

Substances prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie : cas du déversoir de Clichy

■ J. GASPERI¹, M. CLADIÈRE¹, S. ZGHEIB¹, V. ROCHER², R. MOILLERON¹, G. CHEBBO¹

Mots-clés : polluants prioritaires, eaux usées, rejets urbains de temps de pluie, directive cadre européenne, réseau unitaire

Keywords: priority pollutants, urban area, stormwater, water framework directive, combined sewer overflows

Introduction

L'adoption et la mise en place en France de la directive cadre sur l'eau (DCE) se sont traduites à l'échelle de chaque bassin hydrologique par la réalisation d'un plan de gestion qui précise les objectifs environnementaux visés pour l'ensemble des masses d'eaux (cours d'eau, plans d'eau, eaux souterraines, eaux côtières et eaux de transition) et les conditions pour les atteindre. Le plan de gestion de chaque bassin sera donc constitué du Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) et d'un programme de mesures, qui énoncera les actions pertinentes, en nature et en ampleur, pour permettre l'atteinte des objectifs fixés.

Parmi les actions énoncées et afin d'améliorer la qualité de l'eau et des milieux aquatiques, le thème transversal n° 2 (pollution des milieux aquatiques par les substances dangereuses) propose :

- de réduire les pollutions ponctuelles en sortie des stations d'épuration ou par les rejets par temps de pluie ;
- de réduire les pollutions diffuses pour les actions visant à diminuer les rejets de pesticides des activités agricoles ;
- de fournir les connaissances pour les actions de diagnostic (recherche des substances dans les milieux, identification des sources probables d'altération, investigation de leur qualité, etc.).

Parmi ces sources, les eaux usées à la suite de mauvais raccordements, les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) et les eaux de ruissellement sont directement incriminés. Dans ce contexte, des données relatives à la qualité de ces effluents en ce qui concerne toutes les substances prioritaires sont indispensables. Certains projets de recherche (Amperes, Esprit, etc.) ont donc été initiés pour répondre en partie à cette problématique. Parmi ces programmes, l'« Observatoire des polluants urbains » (OPUR), piloté par le Laboratoire eau, environnement et systèmes urbains (Leesu), s'est attaché à étudier au cours de sa troisième phase (2006-2012) le transfert des substances prioritaires en milieu urbain, depuis l'entrée dans le réseau d'assainissement jusqu'au rejet de la station d'épuration. Ce programme vise, entre autres, à évaluer les niveaux de contamination des eaux résiduelles urbaines et des RUTP et à apporter des informations sur l'élimination des micropolluants sur les filières de traitement des eaux usées. Les résultats de certains travaux menés sur les ouvrages de traitement [ROCHER *et al.*, 2011] ou sur les eaux de ruissellement [ZGHEIB *et al.*, 2011a et b] ont d'ores et déjà été publiés.

Le présent article se focalise donc plus particulièrement sur les RUTP. Sa finalité est double. Son premier objectif est d'apporter des informations sur l'occurrence des polluants prioritaires (PP) dans les RUTP et d'évaluer leur concentration, comparativement aux eaux usées ou aux eaux de ruissellement. Dans ce but, un large panel de molécules a été recherché dans quatre déversements du déversoir d'orage de Clichy selon la méthodologie développée par ZGHEIB

¹ Laboratoire eau environnement et systèmes urbains (Leesu) – Université Paris-Est – 61, avenue du Général-de-Gaulle – 94010 Créteil cedex. Courriel : gasperi@u-pec.fr

² Siaap – Direction du développement et de la prospective – 82, avenue Kléber – 92700 Colombes.

[2009]. Ce déversoir est situé à l'ouest de l'agglomération parisienne et est géré par le Syndicat interdépartemental de l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap). Le second objectif de cette étude est d'évaluer l'impact potentiel des RUTP en comparant les concentrations obtenues dans les RUTP aux normes de qualité environnementales (NQE) établies pour le milieu récepteur.

1. Matériel et méthodes

1.1. Site et procédés de traitement étudiés

Le site étudié est le déversoir de Clichy qui représente un des plus importants déversoirs d'orage de l'agglomération parisienne. Sur la période 2009-2010, environ cinquante déversements ont eu lieu sur ce site, déversant entre 25 000 m³ et 1 000 000 m³ dans la Seine. La plupart des déversements correspondent à des déversements de faible intensité (< 100 000 m³).

Lors des campagnes de mesures, les échantillons ont été collectés au moyen de deux préleveurs automatiques, tous deux équipés d'un tuyau de prélèvement

en téflon. Pour l'analyse des métaux et des paramètres globaux, 12 flacons en polyéthylène d'un litre ont été employés, alors que pour l'analyse des polluants organiques, du flaconnage en verre a été utilisé. Le déclenchement et l'arrêt des préleveurs sont asservis à un seuil de hauteur d'eau. La fréquence de prélèvement a été fixée à un pas de temps de 5 minutes, à raison de six échantillons par flacon. Un regroupement manuel des flacons proportionnellement au volume écoulé est ensuite réalisé pour constituer un échantillon moyen représentatif de l'événement pluvieux.

Au total, quatre déversements ont été étudiés sur ce site. Les volumes déversés et les caractéristiques des événements pluvieux correspondants sont spécifiés dans le *tableau I*. Deux déversements particulièrement importants correspondant à des orages d'été particulièrement intenses (hauteur de précipitation = 33 et 43 mm) ont été collectés le 12 et le 14 juillet 2010 (C1 et C2, 560 000 m³ et 1 005 000 m³). Les deux autres événements échantillonnés en septembre (8 et 24 septembre 2010, C3 et C4) correspondent à des déversements faibles à modérés avec des volumes respectivement égaux à 39 200 m³ et 325 000 m³. Ce type d'événement est le plus fréquemment rencontré sur le site de Clichy, représentant de l'ordre de 80 % des événements observés. Sur ce même site, les eaux usées ont été également collectées et analysées selon la même méthodologie.

En se basant sur la conductivité des eaux usées (1 050-1 170 µS/cm) et des eaux de ruissellement (80-150 µS/cm selon KAFI et coll. [2008]), les proportions d'eaux usées et d'eaux de ruissellement peuvent être calculées à partir de la conductivité de l'échantillon moyen. Afin de tenir compte de la variabilité temporelle de la qualité de ce type

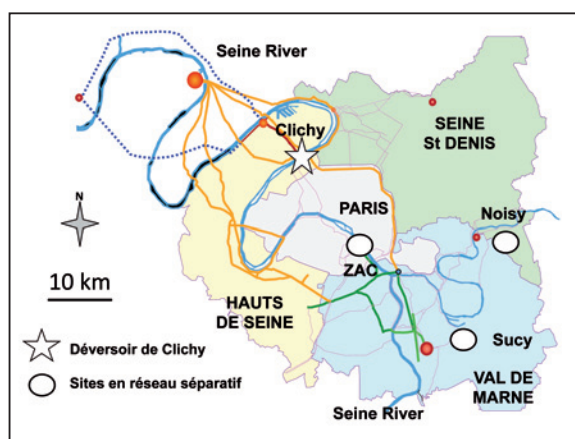


Figure 1. Sites considérés dans le cadre du programme OPUR

Date	Événement	H (mm)	Volume (m ³)	DTS (j)	Conductivité (µS/cm)	Proportion ER (%) Min-Max
12 juillet 2010	C1	32,9	560 00	9	284	78-87
14 juillet 2010	C2	43,1	1 005 000	2	201	87-95
8 septembre 2010	C3	13,2	39 200	16	380	69-77
24 septembre 2010	C4	16,5	325 000	16	260	75-89

H : précipitation (mm) ; DTS : durée de temps sec précédant l'événement (jour) ; proportion ER : proportion minimale (Min) et maximale (Max) d'eaux de ruissellement, selon les hypothèses considérées.

