole	**0,03**	**0,0165**	**0,033**	**0,05**	2	2,07	<LD
Glyphosate	**0,05**	**0,007**	**0,033**	**0,1**	<LD	<LD	<LD
AMPA	**0,025**	**0,55**	**0,033**	**0,05**	<LD	<LD	1,6
Chloroalcanes C10-C13	**3,3**	**0,019**	**22**	**10**	<LD	<LD	<LD
Di (2-éthylhexyl)phtalate	**2**	**0,019**	**1,1**	**5**	5	19,08	46

site	**Sucy-en-Brie EUTS**						
date	**22 avril 2009**						
MES (mg/L)	**340**						
	LD-D et T	**LDp**	**LQ-D**	**LQ-P**	**P**	**D**	**T**
	µg/L	**µg/L**	**µg/L**	**µg/L**	**µg/L**	**µg/L**	**µg/L**
TBT	**0,01**	**0,0085**	**0,02**	**0,017**	0,06	0,08	0,32
DBT	**0,01**	**0,0085**	**0,02**	**0,017**	0,04	<LD	0,04
MBT	**0,01**	**0,0085**	**0,02**	**0,017**	<LD	<LD	0,05

N	**0,001**	**0,0017**	**0,05**	**0,0034**	0,01	0,48	0,22
Acyl	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,01	0,02	0,01
Ace	**0,005**	**0,0017**	**0,02**	**0,0034**	0,01	<LD	<LD
F	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,02	<LD	<LD
P	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,05	0,02	<LD
A	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,01	<LD	0,03
Fluo	**0,01**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,16	0,01	0,2
Pyr	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,16	0,01	0,15
Chry	**0,01**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,09	0,02	0,1
B(a)A	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,09	0,03	0,14
B(a)P	**0,005**	**0,0017**	**0**	**0,0034**	0,07	<LD	0,05
B(b)F	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,04	<LD	0,04
B(k)F	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,11	<LD	0,03
BP	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,01	<LD	0,01
IP	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,04	<LD	0,06
D(a,h)A	**0,005**	**0,0017**	**0,01**	**0,0034**	0,05	<LD	0,04
PCB 28	**0,05**	**0,0017**	**0,1**	**0,0034**	<LD	<LD	<LD
PCB 52	**0,05**	**0,0017**	**0,1**	**0,0034**	<LD	<LD	<LD
PCB 101	**0,05**	**0,0017**	**0,1**	**0,0034**	<LD	<LD	<LD
PCB 118	**0,05**	**0,0017**	**0,1**	**0,0034**	<LD	<LD	<LD
PCB 138	**0,05**	**0,0017**	**0,1**	**0,0034**	<LD	<LD	<LD
PCB 153	**0,05**	**0,0017**	**0,1**	**0,0034**	<LD	<LD	<LD
PCB 180	**0,05**	**0,0017**	**0,1**	**0,0034**	<LD	<LD	<LD
PCB 194	**0,05**	**0,0017**	**0,1**	**0,0034**	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobenzène	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Pentachlorobenzène	**0,05**	**0,034**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Pentachlorophénol	**0,2**	**0,068**	**0,4**	**0,136**	<LD	<LD	<LD
4-chloro-3-méthylphénol	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Nonylphénols	**0,1**	**0,017**	**0,2**	**0,034**	1,6	2,5	6,4
4-(para)-nonylphénol	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
para-tert-octylphénol	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	0,04	0,1	0,17
4-ter-butyl phénol	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	0,19	0,28
4-n-octylphénol	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Pentabromodiphényléther	**0,003**	**0,00238**	**0,01**	**0,0068**	<LD	<LD	<LD
Octabromodiphényléther	**0,003**	**0,00238**	**0,01**	**0,0068**	<LD	<LD	<LD
Décabromodiphényléther	**0,003**	**0,00238**	**0,01**	**0,0068**	<LD	<LD	<LD
Alachlore	**0,02**	**0,0085**	**0,05**	**0,017**	<LD	<LD	<LD
Aldrine	**0,02**	**0,0051**	**0,03**	**0,0102**	<LD	<LD	<LD

Endrine	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Dieldrine	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
DDT-2,4'	**0,02**	**0,0051**	**0,03**	**0,0102**	<LD	<LD	<LD
DDT-4,4'	**0,02**	**0,0085**	**0,05**	**0,017**	<LD	<LD	<LD
Isodrine	**0,02**	**0,0051**	**0,05**	**0,0102**	<LD	<LD	<LD
alpha Endosulfan	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
béta Endosulfan	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
gamma isomère - Lindane	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
alpha Hexachlorocyclohexane	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Chlorpyrifos	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Trifluraline	**0,05**	**0,017**	**0,1**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Atrazine	**0,01**	**0,0255**	**0,02**	**0,051**	<LD	<LD	<LD
Déséthylatrazine (DEA)	**0,01**	**0,0255**	**0,02**	**0,051**	<LD	<LD	<LD
Déséthylsimazine	**0,01**	**0,0255**	**0,02**	**0,051**	<LD	<LD	<LD
Simazine	**0,01**	**0,0255**	**0,02**	**0,051**	<LD	<LD	<LD
Diuron	**0,01**	**0,0255**	**0,02**	**0,051**	<LD	0,05	0,04
Isoproturon	**0,01**	**0,0255**	**0,02**	**0,051**	<LD	<LD	<LD
Métaldéhyde	**0,02**	**0,0255**	**0,04**	**0,051**	<LD	<LD	<LD
Aminotriazole	**0,03**	**0,017**	**0,5**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
Glyphosate	**0,025**	**0,017**	**0,05**	**0,034**	<LD	<LD	<LD
AMPA	**0,025**	**0,068**	**0,05**	**0,136**	0,54	<LD	0,13
Chloroalcanes C10-C13	**3,3**	**11,22**	**10**	**34**	<LD	<LD	<LD
Di (2-éthylhexyl)phtalate	**2**	**1,7**	**5**	**3,4**	15,64	15	47

Annexe 5 – Occurrence des polluants

Le premier tableau récapitule l'occurrence de chaque substance quantifiée dans les eaux pluviales de chacun des sites (Noisy-le-Grand, Sucy-en-Brie et ZAC Paris Rive Gauche) et dans chacune des phases analysées (P, D, T). L'analyse des retombées atmosphériques (RT) a été conduite sur l'échantillon brut.

