Projet ANR-09-VILL-0001-01

INOGEV : Innovations pour une Gestion durable de l'Eau en Ville

Programme Villes Durables 2009

Tâche 3
Rapport final de sous-tâche :

«Micropolluants dans les eaux pluviales urbaines : concentrations, flux et contributions atmosphériques. Résultats des campagnes de mesure sur trois bassins versants »

Rédacteurs	Rédacteurs - LEESU
Civilité, prénom, nom	M Johnny Gasperi, Mme Cécile Mirande, M Ghassan Chebbo, M Régis Moilleron, M Mohamed Saad, M Philippe Dubois, Mme Emilie Caupos, Mme Marie-Christine Gromaire
Téléphone	01-45-17-16-21
Adresse électronique	gasperi@u-pec.fr, gromaire@leesu.enpc.fr

Rédacteurs	Rédacteurs - IFSTTAR
Civilité, prénom, nom	Mme Véronique Ruban, Mme Mélissa Delamain, M Dominique Demare, M Stéphane Percot
Téléphone	02-40-84-58-65
Adresse électronique	veronique.ruban@ifsttar.fr

Rédacteurs	Rédacteurs - SCA-CNRS
Civilité, prénom, nom	Mme Cécile Cren, Mme Laure Wiest, M Cédric Fratta
Téléphone	04-78-02-22-77
Adresse électronique	c.cren@sca.cnrs.fr

Rédacteurs	Rédacteur – LGCIE
Civilité, prénom, nom	Mme Christel Sebastian, Mme Sylvie Barraud
Téléphone	04-72-43-74-31
Adresse électronique	christel.sebastian@insa-lyon.fr

Rédacteurs	Rédacteur - ICPEES
Civilité, prénom, nom	M Maurice Millet, Mme Mélissa Diallo Kessoo, M Jean-Jacques Schwartz, Mme Hélène Wolff
Téléphone	03-68-85-04-22
Adresse électronique	mmillet@illite.u-strasbg.fr

Date de rédaction	Décembre 2013

SOMMAIRE

A INTRODUCTION ET CONTEXTE 4
B MATERIELS ET METHODES 6
B.1 Sites et procédures d'échantillonnage 6
B.2 Paramètres globaux de la qualité de l'eau et polluants analysés 8
B.3 Méthodologie d'interprétation des résultats 9
C. RESULTATS ET DISCUSSIONS 10
C.1 Paramètres globaux à l'exutoire des bassins versants 10
C.2 Micropolluants dans les retombées atmosphériques et à l'exutoire des bassins versants 11
C.3 Concentration de polluants à l'exutoire des bassins versants 15
C.4 Concentration de polluants dans les eaux de ruissellement de chaussées et de toitures 20
C.5 Flux évènementiels à l'exutoire des bassins versants 27
C.6 Répartition des polluants entre les phases dissoutes et particulaires 31
C.7 Contributions des dépôts atmosphériques à la pollution des eaux pluviales 32
D. CONCLUSIONS 34
E, RÉFÉRENCES 35
F, ANNEXES 39

A Introduction et contexte

Depuis les années 1980, de nombreuses études ont démontré que les eaux pluviales urbaines contribuent à la détérioration de la qualité des milieux récepteurs (Brombach *et al.* 2005, Burton et Pitt 2002, Clark *et al.* 2007). Les premières investigations sur les eaux pluviales ont porté sur les paramètres globaux et les nutriments, ainsi que sur les polluants classiques tels que les métaux lourds et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Brown et Peake 2006). Pour ces paramètres, des bases de données nationales et internationales ont été créées : NURP (Smullen *et al.* 1999) et NSQD (Pitt et Maestre 2005) aux Etats-Unis, QASTOR (Saget 1994) en France ou encore ATV (Fuchs *et al.* 2004) en Allemagne.