Tableau I. Caractéristiques des événements pluvieux étudiés

d'effluents et ainsi d'appréhender les incertitudes liées à cette estimation, les proportions minimales et maximales d'eaux de ruissellement ont été calculées selon deux hypothèses (hypothèse minimale : 1 050 et 150 µS/cm pour les eaux usées et les eaux de ruissellement ; hypothèse maximale : 1 170 et 80 µS/cm, respectivement). Les estimations de proportions d'eaux de ruissellement sont récapitulées dans le *tableau I*. À titre indicatif, une estimation des proportions d'eaux usées et d'eaux pluviales à partir des concentrations d'azote donne des résultats analogues. Quel que soit le déversement considéré, une forte proportion d'eaux de ruissellement est observée dans les RUTP échantillonnés (au minimum 69 à 77 % d'eaux de ruissellement). Le déversement du 14 juillet 2010 présente la plus forte proportion d'eaux pluviales (87-95 %), tandis que l'événement du 8 septembre se démarque avec une plus forte proportion d'eaux usées (*tableau I*). Globalement, les deux autres déversements indiquent des proportions d'eaux pluviales comprises entre 75 % et 89 %.

1.2. Procédures expérimentales

1.2.1. Paramètres globaux

Pour chaque échantillon, les paramètres globaux communément utilisés comme indicateurs de la qualité des eaux ont été analysés.

Ainsi ont été mesurés les matières en suspensions (MES), les demandes chimique et biochimique en oxygène (DCO et DBO₅), l'ammonium (NH₄⁺), l'azote Kjeldahl (NK), le phosphore total (Ptot) et les orthophosphates (PO₄³⁻). Les analyses ont été réalisées par le laboratoire d'analyse du Siaap accrédité par le Comité français d'accréditation (Cofrac), selon les normes Afnor en vigueur.

1.2.2. Substances prioritaires analysées

Les 41 substances individuelles listées par la DCE ont été dosées sur les RUTP échantillonnés. De plus, pour chaque famille de polluants, les dosages de un à 13 composés jugés pertinents ont été ajoutés,

portant ainsi à 88 le nombre total de composés dosés (*tableau II*). Ces composés ont été dosés sur les fractions dissoutes et particulaires, à l'exception des métaux, des composés halogénés volatils (COHV) et des benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) qui ont été dosés sur la fraction totale. L'ensemble des analyses a été effectué par le laboratoire IPL-Bretagne. La méthodologie suivie est décrite plus en détail dans ZGHEIB [2009].

Parallèlement à l'analyse de substances prioritaires, les alkylphénols (sept composés au total) ont été également mesurés dans les rejets en interne. Le protocole analytique est décrit en détail dans CLADIÈRE et coll. [2010].

2. Résultats et discussion

2.1. Paramètres globaux dans les rejets urbains de temps de pluie étudiés

Le *tableau III* synthétise, pour les paramètres organiques (MES, DCO et DBO₅), azotés (NTK et NH₄⁺) et phosphorés (Ptot et PO₄³⁻), les concentrations moyennes observées dans les RUTP. Les concentrations moyennes obtenues sur un nombre plus important de déversements sont également données (base de données

Famille ¹	Total ²	Norme	Méthode ³	Phase ⁴
Alkylphénols	5 (2)	ISO 18857-1	GC-MSMS	P + D
BTEX	5 (1)	NF EN ISO 11423-1	GC-MS	T
Chloroalcanes	1 (1)	Méthode interne	GC-ECD	P + D
Chlorobenzènes	5 (3)	EN ISO 6468	GC-MS	P + D
Chlorophénols	1 (1)	NF EN 12673 et ISO 6468	GC-MSMS	P + D
COHV	7 (4)	NF EN ISO 10301 + EN ISO 6468	GC-MS	T
HAP	16 (8)	ISO 17993	HPLC-Fluo	P + D
Métaux	8 (4)	NF EN ISO 11885 + NF EN 1483	ICP et SAA	T + D
Organoétains	3 (3)	NF EN ISO 17353	GC-MS	P + D
PBDE	3 (1)	ISO 22032	GC-ECD	P + D
PCB	8	NF EN ISO 6468	GC-MS-MS	P + D
Pesticides	25 (12)	NF EN ISO 11369 + Méthodes internes	GC-MS et UPLC-MSMS	P + D
Phtalates	1 (1)	Méthode interne	GC-MS	P + D

¹Famille : BTEX = benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes, COHV = composés organiques halogénés volatils, HAP = hydrocarbures aromatiques polycycliques, PBDE = polybromodiphényléthers, PCB = polychlorobiphényles ; ²le nombre de substances de la directive cadre est indiqué entre parenthèses ; ³méthodes analytiques utilisées : ICP = spectromètre d'émission atomique, SAA = spectrométrie d'absorption atomique, GC = chromatographie gazeuse, GC-ECD = GC avec détection en capture d'électrons, GC-MS = GC avec spectrométrie de masse, GC-MSMS = GC avec spectrométrie de masse en tandem, HPLC-Fluo = chromatographie liquide couplée avec un détecteur à fluorescence, UPLC-MSMS = chromatographie liquide haute performance avec spectrométrie de masse en tandem ; ⁴phases considérées : D = dissous, P = particulaire, T = totale.

Tableau II. Polluants prioritaires analysés et méthodes analytiques associées

Siaap). En dépit d'une forte proportion d'eaux pluviales, les RUTP conservent une forte pollution organique (DCO > 140 mg/L, DBO₅ > 40 mg/L). Alors que les déversements C1 et C4 reflètent des concentrations proches, des différences significatives de concentrations sont observées entre C2 (les plus faibles concentrations) et C4 (les plus fortes concentrations). Ces différences peuvent résulter de la différence de proportion d'eaux de ruissellement entre les deux déversements et/ou de la période de temps sec précédant l'événement pluvieux.

Plus globalement, la comparaison entre les RUTP et les eaux usées fait émerger deux groupes de paramètres. Le premier, comprenant DBO₅, NTK et NH₄⁺, présente des concentrations dans les eaux usées plus importantes que dans les RUTP, suggérant ainsi que les eaux usées constituent une source principale de ces polluants. Dans la littérature, il est en effet reconnu que ces polluants résultent principalement des émissions humaines ou des activités domestiques [WILKIE *et al.*, 1996 ; TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003]. Plus récemment, GASPERI *et coll.* [2010] ont démontré que les eaux usées étaient le principal contributeur des pollutions organiques et azotées dans les RUTP.

Pour le second groupe, constitué de la DCO, des MES et du Ptot, les concentrations dans les eaux usées et les RUTP apparaissent comparables. Ce résultat est surprenant dans la mesure où la dilution des eaux usées par les eaux de ruissellement, dont les concentrations en ces trois paramètres sont particulièrement faibles [GROMAIRE, 1998], devrait engendrer des concentrations par temps de pluie nettement inférieures à celles de temps sec. Ce résultat s'explique probablement par l'érosion des sédiments constitués au sein du réseau par temps sec [GROMAIRE *et al.*, 2001]. À l'échelle du réseau parisien, GASPERI *et coll.* [2010] ont, en effet, souligné l'importante contribution du réseau par temps de pluie (entre 47 % et 69 % pour les MES et entre 64 % et 61 % pour la DCO) comparativement aux eaux usées et aux eaux de ruissellement.