Le deuxième tableau synthétise l'occurrence de chaque substance dans les différents échantillons d'eaux usées (réseaux unitaire et séparatif, mais sans prendre en considération les EU en entrée de STEP mentionnée à titre de comparaison dans le mémoire) et les dépôts du réseau unitaire.

Occurrence des substances quantifiées au moins une fois dans les EP et les retombées atmosphériques

	Type d'échantillon/site	EP				Noisy le grand				Sucy-en-Brie				ZAC Rive Gauche				RT
	Phase	D+P	P	D	T	D+P	P	D	T	D+P	P	D	T	D+P	P	D	T	T
	nombre d'échantillon	13	15	15	14	4	5	5	4	5	6	6	6	4	4	4	4	3
HAP	Fluo	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	83%	100%		100%	100%	100%		67%
HAP	Pyr	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	83%	100%		100%	100%	100%		100%
Alkylphénols	Nonylphénols	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		33%
HAP	N	100%	93%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%
Pesticides	Diuron	100%	27%	100%		100%	50%	100%		100%	17%	100%		100%	25%	100%		33%
HAP	P	100%	100%	93%		100%	100%	100%		100%	83%	83%		100%	100%	100%		33%
Pesticides	AMPA	93%	67%	93%		100%	100%	100%		100%	83%	100%		75%	25%	75%		67%
Pesticides	Glyphosate	93%	53%	93%		75%	0%	80%		100%	67%	100%		100%	100%	100%		33%
Métaux	Zn	100%	100%	92%		100%	100%	83%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		
HAP	F	100%	100%	87%		100%	100%	80%		100%	83%	83%		100%	100%	100%		0%
Alkylphénols	4-ter-butyl phénol	86%	36%	87%		100%	75%	100%		100%	0%	100%		50%	50%	50%		0%
Alkylphénols	para-tert-octylphénol	86%	64%	80%		100%	75%	100%		83%	50%	83%		75%	75%	50%		0%
Pesticides	Aminotriazole	80%	40%	80%		100%	50%	100%		100%	33%	83%		50%	50%	50%		0%
Pesticides	Isoproturon	60%	0%	73%		75%	0%	100%		57%	0%	67%		50%	0%	50%		100%
HAP	Ace	100%	93%	67%		100%	100%	80%		100%	83%	50%		100%	100%	75%		67%
Pesticides	Métaldéhyde	60%	0%	60%		25%	0%	20%		100%	0%	100%		50%	0%	50%		100%
Phtalates	DEHP	100%	100%	53%		100%	100%	40%		100%	100%	83%		100%	100%	25%		33%
HAP	B(a)P	100%	100%	40%		100%	100%	0%		100%	83%	83%		100%	100%	25%		100%
HAP	Acyl	100%	93%	33%		100%	100%	60%		100%	83%	17%		100%	100%	25%		67%
Pesticides	Simazine	33%	0%	33%		0%	0%	0%		71%	0%	83%		0%	0%	0%		33%
Organoétains	MBT	100%	100%	20%		100%	100%	0,5		100%	100%	20%		100%	100%	0		
HAP	B(a)A	100%	100%	20%		100%	100%	0%		100%	83%	50%		100%	100%	0%		0%
HAP	Chry	100%	100%	20%		100%	100%	0%		100%	83%	50%		100%	100%	0%		33%
Pesticides	DEA	20%	0%	20%		50%	0%	40%		0%	0%	0%		25%	0%	25%		0%
HAP	A	100%	100%	13%		100%	100%	0%		100%	83%	17%		100%	100%	25%		0%
HAP	B(k)F	100%	100%	13%		100%	100%	0%		100%	83%	33%		100%	100%	0%		100%
HAP	B(b)F	100%	100%	13%		100%	100%	0%		100%	83%	33%		100%	100%	0%		0%
HAP	BP	100%	100%	13%		100%	100%	0%		100%	83%	33%		100%	100%	0%		0%
HAP	IP	100%	100%	13%		100%	100%	0%		100%	100%	33%		100%	100%	0%		0%
Chlorophénols	Pentachlorophénol	14%	0%	13%		25%	0%	20%		17%	0%	17%		0%	0%	0%		0%
Pesticides	Dieldrine	27%	20%	7%		0%	0%	0%		50%	50%	0%		25%	0%	25%		0%
Alkylphénols	4-(para)-nonylphénol	7%	0%	7%		25%	0%	20%		0%	0%	0%		0%	0%	0%		0%
Pesticides	Endrine	7%	0%	7%		0%	0%	0%		0%	0%	0%		25%	0%	25%		33%
Pesticides	Déséthylsimazine	7%	0%	7%		0%	0%	0%		14%	0%	17%		0%	0%	0%		0%
Métaux	Cu	100%	100%	0%		100%	100%	0		100%	100%	0%		100%	100%	0		