Plus récemment, la contamination des eaux pluviales par une large gamme de polluants organiques a été mise en évidence. Un grand nombre de composés (plus de 650 identifiés) sont en effet présents à l'état de trace (Barbosa *et al.* 2012). Parmi ces polluants, on retrouve de nombreux pesticides (Muller *et al.* 2002), des perturbateurs endocriniens tels que les phtalates, les alkylphénols et le bisphénol A (Björklund *et al.* 2009) et des polluants prioritaires de la directive cadre européenne sur l'eau (Eriksson *et al.* 2007, Lamprea et Ruban 2011a, Lamprea et Ruban 2011b, Zgheib *et al.* 2012). Afin d'élaborer des stratégies qui limitent l'impact des contaminants déversés par les eaux pluviales à divers niveaux de décision (national, régional et local), une connaissance plus approfondie sur les sources et les concentrations de ces contaminants est nécessaire. Une meilleure compréhension des processus de production et de transfert de l'atmosphère à l'exutoire des bassins est également requise. Dans le passé, des relations entre les quantités de polluants accumulés, l'imperméabilisation du bassin, le plan d'occupation des sols (Burton et Pitt 2002) et le type de drainage (Brombach *et al.* 2005) ont été établies pour certains polluants mais les connaissances restent est aujourd'hui insuffisantes pour ces nouveaux contaminants. Pour certains éléments, Smullen *et al.* (1999) ont montré de fortes variations de concentrations entre les résultats de la base de données NURP et ceux issus de la mise en commun des trois bases de données nationales américaines (NURP, USGS et NPDES) suggérant que la qualité des eaux pluviales est susceptible de varier fortement selon les bassins versants. Sur la base de ces résultats, les auteurs incitent à ce que les futurs travaux s'attachent à caractériser plus finement les eaux pluviales à l'échelle de différents bassins versants. Vers la même époque, Rossi (1998) a montré que la variabilité inter-évènementielle sur un même bassin versant était si élevée qu'aucune conclusion claire ne pouvait être tirée sur une potentielle variabilité spatiale ou sur l'influence du plan d'occupation des sols sur la qualité des eaux pluviales (Rossi 1998). A ce jour, cette information reste complètement méconnue pour de nombreux polluants. Les concentrations, les flux et dans une plus large mesure, leur hétérogénéité et/ou leur homogénéité d'un site à l'autre n'ont pas été examinées.

En France, à partir de 2010, diverses études sur les micropolluants dans les eaux pluviales ont été réalisées sur les trois observatoires nationaux : OTHU à Lyon (Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine), OPUR à Paris (Observatoire des Polluants Urbains), et ONEVU à Nantes (Observatoire Nantais des Environnements Urbains). Sur chaque observatoire, une attention particulière a été accordée aux polluants prioritaires et certains métaux tels que Zn, Cu, Pb et Cd (Becouze-Lareure 2010, Bressy *et al.* 2011, Bressy *et al.* 2012, Gasperi *et al.* 2012, Lamprea et Ruban 2011a, Zgheib *et al.* 2012). En raison de différences

méthodologiques (choix des polluants ciblés, procédures d'échantillonnage, méthodes analytiques, etc.), la comparaison entre les différents bassins versants ne permet pas de mettre en évidence de différence d'un site à l'autre au regard de la qualité des eaux de ruissellement. Dans ce contexte, et afin de répondre à cette question, le projet INOGEV (2010-2013, Innovations pour une Gestion Durable de l'Eau en Ville- Connaissance et maîtrise de la contamination des eaux pluviales urbaines) a été initié par les trois observatoires sous l'égide du réseau des observatoires français en hydrologie urbaine (SOERE URBIS). Ce projet vise à améliorer les connaissances sur la contamination des eaux pluviales dans le cadre d'une approche multidisciplinaire, en harmonisant les approches scientifiques, les méthodologies de suivis (polluants, échantillonnage, méthodes analytiques) et l'interprétation des résultats à l'échelle des trois bassins versants étudiés.

Les objectifs de ce rapport sont multiples :
i) Etudier pour un large panel de polluants (n=77) la qualité des eaux pluviales, en termes de fréquence de quantification, de concentrations et de flux évènementiels,
ii) Evaluer si la contamination des eaux pluviales diffère à l'échelle des trois bassins versants et déterminer si les paramètres comme l'occupation des sols ou les activités locales peuvent expliquer ces différences,
iii) Evaluer les contributions relatives des retombées atmosphériques et des sources endogènes de cette contamination.

Une partie de ces résultats ont été publiés dans :

Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. J. Gasperi, C. Sebastian, V. Ruban, S. Percot, L. Wiest, C. Mirande, E. Caupos, D. Demare, M. Diallo Kessoo, M. Saad, J. Schwartz, P. Dubois, C. Fratta, H. Wolff, R. Moilleron, G. Chebbo, C. Cren, M. Millet, S. Barraud, MC. Gromaire. *Environmental Science and Pollution Research* 2014, in press.