2.2. Substances prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie

2.2.1. Substances prioritaires détectées et non détectées

Selon l'événement considéré (C1 à C4), entre 34 et 44 polluants ont été détectés. Alors que le nombre de polluants varie entre 34 et 38 pour les trois premiers

	Événement				RUTP ¹	Eaux usées ²	Eaux ruissellement ³
	C1	C2	C3	C4			
MES mg/L	193	135	353	153	121-394 237	190 – 314 252	30-75 36
DCO mg O ₂ /L	254	136	446	260	157-491 336	322-520 436	43-113 56
DBO ₅ mg O ₂ /L	78	36	180	95	54-200 135	130-230 180	8-25 11
NK mg N/L	17	7,2	27	18	15-37 22	31-49 41	< 4
NH ₄ ⁺ mg N/L	6,4	3,3	9,3	8,1	5,8-22,2 9,9	20-32 28	–
PO ₄ ³⁻ mg P/L	0,8	0,5	1,4	1,1	0,8-2,2 1,2	2,0-3,0 2,6	–
Ptot mg P/L	2,7	1,2	5,4	3	2,3-5,4 3,5	4,1-6,4 5,4	–

¹Base de données Siaap pour les RUTP (n = 52) pour la période 2009-2010 ; ²base de données Siaap pour les eaux usées sur le site de Clichy (n = 460) ; ³eaux de ruissellement, données de Kafi *et coll.* [2008]. Pour 1, 2 et 3, les premiers et derniers déciles, ainsi que la médiane sont donnés

Tableau III. Concentrations en pollution carbonée, azotée et phosphorée dans les rejets urbains de temps de pluie (RUTP)

Non détectés ou détectés très occasionnellement (occurrence < 15 %) 30 polluants dont 10 PP* et 10 SDP**	– 4 métaux (Cd*, Hg**, Ni*, Pt) – 3 COV (dichloroéthane*, isopropylbenzène, hexachlorobutadiène**) – 5 chlorobenzènes (trichlorobenzènes* (3), pentachlorobenzène**, hexachlorobenzène**) – 13 pesticides (endosulfan** (2), alachlore*, isodrine, lindane*, chlorfenvinphos**, déséthylsimazine, aldrine, trifluraline*, DDT (2), simazine*, hexachlorocyclohexane***) – 1 PCB (194) – 2 PBDE (octa-BDE**, penta-BDE**) – 2 alkylphénols (4-n-octylphénol, 4-para-nonylphénol**)
Détectés dans les RUTP 49 polluants dont 9 PP* et 11 SDP**	– 4 métaux (Pb*, Cr, Cu, Zn) – 3 BTEX (éthylbenzène, toluène, xylènes) – 2 COV (tétrachloroéthylène, trichloroéthylène) – 9 pesticides (aldrine, dieldrine, atrazine*, déséthylatrazine diu ^{pn} *, isoproturon*, aminotriazole, glyphosate, AMPA) – 3 organoétains (TBT**, DBT**, MBT**) – 3 alkylphénols (nonylphénols**, octylphénol*, butylphénol) – 16 HAP (N*, Acen, Acyl, F, P, A**, Fluo*, Pyr, B(a)A, Chry, B(a)P**, B(b)F**, B(k)F**, D(ah)A, B(ghi)P**, IP**) – 6 PCB (28, 101, 118, 138, 153 et 180) – Déca-BDE*, chloroalcanes**, DEHP*

Entre parenthèses, le nombre de congénères considérés ; *PP : substances prioritaires ; **SDP : substances dangereuses prioritaires. BTEX : hydrocarbures mono-aromatiques ; COV : composés organiques volatils ; organoétains : TBT = tributylétain, DBT : dibutylétain, MBT = monobutylétain ; PCB : polychlorobiphényles ; PBDE : polybromodiphényléthers ; HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) : N = naphthalène, Acen = acénaphthène, Acyl = acénaphthylène, F = fluorène, P = phénanthrène, A = anthracène, Fluo = fluoranthène, Pyr = pyrène, B(a)A = benzo(a)anthracène, Chry = chrysène, B(a)P = benzo(a)pyrène, B(b)F = benzo(b)fluoranthène, B(k)F = benzo(k)fluoranthène, D(ah)A = dibenzo(ah)anthracène, B(ghi)P = benzo(ghi)pérylène, IP = indéno(cd)pyrène, déca-BDE = décabromodiphényléther.

Tableau IV. Polluants détectés et non détectés dans les rejets urbains de temps de pluie (RUTP)

déversements, 44 polluants ont été détectés pour le déversement présentant la plus forte proportion d'eaux usées. Parmi les 88 substances recherchées, 49 substances ont été détectées dans les RUTP dont neuf polluants prioritaires (9 PP, notés dans la suite du texte avec un astérisque*) et onze substances dangereuses prioritaires (11 SDP, notés dans la suite avec deux astérisques**). Globalement, 39 substances n'ont jamais été détectées dans les RUTP. Parmi ces substances et au regard des différentes matrices analysées (eaux usées et eaux de ruissellement), 30 substances ne furent jamais détectées ou alors ont été détectées très occasionnellement (< 15 %, *tableau IV*). La non-quantification de certaines de ces molécules s'explique par les faibles niveaux de ces composés dans les RUTP, niveaux inférieurs aux limites de quantification disponibles (cas de certains métaux traces – Cd*, Pt, PCB 194 ou octa-BDE**). Pour d'autres substances, leur absence pourrait refléter leur dimi-

nution progressive, voire leur retrait comme produits intermédiaires dans l'industrie. À titre d'exemple, plusieurs pesticides comme le lindane ou le DDT, l'hexachlorobenzène ou le tétrachloroéthylène sont interdits depuis de nombreuses années en France.

2.2.2. Substances prioritaires détectées

Les concentrations des 58 PP détectées (88 substances recherchées moins les 30 jamais détectées) sont présentées sur la *figure 2*. Les niveaux de concentration mesurés dans les eaux usées et les eaux de ruissellement sont également reportés. Pour chaque type d'effluent, les concentrations médianes et les premiers et derniers déciles ont été représentés. Pour les eaux usées, puisqu'aucune différence significative n'a été observée entre le site de Clichy ($n = 4$) et les autres sites expérimentaux d'OPUR ($n = 8$), les données ont été compilées. Pour chaque type d'effluent et chaque composé, la fréquence de détection est également précisée.

• Cas des métaux

Des concentrations élevées en Zn (658-1 137 µg/L), Cu (86-134 µg/L) et Pb* (46-175 µg/L) ont été mesurées dans les RUTP. Le Cr (12-20 µg/L) a également été détecté, mais plus occasionnellement. Ces concentrations sont relativement proches de celles mesurées par GROMAIRE et coll. [2002] sur le bassin versant du Marais par temps de pluie (1 024-3 343 µg/L pour le Zn, 132-377 µg/L pour le Pb*, et 58-208 µg/L pour le Cu). Ces concentrations sont également proches de celles reportées par KAFI et coll. [2008] dans le cadre de son étude menée sur des bassins versants parisiens de tailles croissantes (760-1 832 µg/L pour le Zn, 55-289 µg/L pour le Pb* et 66-231 µg/L pour le Cu).

Les RUTP sont caractérisés par des concentrations en Cu, Pb* et Zn supérieures d'un facteur 2 à 6 à celles des eaux usées (figure 2). Cette différence est liée, d'une part, aux concentrations métalliques élevées dans les eaux de ruissellement et, d'autre part, à l'érosion des sédiments présents en réseau d'assainissement [GROMAIRE, 1998]. Une étude récente menée par KAFI [2006] sur la contribution des eaux usées, des eaux de ruissellement et de l'érosion des stocks aux flux métalliques de temps de pluie a révélé que la majeure partie du Cu résulte de l'érosion des dépôts, tandis que les eaux de ruissellement sont une source prédominante de Pb* et Zn. La contribution des eaux de ruissellement est forte, car les concentrations en Pb* et Zn dans les eaux pluviales sont élevées. Dans le cas du ruissellement de chaussées, ces métaux proviennent essentiellement des véhicules et de leur lessivage [LEGRET et PAGOTTO, 1999 ; SÖRME et LAGERKVIST, 2002]. Dans le cas du ruissellement de toitures, la contamination métallique est imputée à la corrosion des couvertures métalliques et des éléments constitutifs de ces toitures [ROCHER *et al.*, 2004]. Étonnamment, les RUTP parisiens sont également caractérisés par des concentrations en Zn et en Pb* supérieures à celles rapportées par ZGHEIB et coll. [2011a] pour les eaux pluviales. Cette différence peut être due à des différences de plan d'occupation des sols entre Paris intra-muros et les sites étudiés en périphérie de Paris. En effet, tandis que les sites considérés par ZGHEIB et coll. sont plutôt résidentiels avec une forte propor-

tion de toits en tuiles, la majorité des toits dans Paris intra-muros présente une couverture métallique.