	Type d'échantillon/site	EP				Noisy le grand				Sucy-en-Brie				ZAC Rive Gauche				RT
	Phase	**D+P**	**P**	**D**	**T**	**D+P**	**P**	**D**	**T**	**D+P**	**P**	**D**	**T**	**D+P**	**P**	**D**	**T**	**T**
	nombre d'échantillon	**13**	**15**	**15**	**14**	**4**	**5**	**5**	**4**	**5**	**6**	**6**	**6**	**4**	**4**	**4**	**4**	**3**
HAP	D(a,h)A	100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	83%	0%		100%	100%	0%		33%
PCB	PCB138	87%	93%	0%		100%	100%	0%		83%	83%	0%		100%	100%	0%		0%
PCB	PCB153	87%	93%	0%		100%	100%	0%		83%	83%	0%		100%	100%	0%		0%
Métaux	Pb	92%	92%	0%		100%	100%	0		75%	75%	0%		100%	100%	0		
PCB	PCB180	80%	87%	0%		100%	100%	0%		67%	67%	0%		100%	100%	0%		0%
Organoétains	DBT	79%	86%	0%		100%	100%	0		50%	50%	0%		100%	100%	0		
PCB	PCB28	73%	80%	0%		100%	100%	0%		67%	67%	0%		75%	75%	0%		0%
PCB	PCB101	73%	73%	0%		100%	80%	0%		67%	67%	0%		75%	75%	0%		0%
PCB	PCB118	73%	73%	0%		100%	80%	0%		67%	67%	0%		75%	75%	0%		0%
PCB	PCB52	67%	67%	0%		100%	80%	0%		67%	67%	0%		50%	50%	0%		0%
Métaux	Cr	31%	31%	0%		67%	67%	0		0%	0%	0%		0%	0%	0		
Organoétains	TBT	36%	36%	0%		100%	100%	0		17%	17%	0%		0%	0%	0		
Alkylphénols	4-n-octylphénol	7%	7%	0%		25%	25%	0%		0%	0%	0%		0%	0%	0%		0%
Pesticides	Aldrine	7%	7%	0%		0%	0%	0%		17%	17%	0%		0%	0%	0%		0%
Pesticides	Chlorfenvinphos	7%	7%	0%		0%	0%	0%		17%	17%	0%		0%	0%	0%		0%
COHV	Chlorure de méthylène	44%			44%	100%			100%	0%			0%	75%			75%	33%
COHV	Tétrachloroéthylène	25%			25%	0%			0%	0%			0%	100%			100%	0%
BTEX	Ethylbenzène	6%			6%	0%			0%	0%			0%	25%			25%	33%
BTEX	Toluène	6%			6%	0%			0%	0%			0%	25%			25%	0%
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	6%			6%	0%			0%	0%			0%	25%			25%	0%
nombre de substances quantifiées		**55**	**42**	**34**	**5**	**45**	**38**	**22**	**1**	**45**	**39**	**30**	**0**	**46**	**36**	**23**	**5**	**21**

Occurrence des polluants quantifiés dans les eaux usées et les dépôts du réseau

	Type d'échantillon/site	EU unitaire (STEP+Clichy)				EU séparatif				EU Clichy				EU STEP (Gasperi 2009)				Couche organique	Dépôt grossier
	Phase	D+P	P	D	T	D+P	P	D	T	D+P	P	D	T	D+P	P	D	T	P	P
	nombre d'échantillon	7	7	7	7	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	1	1
Métaux	Zn	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%
HAP	N	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%
HAP	P	100%	100%	100%		100%	100%	50%		100%	100%	100%		67%	100%	100%		100%	100%
HAP	Fluo	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%
HAP	Pyr	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%
Alkylphénols	Nonylphénols	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%
Phtalates	DEHP	100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%	100%		100%	100%
Pesticides	Diuron	100%	0%	100%		100%	0%	100%		100%	0%	100%		100%	0%	100%		0%	0%
HAP	F	100%	100%	86%		100%	100%	0%		100%	100%	75%		100%	100%	100%		100%	100%
Alkylphénols	para-tert-octylphénol	86%	71%	86%		100%	100%	25%		75%	75%	100%		100%	67%	67%		0%	100%
HAP	Acyl	100%	71%	71%		100%	25%	0%		100%	50%	75%		100%	100%	67%		100%	100%
Organoétains	TBT	100%	57%	71%		75%	75%	50%		100%	50%	75%		100%	40%	67%		0%	0%
Chlorophénols	4-chloro-3-méthylphénol	86%	0%	71%		0%	0%	0%		75%	0%	75%		67%	0%	67%		0%	0%
Pesticides	Atrazine	71%	0%	71%		0%	0%	0%		75%	0%	75%		67%	0%	67%		0%	0%
Pesticides	DEA	71%	0%	71%		50%	0%	50%		75%	0%	75%		67%	0%	67%		0%	0%
Pesticides	Métaldéhyde	71%	0%	71%		50%	0%	50%		50%	0%	50%		100%	0%	100%		0%	0%
Pesticides	AMPA	57%	14%	57%		100%	75%	75%		50%	0%	50%		67%	33%	67%		100%	100%
Chlorophénols	Pentachlorophénol	71%	0%	57%		25%	25%	0%		75%	0%	75%		33%	0%	33%		0%	0%
Métaux	Cr	50%	50%	50%		0%	0%	0%		100%	100%	100%		0%	0%	0%		100%	100%
HAP	B(a)P	100%	100%	43%		100%	100%	0%		100%	100%	25%		100%	100%	67%		100%	100%
Alkylphénols	4-ter-butyl phénol	43%	0%	43%		100%	0%	100%		25%	0%	25%		67%	0%	67%		0%	0%
Pesticides	Isoproturon	43%	0%	43%		0%	0%	0%		25%	0%	25%		67%	0%	67%		0%	0%
Pesticides	Glyphosate	43%	0%	43%		25%	0%	25%		50%	0%	50%		33%	0%	33%		0%	0%
Pesticides	Aminotriazole	29%	14%	29%		25%	0%	25%		25%	0%	25%		33%	33%	33%		0%	100%
Pesticides	DDT-4,4'	29%	0%	29%		0%	0%	0%		25%	0%	25%		33%	0%	33%		0%	0%
HAP	Ace	100%	71%	14%		100%	75%	75%		50%	50%	25%		100%	100%	0%		100%	100%
HAP	IP	71%	71%	14%		100%	75%	0%		75%	75%	25%		100%	67%	0%		100%	100%
Organoétains	DBT	43%	43%	14%		100%	100%	0%		50%	50%	25%		33%	33%	0%		0%	0%
Organoétains	MBT	43%	43%	14%		50%	25%	25%		50%	50%	0%		33%	33%	33%		0%	0%
Pesticides	Dieldrine	29%	14%	14%		25%	25%	0%		25%	25%	0%		33%	0%	33%		0%	0%
Alkylphénols	4-n-octylphénol	14%	0%	14%		0%	0%	0%		25%	0%	25%		0%	0%	0%		0%	0%
Pesticides	Endrine	14%	0%	14%		0%	0%	0%		0%	0%	0%		33%	0%	33%		0%	0%
Métaux	Cu	100%	100%	0%		100%	100%	33%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
HAP	A	100%	100%	0%		100%	75%	0%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%