B Matériels et méthodes

B.1 Sites et procédures d'échantillonnage

Dans le cadre du projet INOGEV, 3 bassins versants urbains drainés par des réseaux d'assainissement séparatifs, ont été sélectionnés (tableau 1).
- le bassin versant de Sucy-en-Brie pour l'observatoire OPUR en région parisienne,
- le bassin versant de Pin Sec pour l'observatoire ONEVU à Nantes,
- le bassin versant de Chassieu pour l'observatoire OTHU à Lyon.

Ces bassins versants présentent une diversité d'occupation du sol (pavillonnaire, résidentiel avec habitat collectif et individuel, industriel) tout en étant représentatifs des zones urbaines. (Figure 1).

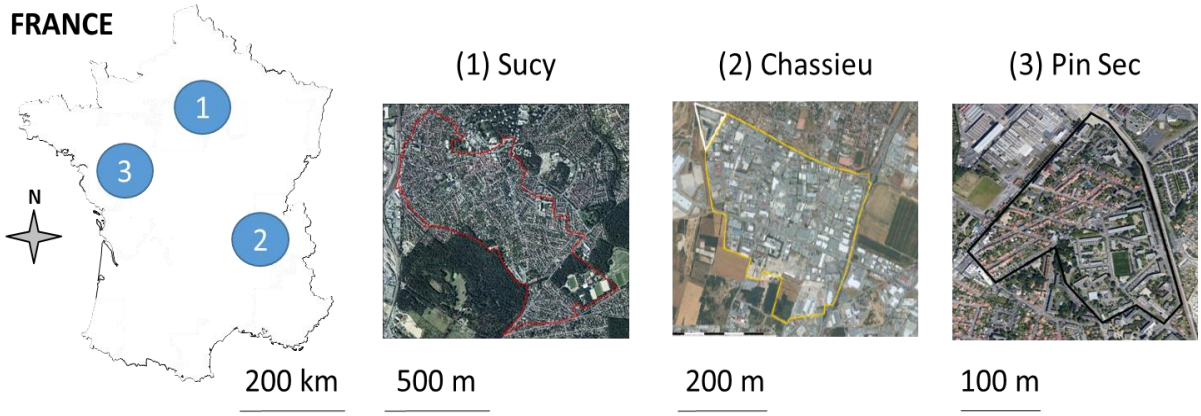


Figure 1 : Localisation des bassins versants considérés dans le cadre du projet INOGEV

Leurs surfaces s'étendent de 30 à 228 ha et leurs coefficients d'imperméabilisation varient entre 27% (Sucy) et 75% (Chassieu). Chassieu est une zone industrielle, alors que les deux autres bassins sont principalement résidentiels. Sucy est un quartier résidentiel avec une majorité de petites habitations familiales individuelles et des activités commerciales et professionnelles limitées (petits espaces de ventes et de services). Le bassin versant du Pin Sec est un quartier résidentiel avec principalement des immeubles d'habitations et des maisons individuelles. Dans l'ensemble, la majorité des bâtiments et maisons date des années 1960 ou 1970. Les densités du trafic ont été respectivement évaluées à 60 000, 36 000 et 10 000 véhicules kilomètres parcourus par jour (véhicules.km.j^{-1}) à Sucy, Chassieu et Pin Sec. Les densités du trafic normalisées à la surface imperméable sont égales à 270, 670 et 1250 véhicules.km.j^{-1}.ha imp^{-1} à Chassieu, Pin Sec et Sucy respectivement.

Sur chaque site, les retombées atmosphériques totales (RAT) et les eaux pluviales à l'exutoire des bassins versants ont été collectées simultanément. Selon les sites, entre 7 et 24 évènements ont été échantillonnés (Tableau 2). L'échantillonnage a été effectué sur une période de 23 mois (de juillet 2011 à mai 2013). En raison de l'important volume nécessaire pour réaliser les analyses (plus de 20 litres afin d'accumuler suffisamment de masses pour la phase particulaire), il n'a pas été possible d'analyser tous les contaminants au cours de chaque épisode pluvieux. Deux configurations d'échantillonnages ont donc été mises en place sur chaque site : une pour le suivi des alkylphenols et alkylphénols éthoxylés (APnEO),

des PBDE et des pesticides, et une autre configuration pour les HAP, le glyphosate, l'acide amino-méthyl-phosphonique (AMPA) et les métaux.