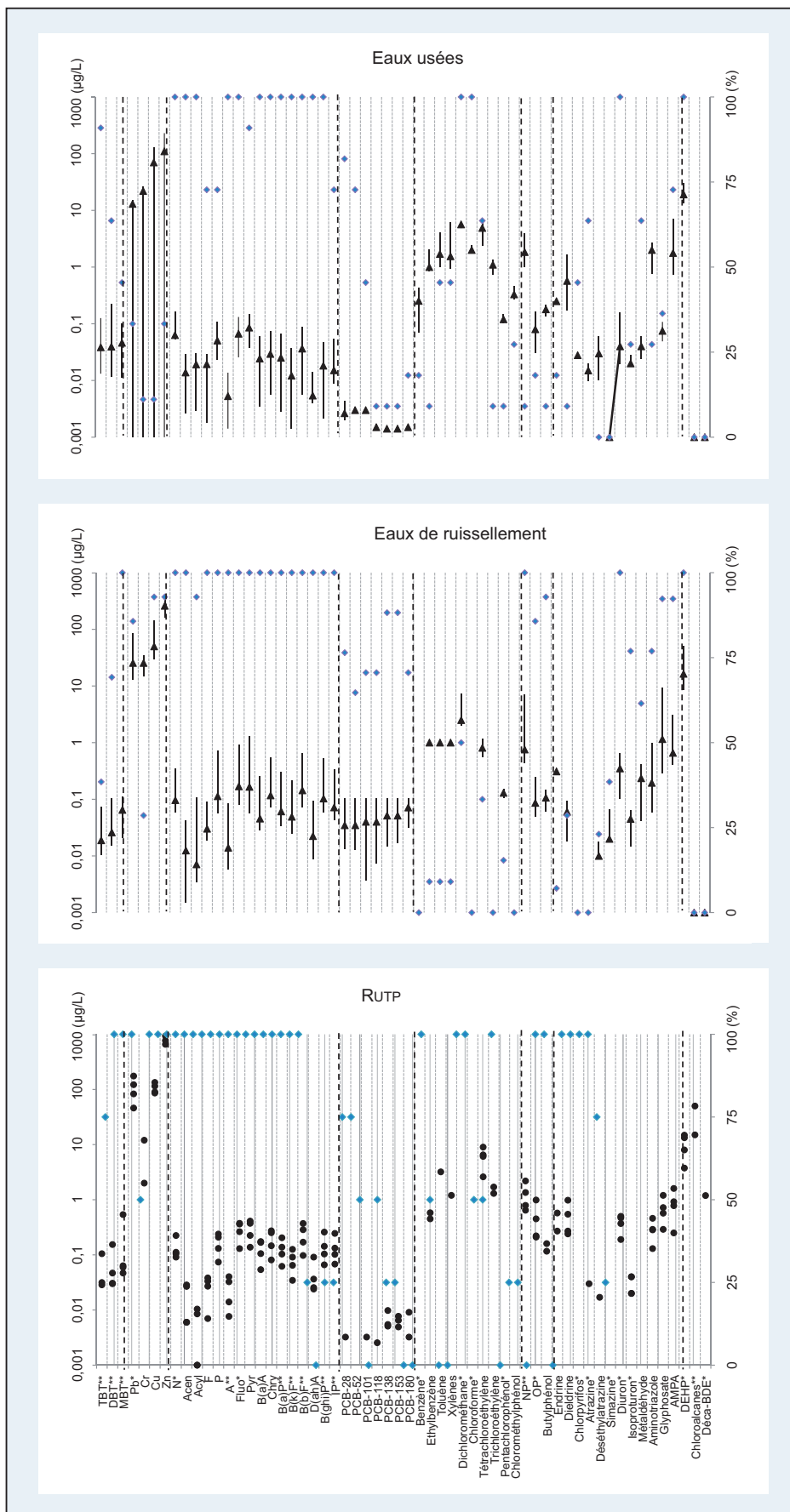
• Cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les concentrations totales ($\Sigma 16$ HAP – Agence américaine de protection de l'environnement, US-EPA) varient entre 0,98 et 2,58 µg/L. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par KAFI et coll. [2008] pour des effluents de temps de pluie au sein du réseau parisien (1,04-4,81 µg/L, médiane à 2,12 µg/L). Aucune relation n'a été mise en évidence entre la concentration totale et la proportion d'eaux pluviales. Les HAP de faible poids moléculaire (deux ou trois cycles benzéniques) sont prédominants dans la phase dissoute, tandis que les HAP de haut poids moléculaire (quatre à six cycles benzéniques) sont majoritairement dans la phase particulaire. Les signatures HAP des RUTP, dominées par les composés de hauts poids moléculaires et la présence marquée du fluoranthène et du pyrène (de l'ordre de 15 %), sont le reflet d'une forte contamination pyrolytique [SOCLO *et al.*, 2000]. L'empreinte fortement pyrolytique de la contamination est très probablement à relier à la forte densité de sources de combustion dans l'agglomération parisienne (trafic routier, chauffage urbain, résidentiel, etc.).

Globalement, les concentrations mesurées dans les RUTP s'avèrent supérieures à celles des eaux usées (0,20-1,22 µg/L, médiane à 0,47 µg/L) et des eaux de ruissellement (0,77 et 6,14 µg/L, médiane à 1,36 µg/L) mesurées par ZGHEIB et coll. [2011a] à l'exutoire de bassins versants périurbains. Comme précédemment mentionné pour la pollution organique et le Cu, la remise en suspension des dépôts formés au sein des réseaux explique ces différences. Selon GASPERI et coll. [2010], à l'échelle du réseau d'assainissement parisien, la contribution du réseau à la pollution en HAP des RUTP est prédominante (de 40 à 70 %) tandis que les contributions des eaux usées et des eaux de ruissellement n'excèdent pas 30 %.

• Cas des polychlorobiphényles (PCB)

Malgré leur interdiction en France depuis 1987, six congénères (PCB 28, 101, 118, 138, 153 et 180) ont été fréquemment détectés dans les RUTP. Les concentrations totales en PCB (12-26 ng/L pour $\Sigma 6$ PCB) dans les RUTP parisiens apparaissent nettement infé-



Pour les eaux usées et les eaux de ruissellement, les premiers, derniers déciles et médiane sont représentés ; *PP : substances prioritaires ; **SDP : substances dangereuses prioritaires.

NP : nonylphénols**, OP : octylphénols* ; se reporter au *tableau IV* pour la signification des autres composés.

Figure 2. Concentrations totales (µg/L) pour les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) (n = 4), les eaux usées (n = 11) et les eaux de ruissellement (n = 17) en réseau séparatif, et fréquence de quantification (%)

rieures aux concentrations reportées par ROSSI et coll. [2004] dans les eaux de ruissellement (0,11-403 ng/L). Malgré cette différence de concentrations, les auteurs mentionnent des profils similaires, dominés par des congénères fortement chlorés (PCB 138, 153 et 180). Selon CHEVREUIL et coll. [1996], cette signature est typique des apports diffus de PCB. Comme précédemment pour les HAP, une augmentation des concentrations de PCB a été observée dans les RUTP, comparativement aux niveaux rencontrés dans les eaux usées (2,0-12,0 ng/L, médiane à 4,2 ng/L). Les niveaux observés par temps sec sont d'ailleurs relativement proches des niveaux reportés par VOGELSANG et coll. [2006] (3,4-4,1 ng/L).