	Type d'échantillon/site	EU unitaire (STEP+Clichy)				EU séparatif				EU Clichy				EU STEP (Gasperi 2009)				Couche organique	Dépôt grossier
	Phase	**D+P**	**P**	**D**	**T**	**D+P**	**P**	**D**	**T**	**D+P**	**P**	**D**	**T**	**D+P**	**P**	**D**	**T**	**P**	**P**
	nombre d'échantillon	**7**	**7**	**7**	**7**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**3**	**3**	**3**	**3**	**1**	**1**
HAP	B(a)A	100%	100%	0%		100%	100%	75%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
HAP	Chry	100%	100%	0%		100%	100%	50%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
HAP	B(k)F	100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
HAP	B(b)F	100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
HAP	BP	100%	100%	0%		100%	50%	0%		100%	100%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
HAP	D(a,h)A	71%	71%	0%		100%	75%	0%		50%	50%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
PCB	PCB28	57%	57%	0%		25%	25%	0%		25%	25%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
Métaux	Pb	50%	50%	0%		0%	0%	0%		0%	0%	0%		100%	100%	0%		100%	100%
PCB	PCB138	29%	29%	0%		0%	0%	0%		25%	25%	0%		33%	33%	0%		100%	100%
PCB	PCB153	29%	29%	0%		0%	0%	0%		25%	25%	0%		33%	33%	0%		100%	100%
Pesticides	Chlorpyrifos	29%	29%	0%		0%	0%	0%		0%	0%	0%		67%	67%	0%		100%	0%
PCB	PCB52	14%	14%	0%		0%	0%	0%		25%	25%	0%		0%	0%	0%		100%	100%
PCB	PCB101	14%	14%	0%		0%	0%	0%		25%	25%	0%		0%	0%	0%		100%	100%
PCB	PCB118	14%	14%	0%		0%	0%	0%		25%	25%	0%		0%	0%	0%		100%	100%
PCB	PCB180	14%	14%	0%		0%	0%	0%		25%	25%	0%		0%	0%	0%		0%	100%
Pesticides	Aldrine	14%	14%	0%		0%	0%	0%		25%	25%	0%		0%	0%	0%		0%	0%
Pesticides	Trifluraline	14%	14%	0%		0%	0%	0%		0%	0%	0%		33%	33%	0%		0%	0%
BTEX	Toluène	100%			100%	75%		0%	75%	100%		0%	100%	100%			100%		
COHV	Tétrachloroéthylène	100%			100%	0%		0%	0%	100%		0%	100%	100%			100%		
COHV	Chloroforme	86%			86%	100%		0%	100%	75%		0%	75%	100%			100%		
COHV	Trichloroéthylène	71%			71%	0%		0%	0%	50%		0%	50%	100%			100%		
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	43%			43%	75%		0%	75%	25%		0%	25%	67%			67%		
COHV	Chlorure de méthylène	43%			43%	25%		0%	25%	25%		0%	25%	67%			67%		
BTEX	Benzène	14%			14%	0%		0%	0%	25%		0%	25%	0%			0%		
BTEX	Ethylbenzène	14%			14%	50%		0%	50%	0%		0%	0%	33%			33%		
nombre de substances quantifiées		**59**	**39**	**32**	**8**	**41**	**30**	**21**	**5**	**54**	**34**	**29**	**7**	**51**	**32**	**27**	**7**	**33**	**35**

Tableau 80. Récapitulatif de l'occurrence des polluants quantifiés dans toutes les matrices urbaines analysées dans le cadre de ce travail