À l'échelle parisienne, les concentrations en PCB mesurées dans les RUTP sont également supérieures aux concentrations mesurées dans les retombées atmosphériques totales (0,6 et 8,1 ng/L pour Σ 7 PCB [BLANCHARD *et al.*, 2007]). À l'instar d'autres polluants, cette différence pourrait être liée à la remobilisation de stocks de PCB au sein du réseau d'assainissement et/ou à la surface des surfaces urbaines. L'évolution des signatures PCB des retombées atmosphériques totales et celles des RUTP dominées plus fortement par des congénères plus fortement chlorés (PCB 138, 153 et 180) confirment des apports locaux. De manière assez surprenante, les RUTP présentent des concentrations en PCB très nettement inférieures aux concentrations reportées par ZGHEIB et coll. [2011a] à l'exutoire de réseau séparatif. Alors que l'auteur mentionne des concentrations totales fluctuant entre 74 et 711 ng/L (premier et dernier déciles) avec une concentration médiane à 272 ng/L (Σ 7 PCB), les concentrations dans les RUTP n'excèdent pas 30 ng/L. Ces fortes différences de concentrations pourraient résulter de différence de remobilisation de stocks de PCB entre le site parisien et les sites périurbains. Des recherches complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre ce résultat.

• Cas des organoétains

Les concentrations en mono- (MBT**), di- (DBT**) et tributylétains (TBT**) sont assez hétérogènes d'une campagne de prélèvement à l'autre. Ainsi, les déversements C1, C2 et C4 présentent des concentrations comparables (29-32 ng/L pour

TBT**), 30-47 ng/L pour DBT**) et 47-64 ng/L pour MBT**), alors que le déversement C3, caractérisé par une forte proportion d'eaux usées, présente des concentrations de deux à dix fois supérieures (105, 220 et 750 ng/L pour les TBT**), DBT**) et MBT**), respectivement). Cet événement présente une plus forte concentration en MES et des teneurs particulaires plus élevées. À titre exemple, la teneur en MBT**) dans le déversement C4 est deux fois plus élevée que dans les autres déversements (0,75 μ g/g matière sèche *versus* 0,18-0,35 μ g/g).

Dans les RUTP, le MBT**) (38-68 %) suivi du DBT**) (19-38 %) sont prédominants. Jusqu'à présent, la présence de ces deux composés était attribuée à la dégradation chimique ou microbiologique du TBT**). La prédominance de ces deux composés et l'absence de corrélation avec le TBT**) suggère que le MBT**) et le DBT**) ne proviennent pas exclusivement de la dégradation du TBT**), mais que d'autres sources existent. Une étude récente a d'ailleurs révélé le relargage de MBT**) et DBT**) à partir de produits domestiques en PVC [HOCH, 2001]. Ces composés utilisés comme stabilisateurs de chaleur dans les produits en PVC rigide (canalisations, panneaux) ou souple (revêtements muraux, mobiliers, revêtements de sol, jouets) sont en effet plus abondants que le TBT**).

À l'exception de C3 pour lequel des concentrations très nettement supérieures à celles des eaux de ruissellement ou des eaux usées ont été observées, les concentrations en organoétains s'avèrent comparables entre les RUTP, les eaux usées et les eaux de ruissellement (*figure 2*). Ce résultat s'explique dans la mesure où les organoétains sont utilisés dans une large gamme d'applications industrielles et domestiques (pesticides utilisés en agriculture, agent antifongique dans des peintures, dans certains produits de consommation, stabilisateurs dans les produits en PVC). Si les concentrations s'avèrent comparables, les distributions diffèrent. Les eaux usées se différencient par une forte proportion de TBT**), alors que les eaux de ruissellement et les RUTP se distinguent avec des proportions plus importantes de DBT**) et MBT**). Conformément à leur usage, cette observation suggère que le lessivage des matériaux urbains pourrait relarguer ces deux composés.

• Cas des composés organiques volatils (COV)

Parmi les 12 composés recherchés, le tétrachloroéthylène a systématiquement été détecté (2,6-9,0 µg/L), et l'éthylbenzène, le toluène, les xylènes et le trichloroéthylène ont été détectés moins fréquemment (entre 25 % et 50 %). Pour le déversement du 8 septembre (C3), plus fortement empreint d'eaux usées, cinq COV ont été mesurés contre un à deux composés pour les autres déversements. Cette observation suggère que les eaux usées constituent la source principale de COV dans les RUTP. Cette hypothèse se confirme dans la mesure où des niveaux importants de COV sont mentionnés dans la littérature [WILKIE *et al.*, 1996 ; RULE *et al.*, 2006] et que les composés volatils ne sont pas quantifiés dans les eaux de ruissellement, à l'exception du dichlorométhane* (1,5-13 µg/L) et du tétrachloroéthylène (0,5-1,3 µg/L [ZGHEIB *et al.*, 2011a]). Dans les eaux usées, dix COV sont en effet détectés (figure 2). Globalement, le dichlorométhane* (4,8-6,4 µg/L) et le tétrachloroéthylène (1,6-6,7 µg/L) sont prédominants alors que les autres composés présentent des concentrations entre 0,1 et 2,3 µg/L. La présence de dichlorométhane* et de tétrachloroéthylène pourrait s'expliquer par leur intégration fréquente dans de nombreux produits domestiques et industriels de nettoyage, d'entretien et de bricolage du fait de leurs propriétés dégraissantes.

• Cas des pesticides

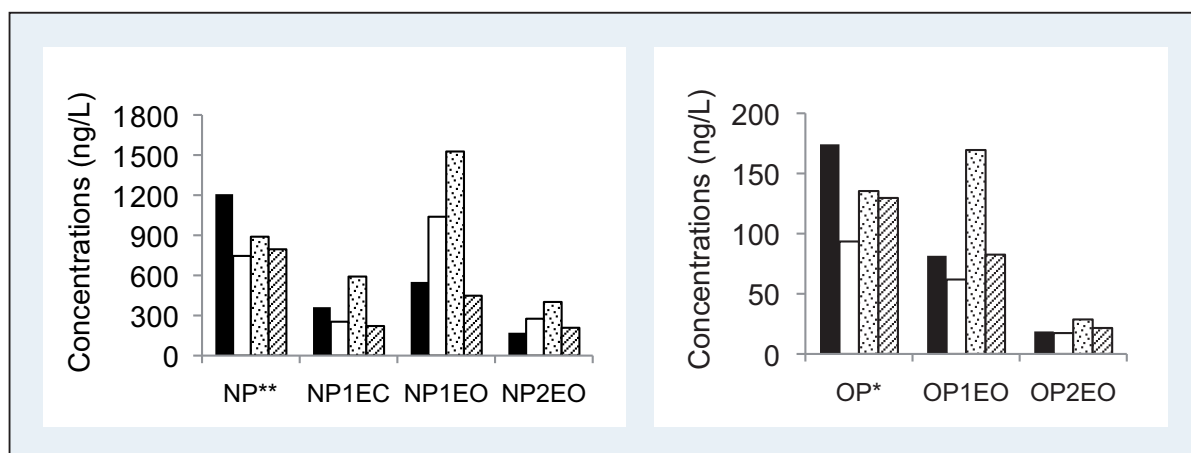
Sur les 25 phytosanitaires recherchés, neuf substances correspondant pour la plupart à des herbicides ont été détectées dans les RUTP (figure 2). L'aldrine, l'atrazine* et la déséthylatrazine ont été détectées occasionnellement (entre 25 et 50 %), tandis que la dieldrine (0,20-0,98 µg/L), le diuron* (0,19-0,50 µg/L), l'isoproturon* (0,02-0,04 µg/L), l'aminotriazole (0,13-0,46 µg/L), le glyphosate (0,29-1,2 µg/L) et l'acide aminométhyl phosphonique (AMPA) (0,25-1,6 µg/L) ont été détectés dans tous les échantillons. Ces mêmes composés ont été également dosés dans les eaux usées et les eaux de ruissellement, mais les profils diffèrent cependant selon la matrice considérée. Globalement, les RUTP présentent des concentrations de diuron*, d'isoproturon* et de glyphosate de cinq à 20 fois supérieures à celles des eaux usées, mais comparables à celles des eaux de ruissellement [ZGHEIB *et al.*, 2011a]. Cette

observation suggère que les pesticides trouvés dans les RUTP proviennent majoritairement des eaux de ruissellement. La présence de ces composés dans les eaux de ruissellement est attribuable au lessivage des surfaces urbaines imperméabilisées. Comme le soulignent BLANCHOU et coll. [2004] pour le diuron, une part importante de ces herbicides peut être en effet remobilisée au cours de l'événement pluvieux. Pour l'AMPA, les concentrations dans les RUTP se situent dans la fourchette basse des concentrations observées pour les eaux usées, elles-mêmes présentant des concentrations en AMPA très largement supérieures à celles des eaux de ruissellement. Ce résultat implique que les eaux usées constituent la source principale d'AMPA dans les RUTP. Alors que l'AMPA est généralement considéré dans la littérature comme un sous-produit de dégradation du glyphosate, sa présence dans les eaux usées serait plus à relier à la dégradation d'agents phosphorés contenus dans les détergents [SKARK *et al.*, 1998].

• Cas des alkylphénols polyéthoxylés (APnEO)

Au cours de cette étude, sept composés ont été considérés, les nonylphénols** (NP**), l'octylphénol* (OP*), les espèces mono- et di-éthoxylés (NP1EO, NP2EO, OP1EO et OP2EO), ainsi que l'acide nonylphénoxy acétique (NP1EC) reconnu comme un produit de dégradation des nonylphénols polyéthoxylés. Les concentrations obtenues dans les RUTP sont illustrées sur la figure 3.

Conformément à leur usage et à leur production [YING *et al.*, 2002], les composés nonylphénoliques (100-1 200 ng/L) prédominent sur les composés octylphénoliques (20-180 ng/L). Dans les RUTP, les concentrations fluctuent typiquement entre 700 et 1 200 ng/L pour le NP** et entre 100 et 200 ng/L pour le OP*, composés préférentiellement associés aux particules. Les concentrations du NP1EO (448-1 526 ng/L) s'avèrent comparables à celles du NP** alors que les concentrations en NP1EC (221-591 ng/L) et en NP2EO (448-1 526 ng/L) sont inférieures. Le NP** représente entre 40 et 80 % des composés nonylphénoliques. Au regard des mêmes composés, les distributions observées dans les RUTP se rapprochent des distributions observées par GILBERT et coll. [2011] pour les eaux usées entrant dans la station d'épuration Seine Centre (Colombes, Hauts-de-Seine).



NP** : nonylphénols ; NP1EC : acide nonylphénoxyacétique ; NP1EO : nonylphénol monoéthoxylate ; NP2EO : nonylphénol diéthoxylate ; OP* : octylphénol ; OP1EO : octylphénol monoéthoxylate ; OP2EO : octylphénol diéthoxylate.

Figure 3. Concentrations (ng/L) dans les rejets urbains de temps de pluie (déversements de C1 à C4)

À l'instar des HAP ou de certains pesticides, le NP** et le OP* ont été régulièrement quantifiés dans les eaux usées, les eaux de ruissellement et les RUTP, témoignant de leur ubiquité et de leur forte dissémination dans les environnements urbains.

Globalement, les RUTP présentent des niveaux de contamination en NP** et OP* comparables à ceux des eaux usées, mais très nettement supérieurs aux concentrations rencontrées dans les eaux de ruissellement. Cette observation sous-entend une forte contribution du réseau pour le NP** et le OP*. Une tendance similaire a été également mise en évidence pour les composés éthoxylés par GILBERT et coll. [2011]. Si la présence d'APnEO dans les eaux usées est bien documentée et souvent attribuée à leur utilisation dans diverses applications domestiques et industrielles [YING *et al.*, 2002], la présence d'APnEO dans les eaux de ruissellement est moins reconnue. Les connaissances actuelles sur les niveaux de contaminations, mais aussi sur les émissions liées au bâti, sont particulièrement limitées. BRESSY et coll. [2011] et BJÖRKLUND et coll. [2009] confirment que des concentrations importantes peuvent être mesurées dans les eaux de ruissellement. Par exemple, BJÖRKLUND et coll. [2009] rapportent des concentrations en NP* entre 100 (bassin versant périurbain) et 1 200 ng/L (bassin versant avec forte densité de trafic automobile). Selon les deux études, les fortes concentrations sont sans doute à relier au lessivage des divers matériaux urbains, contenant des

alkylphénols (matériaux de génie civil, peinture, etc.). Des premières expérimentations menées au Leesu sur les eaux de ruissellement révèlent que les concentrations varient entre 70 et 100 ng/L pour le NP1EO et entre 100 et 140 ng/L pour le NP2EO. Étonnamment, le NP1EC, qui est généralement considéré comme un produit de dégradation des composés éthoxylés, a été également dosé dans les eaux de ruissellement à des concentrations proches de 300 ng/L. Ces premiers résultats doivent être confirmés prochainement.

• Cas du phtalate de di-2-éthylhexyle (DEHP*)

Les concentrations en phtalate de di-2-éthylhexyle* (DEHP*) dans les RUTP fluctuent entre 3,8 et 14,8 µg/L. Ces concentrations sont cohérentes avec des valeurs précédemment reportées par GASPERI et coll. [2008] pour d'autres déversoirs d'orages parisiens (16-57 µg/L, médiane égale à 22 µg/L). Aucune relation n'a pu être mise en évidence entre DEHP et proportion d'eaux usées ou d'eaux pluviales. Les concentrations mesurées dans les RUTP sont comparables à celles mesurées dans les eaux usées (13,1-57,3 µg/L, médiane à 19,1 µg/L) et les eaux de ruissellement (3,4-55,9 µg/L, médiane à 16,4 µg/L), témoignant de la forte dissémination du DEHP dans les environnements urbains. En effet, de nombreuses études ont identifié le DEHP* comme le phtalate prédominant au sein de la famille des phtalates. À l'image d'autres composés, les phtalates et plus spécifiquement le DEHP* sont utilisés dans une large

gamme d'applications domestiques et industrielles. Ils sont généralement utilisés en tant qu'additifs dans des plastiques et des tuyaux en PVC. Selon BJÖRKLUND et coll. [2009], les phtalates mesurés dans les eaux de ruissellement proviennent de différents composants automobiles, ainsi que du lessivage des surfaces urbaines.

• Cas des chloroalcanes**

Pour la première fois dans le cadre du programme OPUR, les chloroalcanes**, appelés également paraffines chlorées à chaînes courtes, ont été observés. Dans les RUTP, ces composés ont été dosés uniquement dans la phase dissoute, à des concentrations variant entre 15 et 50 µg/L. Selon la même méthodologie (même méthode de quantification et même limite de détection), ces mêmes composés n'avaient jusqu'alors pas été détectés dans les eaux usées, ni les eaux de ruissellement [ZGHEIB, 2009]. Ces composés sont pourtant susceptibles d'être présents dans les eaux usées puisqu'ils sont utilisés comme additifs, lubrifiants ou retardateurs de flamme dans certaines applications. Dans le cas des chloroalcanes**, aucune conclusion ne peut être clairement émise sur l'origine de ces composés dans les RUTP. Comme l'ont souligné ELJARRAT et BARCELO [2006], il est nécessaire de garder à l'esprit que ces composés posent des difficultés analytiques (limite de détection et quantification) du fait de la complexité des molécules recherchées (chloroalcanes** de C10 à C13).

2.3. Concentrations des RUTP versus normes de qualité environnementales

Le second objectif de cette étude est d'évaluer l'impact potentiel des RUTP en comparant les concen-

trations obtenues aux normes de qualité environnementales (NQE) établies pour le milieu récepteur. Cette comparaison permet d'identifier des substances qui nécessiteraient un facteur de dilution important et donc qui seraient susceptibles de poser un risque vis-à-vis du milieu. Selon la directive 2006/0129, deux NQE ont été définies :

- la concentration moyenne annuelle à ne pas dépasser (MA) ;
- la concentration maximale admissible (CMA). Les ratios entre les concentrations dans les RUTP et ces valeurs sont consignés dans le *tableau V*.