	Type d'échantillon/site	Toutes matrices confondues			
	Phase	**D+P**	**P**	**D**	**T**
	nombre d'échantillon	**26**	**25**	**23**	**25**
	Nombre de substances détectées	**66**	**48**	**42**	**8**
HAP	Pyr	100%	100%	100%	
HAP	Fluo	96%	100%	100%	
Alkylphénols	Nonylphénols	93%	100%	100%	
HAP	N	100%	96%	100%	
Pesticides	Diuron	86%	17%	100%	
Métaux	Zn	95%	95%	95%	
HAP	P	93%	100%	91%	
Pesticides	AMPA	86%	63%	83%	
Alkylphénols	4-ter-butyl phénol	63%	21%	78%	
Alkylphénols	para-tert-octylphénol	74%	75%	74%	
Pesticides	Glyphosate	64%	33%	74%	
Phtalates	DEHP	93%	100%	70%	
HAP	F	89%	100%	70%	
HAP	Ace	85%	84%	61%	
Pesticides	Aminotriazole	54%	29%	61%	
Pesticides	Métaldéhyde	57%	0%	57%	
Pesticides	Isoproturon	46%	0%	52%	
Pesticides	DEA	29%	0%	35%	
HAP	B(a)P	100%	100%	30%	
HAP	Acyl	81%	76%	30%	
HAP	B(a)A	89%	100%	26%	
Organoétains	TBT	42%	32%	23%	
HAP	Chry	93%	100%	22%	
Chlorophénols	Pentachlorophénol	22%	4%	22%	
Pesticides	Simazine	21%	0%	22%	
Organoétains	MBT	64%	72%	18%	
Métaux	Cr	41%	41%	16%	
HAP	B(b)F	89%	100%	13%	
HAP	BP	81%	92%	13%	
Chlorophénols	4-chloro-3-méthylphénol	11%	0%	13%	

	Type d'échantillon/site	Toutes matrices confondues			
	Phase	**D+P**	**P**	**D**	**T**
	nombre d'échantillon	**26**	**25**	**23**	**25**
	Nombre de substances détectées	**66**	**48**	**42**	**8**
Métaux	Cu	95%	95%	5%	
Organoétains	DBT	61%	72%	5%	
HAP	B(k)F	100%	100%	4%	
Pesticides	Dieldrine	22%	21%	4%	
Alkylphénols	4-n-octylphénol	7%	4%	4%	
Alkylphénols	4-(para)-nonylphénol	7%	0%	4%	
Pesticides	Endrine	7%	0%	4%	
Pesticides	DDT-4,4'	4%	0%	4%	
Pesticides	Déséthylsimazine	4%	0%	4%	
HAP	D(a,h)A	81%	88%	0%	
PCB	PCB138	59%	68%	0%	
PCB	PCB153	59%	68%	0%	
PCB	PCB28	56%	64%	0%	
PCB	PCB180	52%	64%	0%	
Métaux	Pb	64%	64%	0%	
PCB	PCB101	52%	56%	0%	
PCB	PCB118	52%	56%	0%	
PCB	PCB52	48%	52%	0%	
Métaux	Cd	9%	9%	0%	
Métaux	Ni	9%	8%	0%	
Pesticides	Aldrine	7%	8%	0%	
Pesticides	Chlorfenvinphos	7%	8%	0%	
Métaux	Hg	7%	8%	0%	
Pesticides	DDT-2,4'	4%	4%	0%	
Pesticides	Chlorpyrifos	4%	4%	0%	
COHV	Chlorure de méthylène	37%			40%
BTEX	Toluène	30%			32%
COHV	Tétrachloroéthylène	30%			32%
COHV	Chloroforme	26%			28%
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	19%			20%

	Type d'échantillon/site	**Toutes matrices confondues**			
	Phase	**D+P**	**P**	**D**	**T**
	nombre d'échantillon	**26**	**25**	**23**	**25**
	Nombre de substances détectées	**66**	**48**	**42**	**8**
Pesticides	Atrazine	11%	0%	13%	
HAP	A	85%	96%	9%	
HAP	IP	81%	92%	9%	

	Type d'échantillon/site	**Toutes matrices confondues**			
	Phase	**D+P**	**P**	**D**	**T**
	nombre d'échantillon	**26**	**25**	**23**	**25**
	Nombre de substances détectées	**66**	**48**	**42**	**8**
BTEX	Ethylbenzène	15%			16%
COHV	Trichloroéthylène	7%			8%
BTEX	Benzène	4%			4%

Annexe 6 – Facteur de dilution par site

Le facteur de dilution a été estimé pour chaque substance lors de chaque événement pluvieux pour les trois sites. Le numéro de la pluie correspond à l'événement étudié pour chaque site (cf. chapitre 4). Les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux ci-dessous

Facteurs de dilution dans les EP à Sucy-en-Brie

	NQE µg/L	Sucy-en-Brie													
n° de la pluie		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**n**	**min**	**moyenne**	**max**
TBT	0,0002		0	0				0	0	0	195	6	0	32	195
DBT	0,0002		131	2581				0	0	0	559	6	0	545	2581
MBT	0,0002		262	2860				554	202	68	978	6	68	820	2860
Cd	5		0	0	0	0	0		0	0		7	0	0	0
Pb	7,2		4	2	4	2	4		0	2		7	0	2	4
Ni	20		0	0	0	0	0		0	0		7	0	0	0
Cr	3,4		0	0	2	1	2		0	0		7	0	1	2
Cu	1,4		21	21	66	21	95		29	21		7	21	39	95
Zn	3,1		61	52	105	50	123		52	58		7	50	71	123
N	2,4	0		0	0	0		0	0	0	0	8	0	0	0
Ace	0,7	0		0	0	0		0	0	0	0	8	0	0	0
Acyl	0,4	0		0	0	0		0	0	0	0	8	0	0	0
F	0,3	0		0	0	0		0	0	0	0	8	0	0	0
P	0,11	1		5	2	2		1	0	0	3	8	0	2	5
A	0,1	0		1	0	0		0	0	0	0	8	0	0	1
Fluo	0,1	2		6	0	1		1	1	1	5	8	0	2	6
Pyr	0,024	6		136	9	18		4	2	1	19	8	1	24	136
B(a)A	0,005	13		8	16	12		10	10	2	38	8	2	14	38
Chry	0,006	22		12	20	15		15	15	3	56	8	3	20	56
B(a)P	0,05	2		1	2	1		1	1	0	4	8	0	2	4
B(k)F	0,03	2		3	2	1		1	1	1	5	8	1	2	5
B(b)F	0,03	5		7	5	3		3	3	1	15	8	1	5	15
D(a,h)A	0,00006	758		297	574	357		420	353	203	1022	8	203	498	1022
BP	0,002	59		36	55	36		38	34	7	131	8	7	49	131
IP	0,002	59		21	58	40		34	29	6	105	8	6	44	105
PCB28	0,001	32		0	9	6		104	101	100	0	8	0	44	104
PCB52	0,001	31		0	13	7		104	101	100	0	8	0	44	104
PCB101	0,001	31		0	1	0		104	101	100	0	8	0	42	104
PCB118	0,001	31		0	5	1		104	101	100	0	8	0	43	104
PCB138	0,001	32		0	4	2		104	101	100	103	8	0	56	104
PCB153	0,001	32		0	7	2		104	101	100	103	8	0	56	104
PCB180	0,001	31		0	0	0		104	101	100	0	8	0	42	104