Parmi l'ensemble des substances détectées dans les RUTP, un nombre limité nécessite des facteurs de dilution importants (> 10) pour atteindre les NQE. Dans le cas des tri- et tétra-chloroéthylènes, de l'atrazine*, de l'isoproturon*, de l'octylphénol*, de l'anthracène** et du naphthalène*, les concentrations dans les RUTP sont avant même leur rejet dans le milieu inférieures aux NQE-MA ou NQE-CMA. Pour le diuron*, le DEHP*, les nonylphénols**, le benzo(a)pyrène** et le fluoranthène*, des facteurs compris entre 1 et 10 sont nécessaires. Des facteurs de dilution beaucoup plus importants (> 10) sont requis pour les HAP (somme B(b)F** + B(k)F** et somme IP** + B(ghi)P**), les organoétains et les chloroalcanes**. Au regard de la NQE-MA, les organoétains et les chloroalcanes** peuvent poser problème dans la mesure où, pour certains déversements particulièrement contaminés, les facteurs de dilution nécessaires peuvent excéder 100. Pour

	Concentration RUTP/NQE-MA	Concentration RUTP/NQE-CMA
F < 1	7 : tri- et tétra-chloroéthylènes, atrazine*, isoproturon*, octylphénol*, anthracène**, naphthalène*	8 : tri- et tétra-chloroéthylènes, atrazine*, isoproturon*, diuron*, nonylphénols**, anthracène**, fluoranthène*
1 < F < 10	5 : diuron*, DEHP*, nonylphénols**, benzo(a)pyrène**, fluoranthène*	1 : benzo(a)pyrène**
10 < F < 100	4 : aldrine, dieldrine, chloroalcanes**, Somme B(b)F** + B(k)F**	4 : TBT**, DBT**, MBT**, chloroalcanes**
F > 100	4 : TBT**, DBT**, MBT**, Somme IP** + B(ghi)P**	-

*PP : substances prioritaires ; **SDP : substances dangereuses prioritaires ; F : facteur de dilution ; se reporter au *tableau IV* pour la signification des autres abréviations.

Tableau V. Ratios entre les concentrations des rejets urbains de temps de pluie (RUTP) et les normes de qualité environnementales - NQE moyenne annuelle (NQE-MA) et NQE concentration maximale admissible (NQE-CMA)

les chloroalcanes, les facteurs de dilution vis-à-vis de la valeur maximale réglementaire varient entre 10 et 35.

Conclusions

Cette étude, initiée dans le cadre du programme OPUR, avait pour finalité d'examiner l'occurrence des substances prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) et l'importance de leur concentration comparativement aux eaux usées et aux eaux de ruissellement.

Ce travail confirme avant tout qu'un nombre important de substances prioritaires sont présentes dans les RUTP. Parmi les 88 substances recherchées, 49 substances ont été détectées dans les RUTP dont huit polluants prioritaires (8 PP*) et onze substances dangereuses prioritaires (11 SDP**), la plupart étant aussi détectées dans les eaux usées ou les eaux de ruissellement. Cette première observation témoigne de la dissémination importante de ces composés dans nos environnements urbains. Malgré leur ubiquité, quelques différences apparaissent au regard des profils moléculaires et/ou des concentrations. Pour la plupart des polluants organiques hydrophobes et des métaux particuliers, les concentrations des RUTP excèdent les concentrations observées pour les eaux usées et les eaux de ruissellement, ce qui est dû à la remise en suspension des dépôts formés au sein du réseau. Pour les contaminants plus hydrophiles tels que les pesticides ou le Zn, les eaux de ruissellement semblent contribuer majoritairement à la pollution observée dans les RUTP, tandis que les eaux usées apparaissent comme la source majoritaire de composés organiques volatils. De manière assez surprenante, des concentrations en DEHP et en organoétains comparables ont été observées entre tous les types d'eau. La forte variabilité de ces composés pour les RUTP et les eaux de ruissellement reflète la variabilité interévénementielle. Parmi l'ensemble des substances détectées dans les RUTP, la comparaison entre les concentrations des RUTP aux normes de qualité environnementales souligne un risque important pour un nombre limité

de molécules. Alors que des facteurs de dilution entre 1 et 10 sont nécessaires pour le diuron*, le DEHP*, les nonylphénols**, le benzo(a)pyrène** et le fluoranthène*, des facteurs beaucoup plus importants (> 10) sont requis pour les HAP (somme B(b)F*** + B(k)F** et somme IP** + B(ghi)P**), les organoétains** et les chloroalcanes**. Au regard de la NQE-MA, les organoétains et les chloroalcanes** sont susceptibles de poser problème dans la mesure où pour certains déversements particulièrement contaminés les facteurs de dilution nécessaires peuvent excéder 100.

Les données acquises sur la qualité physico-chimique des RUTP, et plus généralement l'ensemble des données acquises dans le cadre du programme OPUR sur les eaux usées et les eaux de ruissellement, pourront dès à présent être utilisées pour mieux comprendre le comportement et le devenir de ces contaminations en milieu urbain. Prochainement, des bilans de masse et des intercomparaisons entre toutes les matrices étudiées pourront être établis afin d'évaluer les apports majoritaires de polluants au milieu. Ce type d'information demeure primordial pour l'élaboration de nouvelles stratégies de gestion et l'orientation des actions de réduction. Une des perspectives de recherche du programme OPUR est maintenant d'étudier plus finement les apports atmosphériques pour évaluer leur réelle contribution à la contamination en milieu urbain.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier les équipes techniques du Siaap, et en particulier Céline Briand, Daniel Duparc et Jean Daste-Blanc, pour leur participation active à la mise en œuvre des campagnes d'échantillonnage sur le déversoir d'orage de Clichy. Le programme OPUR souhaite également remercier l'ensemble de ses financeurs : l'agence de l'eau Seine-Normandie (AESN), la ville de Paris, le Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne (Siaap), les conseils généraux du Val-de-Marne (DSEA94) et de la Seine-Saint-Denis (DEA93).