	NQE µg/L	Sucy-en-Brie													
n° de la pluie		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**n**	**min**	**moyenne**	**max**
Ethylbenzène	20	0		0				0	0	0	0	6	0	0	0
Toluène	74	0		0				0	0	0	0	6	0	0	0
Xylènes (Somme o,m,p)	10	0		0				0	0	0	0	6	0	0	0
Chlorure de méthylène	20	0		0				0	0	0	0	6	0	0	0
Tétrachloroéthylène	10	0		0				0	0	0	0	6	0	0	0
PC	2	0		0				0	0	0	0	6	0	0	0
NP	0,3	1		2				4	2	1	17	6	1	5	17
4-OP	0,1	0		0				0	0	0	0	6	0	0	0
Aldrine	0,01	0		0				0	0	4	0	6	0	1	4
Endrine	0,005	0		0				0	0	0	0	6	0	0	0
Dieldrine	0,01	0		0				17	11	11	0	6	0	6	17
Chlorfenvinphos	0,1	1		0				0	0	0	0	6	0	0	1
Simazine	1	0	0	0				0	0	0	0	7	0	0	0
Diuron	0,2	3	0	2				4	2	2	9	7	0	3	9
Isoproturon	0,3	0	0	0				0	0	0	0	7	0	0	0
DEHP	1,3	9		10				13	8	3	20	6	3	10	20

Facteurs de dilution dans les EP pour Noisy-le-Grand

	NQE (µg/L)	Noisy-le-Grand									
n° de la pluie		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**n**	**min**	**moyenne**	**max**
TBT	0,0002		250	250		315	392	4	250	302	392
DBT	0,0002		465	370		380	392	4	370	402	465
MBT	0,0002		573	454		695	681	4	454	601	695
Cd	5	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0
Pb	7,2	10	18	12	3	8	4	6	3	9	18
Ni	20	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0
Cr	3,4	8	13	10	3	7	3	6	3	7	13
Cu	1,4	71	157	114	36	79	50	6	36	85	157
Zn	3,1	97	168	142	42	84	58	6	42	98	168
N	2,4		0	0		0	0	4	0	0	0
Ace	0,7		0	0		0	0	4	0	0	0
Acyl	0,4		0	0		0	0	4	0	0	0
F	0,3		0	0		0	0	4	0	0	0
P	0,11		6	5		2	1	4	1	3	6
A	0,1		1	1		0	0	4	0	0	1
Fluo	0,1		8	6		2	1	4	1	4	8
Pyr	0,024		51	32		9	4	4	4	24	51
B(a)A	0,005		60	39		12	7	4	7	29	60
Chry	0,006		109	74		23	15	4	15	55	109
B(a)P	0,05		6	4		1	1	4	1	3	6
B(k)F	0,03		7	5		2	1	4	1	4	7
B(b)F	0,03		22	15		5	3	4	3	11	22
D(a,h)A	0,00006		1600	1167		578	356	4	356	925	1600
BP	0,002		285	173		65	36	4	36	139	285
IP	0,002		177	105		43	26	4	26	88	177
PCB28	0,001		39	35		33	32	4	32	35	39

	NQE (µg/L)	Noisy-le-Grand									
n° de la pluie		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**n**	**min**	**moyenne**	**max**
PCB52	0,001		39	35		33	0	4	0	27	39
PCB101	0,001		43	37		35	0	4	0	29	43
PCB118	0,001		43	37		35	0	4	0	29	43
PCB138	0,001		52	44		38	32	4	32	41	52
PCB153	0,001		52	44		38	33	4	33	42	52
PCB180	0,001		43	40		35	32	4	32	37	43
Ethylbenzène	20			0	0	0	0	4	0	0	0
Toluène	74			0	0	0	0	4	0	0	0
Xylènes (Somme o,m,p)	10			0	0	0	0	4	0	0	0
Chlorure de méthylène	20			1	0	0	0	4	0	0	1
Tétrachloroéthylène	10			0	0	0	0	4	0	0	0
Pentachlorophénol	2		0	0		0	0	4	0	0	0
Nonylphénols	0,3		31	16		15	5	4	5	16	31
4-n-octylphénol	0,1		0	0		0	0	4	0	0	0
Aldrine	0,01		0	0		0	0	4	0	0	0
Endrine	0,005		0	0		0	0	4	0	0	0
Dieldrine	0,01		0	0		0	0	4	0	0	0
Chlorfenvinphos	0,1		0	0		0	0	4	0	0	0
Simazine	1		0	0		0	0	4	0	0	0
Diuron	0,2		2	3		3	2	4	2	3	3
Isoproturon	0,3		0	0		0	0	4	0	0	0
DEHP	1,3		47	22		13	12	4	12	23	47

Facteurs de dilution dans les EP pour la ZAC Paris Rive Gauche

	NQE (µg/L)	ZAC Paris Rive Gauche							
n° de la pluie		**1**	**2**	**3**	**4**	**n**	**min**	**moyenne**	**max**
TBT	0,0002	0	0	0	0	4	0	0	0
DBT	0,0002	354	145	212	917	4	145	407	917
MBT	0,0002	340	259	253	651	4	253	376	651
Cd	5	0	0	0		3	0	0	0
Pb	7,2	4	3	3		3	3	3	4
Ni	20	0	0	0		3	0	0	0
Cr	3,4	0	0	0		3	0	0	0
Cu	1,4	43	36	36		3	36	38	43
Zn	3,1	90	103	106		3	90	100	106
N	2,4	0	0	0	0	4	0	0	0
Ace	0,7	0	0	0	0	4	0	0	0
Acyl	0,4	0	0	0	0	4	0	0	0
F	0,3	0	0	0	0	4	0	0	0
P	0,11	1	1	1	7	4	1	2	7
A	0,1	1	0	0	1	4	0	0	1
Fluo	0,1	1	1	2	9	4	1	3	9
Pyr	0,024	5	3	6	42	4	3	14	42
B(a)A	0,005	8	10	11	8	4	8	9	11
Chry	0,006	19	16	19	14	4	14	17	19
B(a)P	0,05	1	1	1	6	4	1	2	6
B(k)F	0,03	1	1	2	8	4	1	3	8

	NQE (µg/L)	ZAC Paris Rive Gauche							
n° de la pluie		**1**	**2**	**3**	**4**	**n**	**min**	**moyenne**	**max**
B(b)F	0,03	4	3	4	22	4	3	8	22
D(a,h)A	0,00006	457	347	550	1813	4	347	792	1813
BP	0,002	46	34	55	233	4	34	92	233
IP	0,002	34	25	40	157	4	25	64	157
PCB28	0,001	31	101	0	104	4	0	59	104
PCB52	0,001	31	103	0	0	4	0	33	103
PCB101	0,001	31	101	0	104	4	0	59	104
PCB118	0,001	31	101	0	104	4	0	59	104
PCB138	0,001	32	102	102	108	4	32	86	108
PCB153	0,001	32	102	102	111	4	32	87	111
PCB180	0,001	32	102	101	108	4	32	86	108
Ethylbenzène	20	0	0	0	0	4	0	0	0
Toluène	74	0	0	0	0	4	0	0	0
Xylènes (Somme o,m,p)	10	0	0	0	0	4	0	0	0
Chlorure de méthylène	20	0	0	0	0	4	0	0	0
Tétrachloroéthylène	10	0	0	0	0	4	0	0	0
Pentachlorophénol	2	0	0	0	0	4	0	0	0
Nonylphénols	0,3	2	2	1	3	4	1	2	3
4-n-octylphénol	0,1	0	0	0	0	4	0	0	0
Aldrine	0,01	0	0	0	0	4	0	0	0
Endrine	0,005	0	0	0	82	4	0	21	82
Dieldrine	0,01	0	20	0	0	4	0	5	20
Chlorfenvinphos	0,1	0	0	0	0	4	0	0	0
Simazine	1	0	0	0	0	4	0	0	0
Diuron	0,2	2	1	0	1	4	0	1	2
Isoproturon	0,3	0	0	0	0	4	0	0	0
DEHP	1,3	15	11	13	45	4	11	21	45

Annexes 7 – Lexique

Cahier des charges :	C'est «la description exhaustive et sans ambiguïté de ce qu'un client attend d'un fournisseur.» Plus simplement, on pourrait dire que le cahier des charges est «l'expression des besoins».
Devis :	C'est l'état détaillé de travaux à exécuter avec leur prix.
Bassin versant :	Aussi appelé bassin hydrographique, c'est une portion de territoire délimitée par des lignes de crête, dont les eaux alimentent un exutoire commun : cours d'eau, lac, mer, océan, etc. Chaque bassin versant se subdivise en un certain nombre de bassins élémentaires (aussi appelés « sous-bassin versant ») correspondant à la surface d'alimentation des affluents se jetant dans le cours d'eau principal.
Eau de pluie :	Eau en provenance de masses nuageuses qui précipite vers le sol.
Eau pluviale :	Eau de pluie qui a ruisselée sur le sol (chaussées, trottoirs, espaces verts, …), et collectée dans le réseau séparatif, à l'exutoire du bassin versants.
K_{ow} :	Coefficient de partage octanol/eau, permet de rendre compte du caractère hydrophile (>10 = log K_{ow} > 1) ou lipophile (> 100 = log K_{ow} > 2) d'une substance, se calcule en faisant le rapport de la concentration de la substance dans l'octanol par celle dans l'eau.
Screening :	Balayage qualitatif et quantitatif des polluants présents dans le milieu étudié.
Substance inorganique :	Substance chimique non organique, ici les métaux.
Substance organique :	Substance chimique constituée d'au moins un atome de carbone lié à au moins un atome d'hydrogène.
Limite de détection (LD) :	Est la plus petite quantité d'analyte observable dans un échantillon donné
Limite de quantification (LQ) :	Est une valeur au-dessous de laquelle il est difficile de quantifier avec une incertitude acceptable. En général, cette valeur est souvent 5 à 10 fois celle de la limite de détection