Bibliographie

- BJÖRKLUND K., COUSINS A.P., STRÖMVALL A.M., MALMQVIST P.A. (2009) : « Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors ». *Science of the Total Environment* ; 407 : 4665-4672.
- BLANCHARD M., TEIL M.J., GUIGON E., LARCHER-TIPHAGNE K., OLLIVON D., GARBAN B., 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* ; 375 : 232-243.
- BLANCHOU D., FARRUGIA F., MOUCHEL J.M. (2004) : « Pesticide uses and transfers in urbanised catchments ». *Chemosphere* ; 55 : 905-913.
- BRESSY A., GROMAIRE M.C., LORGEUX C., CHEBBO G. (2011) : « Alkylphenols in atmospheric depositions and urban runoff ». *Water Science and Technology* ; 63 : 671-679.
- CHEVREUIL M., BLANCHARD M., TEIL M.J., CARRU A.M., TESTARD P., CHESTERIKOFF A. (1996) : « Evaluation of the pollution by organochlorinated compounds (polychlorobiphenyls and pesticides) and metals Cd, Cr, Cu and Pb in the water and in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha Pallas*) of the river Seine ». *Water Air and Soil Pollution* ; 88 : 371-381.
- CLADIÈRE M., GASPERI J., GILBERT S., LORGEUX C., TASSIN B. (2010) : « Alkylphenol ethoxylates and bisphenol A in surface water within a heavily urbanized area, such as Paris ». In MARINOV A.M., BREBBIA C.A., eds, *Transactions on Ecology and Environment*, Wit Press, Water Pollution X, pp. 131-142.
- ELJARRAT E., BARCELO D. (2006) : « Quantitative analysis of polychlorinated n-alkanes in environmental samples ». *Trac-Trends in Analytical Chemistry* ; 25 : 421-434.
- GASPERI J., GARNAUD S., ROCHER V., MOILLERON R. (2008) : « Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow ». *Science of the Total Environment* ; 407 : 263-272.
- GASPERI J., GROMAIRE M.C., KAFI M., MOILLERON R., CHEBBO G. (2010) : « Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems ». *Water Research* ; 44 : 5875-5886.
- GILBERT S., GASPERI J., ROCHER V., LORGEUX C., CHEBBO G. (2011) : « Traitement des eaux résiduaires urbaines de temps de pluie au sein de la station d'épuration Seine-Centre : Études des paramètres globaux, des alkylphénols et des polybromodiphényléthers ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 4 : 63-71.
- GROMAIRE M.C. (1998) : *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques* [thèse]. Sciences et techniques de l'environnement. Marne La Vallée : École nationale des ponts et chaussées. 507 p.
- GROMAIRE M.C., CHEBBO G., CONSTANT A. (2002) : « Impact of zinc roofing on urban runoff pollutant loads: the case of Paris ». *Water Science and Technology* ; 45 : 113-122.
- GROMAIRE M.C., GARNAUD S., SAAD M., CHEBBO G. (2001) : « Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers ». *Water Research* ; 35, 521-533.
- HOCH M. (2001) : « Organotin compounds in the environment - an overview ». *Applied Geochemistry* ; 16 : 719-743.
- KAFI M. (2006) : *Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines de la pollution de temps de pluie en réseau d'assainissement unitaire* [thèse]. Sciences et techniques de l'environnement. Paris : École nationale des ponts et chaussées. pp. 482.
- KAFI M., GASPERI J., MOILLERON R., GROMAIRE M.C., CHEBBO G. (2008) : « Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris ». *Water Research* ; 42 : 539-549.
- LEGRET M., PAGOTTO C. (1999) : « Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway ». *Science of the Total Environment* ; 235 : 143-150.
- ROCHER V., AZIMI S., GASPERI J., BEUVIN L., MULLER M., MOILLERON R., CHEBBO G. (2004) : « Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris ». *Water Air and Soil Pollution* ; 159 : 67-86.
- ROCHER V., GASPERI J., AZIMI S., GILBERT S., PAFFONI C. (2011) : « Comportement des substances prioritaires sur les ouvrages de traitement des eaux usées : cas de la décantation et de la biofiltration ». *Techniques Sciences Méthodes* ; 3 : 20-33.
- ROSSI L., DE ALENCASTRO L., KUPPER T., TARRADELLAS J. (2004) : « Urban stormwater contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) and its importance for urban water systems in Switzerland ». *Science of the Total Environment* ; 322 : 179-189.
- RULE K.L., COMBER S.D.W., ROSS D., THORNTON A., MAKROPOULOS C.K., RAUTIU R. (2006) : « Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment - trace organic chemicals ». *Chemosphere* ; 63 : 581-591.
- SKARK C., ZULLEI-SEIBERT N., SCHOTTLER U., SCHLETT C. (1998) : « The occurrence of glyphosate in surface water ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* ; 70 : 93-104.
- SOCLO H.H., GARRIGUES P., 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 : 387-396.
- SORME L., LAGERKVIST R. (2002) : « Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm ». *The Science of the Total Environment* ; 298 : 131-145.
- TCHOBANOGLOUS G., BURTON F.L., STENSEL H.D. (2003) : *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Boston : McGraw-Hill.
- VOGELSANG C., GRUNG M., JANTSCH T.G., TOLLEFSEN K.E., LILTVED H. (2006) : « Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway ». *Water Research* ; 40 : 3559-3570.
- WILKIE P.J., HATZIMIHALIS G., KOUTOUFIDES P., 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 : 63-70.
- YING G.-G., WILLIAMS B., KOOKANA R. (2002) : « Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review ». *Environment International* ; 28 : 215-226.
- ZGHEIB S. (2009) : *Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire* [thèse]. Université Paris-Est. pp. 359.
- ZGHEIB S., MOILLERON R., CHEBBO G. (2011a) : « Priority pollutants in urban stormwater: part 1 - Influence of land user ». *Water Research* ; special issue on stormwater.
- ZGHEIB S., MOILLERON R., SAAD M., CHEBBO G. (2011b) : « Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? ». *Water Research* ; 45: 913-925.

Résumé

J. GASPERI, M. CLADIÈRE, S. ZGHEIB, V. ROCHER, R. MOILLERON, G. CHEBBO

Substances prioritaires dans les rejets urbains de temps de pluie : cas du déversoir de Clichy

Cet article restitue les résultats obtenus dans le cadre du programme « Observatoire des polluants urbains » (OPUR) sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie (RUTP). Sa finalité est d'examiner l'occurrence des substances prioritaires dans ce type de rejet et l'importance de leur concentration comparativement aux eaux usées ou aux eaux de ruissellement. Cette étude confirme avant tout qu'un nombre important de substances prioritaires sont présentes dans les RUTP. Parmi les 88 substances recherchées, 49 substances ont été détectées dans les RUTP, la plupart étant aussi détectées dans les eaux usées ou les eaux de ruissellement. Pour la majorité des composés organiques, les concentrations totales fluctuent typiquement entre 0,01 et 1 µg/L, tandis que les métaux présentent des concentrations supérieures à 10 µg/L. En dépit de l'ubiquité des molécules, des différences significatives apparaissent en termes de concentrations ou de profils

entre les RUTP, les eaux usées et les eaux de ruissellement. Pour la plupart des polluants organiques hydrophobes et des métaux particulaires, les concentrations des RUTP excèdent les concentrations observées pour les eaux usées et les eaux de ruissellement, ce qui est dû à la remise en suspension des dépôts formés au sein du réseau. Pour les pesticides et le Zn, les eaux de ruissellement semblent contribuer majoritairement à la pollution observée dans les RUTP, tandis que les eaux usées demeurent la source majoritaire de composés organiques volatils. De manière assez surprenante, des concentrations en DEHP et en organoétains comparables ont été observées entre tous les types d'eau. La dernière partie de cette étude comparant les niveaux observés dans les RUTP aux normes de qualité environnementales souligne un risque important pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les organoétains et les chloroalcanes.

Abstract

J. GASPERI, M. CLADIÈRE, S. ZGHEIB, V. ROCHER, R. MOILLERON, G. CHEBBO

Priority pollutants in combined sewer overflows: case of Clichy outfall in Paris

This study evaluated the quality of combined sewer overflows (CSO) in an urban watershed, such as Paris, by providing accurate data on the occurrence of priority pollutants (PPs) and additional substances, as well as on the significance of their concentrations in comparison with wastewater and stormwater. Of the 88 substances monitored, 49 PPs were detected, with most of these also being frequently encountered in wastewater and stormwater, thus confirming their ubiquity in urban settings. For the majority of organic substances, concentrations range between 0.01 and 1 µg/L, while metals tend to display concentrations above 10 µg/L. Despite this ubiquity, CSO, wastewater and stormwater feature a number of differences in both their concentration ranges and pollutant patterns. For most hydrophobic organic pollutants and some particulate-bound metals, CSOs exhibit

higher concentrations than those found in stormwater and wastewater, due to the contribution of in-sewer deposit erosion. For pesticides and Zn, CSOs have shown concentrations close to those of stormwater, suggesting runoff as the major contributor, while wastewater appears to be the main source of volatile organic compounds. Surprisingly, similar concentration ranges have been found for DEHP and tributyltin compounds in CSOs, wastewater and stormwater. The last section of this article identifies substances for which CSO discharges might constitute a major risk of exceeding Environmental Quality Standards in receiving waters and moreover indicates a significant risk for PAHs, tributyltin compounds and chloroalkanes. The data generated during this survey can subsequently be used to identify PPs of potential significance that merit further investigation.