Accréditation : L'accréditation a pour but, après évaluation, d'attester que des laboratoires et des organismes sont techniquement capables, de réaliser des essais, des analyses ou des étalonnages et de procéder à des actions d'inspection ou de certification dans les secteurs dans lesquels ils se déclarent compétents. L'accréditation est considérée par les administrations nationales comme la meilleure base technique sur laquelle se fonder pour notifier des organismes dans le cadre de l'application des directives européennes, afin de réduire les différences actuelles entre les critères de notification. L'accréditation est considérée comme le dernier niveau de contrôle, au plan

technique, de l'activité de certification. En France, c'est le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) qui englobe non seulement l'activité d'essais et d'étalonnage des laboratoires mais également l'activité de certification et d'inspection. C'est un organisme créé en 1994 par les pouvoirs publics qui est destiné à favoriser, notamment au sein de l'Europe, la reconnaissance des prestations réalisées par les entités accréditées. Dans l'accréditation des laboratoires, quatre points forts se dégagent :

- l'évaluation qui porte sur son savoir faire et qui inclut l'organisation de son système qualité ;
- la validation : un laboratoire ne peut être accrédité que pour des méthodes dûment validées. Ces méthodes peuvent être des méthodes de référence, des méthodes internes ou des méthodes dérivées de méthodes de référence ;
- l'harmonisation : l'accréditation permet d'harmoniser les pratiques des laboratoires en proposant des règles communes à tous les critères d'accréditation ;
- le domaine d'accréditation représente le champ pour lequel le laboratoire est déclaré compétent. Un laboratoire n'est jamais accrédité dans sa globalité, mais pour des méthodes bien précises, validées. C'est également ce qui différencie certification et accréditation.

En résumé L'accréditation est la procédure par laquelle un organisme faisant autorité reconnaît formellement qu'un organisme ou un individu est compétent pour effectuer des tâches spécifiques. La certification est la procédure par laquelle une tierce partie donne une assurance écrite qu'un produit, un processus ou un service est conforme aux exigences spécifiées. Et l'agrément est du domaine purement réglementaire. Il est délivré par les pouvoirs publics.

Définitions selon la circulaire du 7 mai 2007

Les NQEp sont établies pour 3 types d'eaux : les eaux de surface intérieures, les eaux de transition et les eaux marines intérieures et territoriales, définies comme suit dans la DCE :

- **Eaux de surface intérieures** (cours d'eau, plans d'eau, canaux, réservoirs) sont des eaux qui s'écoulent ou qui stagnent à la surface de l'écorce terrestre à l'exception des eaux souterraines ;
- **Eaux de transition** : il s'agit d'eaux de surface situées à proximité des embouchures de rivières ou de fleuves, qui sont partiellement salines en raison de leur proximité des eaux côtières mais qui restent fondamentalement influencées par des courants d'eau douce ;
- **Eaux territoriales,** elles sont définies comme la zone de mer adjacente sur laquelle s'exerce la souveraineté de l'Etat côtier au-delà de son territoire et de ses eaux intérieures.

Description de la méthode « Analyse en composantes principales »

Il existe plusieurs méthodes statistiques qui permettent de résumer l'information contenue dans une matrice de données. Parmi celles-ci, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) permet (1) de réduire le nombre de variables et (2) de détecter une structure dans les relations entre variables, c'est-à-dire les ordonner. Par conséquent, l'ACP est utilisée comme une méthode de synthèse des données (ou « réduction ») et de détection de structure. La réduction des données à l'aide d'une analyse factorielle se base sur la logique de rotation des axes. Dans un espace à deux dimensions, deux variables x et y corrélées décrivent un nuage de points ayant une forme, une structure particulière. L'étude de la structure de ce nuage peut être effectuée, par exemple, par la comparaison de la tendance centrale des deux variables, c'est-à-dire par l'étude de la dispersion des points autour des centres de gravité (comparaison des moyennes). En présence de plus de deux variables, l'étude s'effectue alors dans un « espace », de la même manière que deux variables décrivent un plan. Ainsi, avec trois variables, il est possible de tracer un nuage de points tridimensionnel et ajuster un plan à travers les données.

Avec plus de trois variables, il devient impossible d'illustrer les points dans un nuage, toutefois, la logique de rotation des axes pour maximiser la variance d'un facteur demeure identique. Après avoir trouvé la droite pour laquelle la variance est maximale (appelée composante principale, axe factoriel ou facteur), il demeure une certaine dispersion autour de ce dernier. Dans l'ACP, dès lors que le premier facteur a été extrait, un second sera cherché afin de maximiser la dispersion restante, et ainsi de suite. Etant donné que chaque facteur consécutif est défini pour maximiser la dispersion qui n'est pas captée par le facteur précédent, les facteurs consécutifs sont indépendants les uns des autres.

L'interprétation des composantes principales extraites comprend deux étapes. La première consiste à examiner l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Cette inertie est estimée par les valeurs propres (encore appelée variance expliquée). La deuxième étape consiste à examiner les éléments (variables ou observations) contribuant à la construction et à la définition des composantes principales extraites.

- Les valeurs propres définissent l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points c'est-à-dire l'étendue de ce nuage dans la direction définie par l'axe factoriel. Ainsi, le pourcentage d'inertie définit le pouvoir explicatif de chaque composante.
- Les coordonnées des variables définissent la contribution de chaque variable à l'inertie d'une composante principale, ils fournissent donc une estimation de la participation d'une variable à la formation d'une composante principale. Les coordonnées des variables peuvent donc être interprétées comme des corrélations entre les composantes principales et les variables.