Tableau 1 : Description et caractéristiques des bassins versants urbains

Site	Surface (ha)	CI[1] (%)	CR[2] (%)	Occupation	Evènements	
					Total[3]	Composé[4]
Sucy	228	27	21	Résidentiel, petites habitations familiales individuelles et activités commerciales et professionnelles limitées	24	7-10
Pin Sec	30	49	25	Résidentiel, immeubles d'habitations et des maisons individuelles	18	7-14
Chassieu	185	75	30	Industriel	7	2-5

1) CI=Coefficient d'imperméabilisation (%), 2) CR=coefficient de ruissellement moyen annuel, 3) Nombre d'évènements pluvieux total collectés par site, 4) Nombre d'évènements pluvieux collectés par famille de polluants

Entre 2 et 14 évènements ont été échantillonnés pour une même famille de composés sur chaque bassin versant (Tableau 1). Le nombre d'évènements pluvieux considéré pour chaque famille et chaque site est listé dans les tableaux de résultats individuels.

Tableau 2 : Caractéristiques des évènements pluvieux (min-max, médianes)

	H[1] (mm)	Durée (hh:mm)	Imoy (mm.h^{-1})	Imax[2] (mm.h^{-1})	TS[3] (jours)
Sucy	1,2-38,6	00:35-26:20	0,43-3,77	2,4-24	0,17-9,18
(n=24)	8,43	06:52	1,48	7,92	2,1
Pin Sec	2,3-49,9	02:40-60:35	Non estimée	2,4-28,8	0,19-22,29
(n=18)	15,4	19:14	-	11,4	2,60
Chassieu	2,4-50,0	03:07-31:38	0,8-1,7	4,7-22,7	0,2-9,8
(n=7)	18,8	14:31	1,2	12,2	2,8

1) Précipitation, 2) I_{max} évaluée sur 5 minutes, 3) Période précédente de temps sec, en jours. Min-Max, médianes

Les principales caractéristiques des évènements échantillonnés (Hauteur précipitée en mm), intensité moyenne et maximum sur 5 minutes (Imoy et Imax en mm.h^{-1}), période de temps sec précédant l'évènement (TS en jours)) sont présentées dans le tableau 2. Dans l'ensemble, ces évènements pluvieux sont de faibles intensités. Les hauteurs totales de précipitations (1,2 à 50 mm) et leurs durées (00:35 à 60:35) couvrent cependant une large diversité.

Afin d'éviter des contaminations dues aux échantillonneurs ou la sorption de certains contaminants sur les flaconnages, les RAT ont été recueillies dans un collecteur en acier inoxydable pour les polluants organiques et deux collecteurs en plastique de 0,5 m² pour les métaux et les glyphosates. Les RAT ont été collectées sur la durée totale de l'évènement pluvieux étudié et incluent la période précédente de temps sec. Les collecteurs atmosphériques ont été mis en place sur des toits (Sucy, Pin Sec) et/ou à l'écart des sources locales potentielles de contamination.

A l'exutoire des bassins versants, les eaux pluviales ont été échantillonnées au moyen de préleveurs automatiques asservis au débit et équipés de tuyaux en Teflon®. Un échantillon moyen est constitué pour chaque évènement pluvieux proportionnellement aux volumes

écoulés afin d'évaluer les concentrations moyennes évènementielles (CME). Les flacons en verre ont été utilisés pour la plupart des polluants organiques, alors que le flaconnage plastique permet l'échantillonnage des métaux et de trois pesticides (glyphosate, glufosinate et son métabolite l'AMPA). L'ensemble du matériel et des procédures d'échantillonnage (étapes de nettoyage, type de bouteille, etc…) ont été harmonisés d'un observatoire à l'autre, ainsi que les procédures de blanc terrain.

B.2 Paramètres globaux de la qualité de l'eau et polluants analysés

Les paramètres globaux tels que les matières en suspension (MES) et le carbone organique total, dissous et particulaire (COT, COD et COP), ont été analysés pour chaque évènement pluvieux. Au total, 77 micropolluants ont été analysés, dont 14 métaux, 30 pesticides, 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 9 polybromodiphényléthers (PBDE), le bisphénol A (BPA) et 7 alkylphénols (APnEO). La liste complète des molécules ciblées, les méthodes analytiques employées et les abréviations usuelles sont stipulées Tableau 3.

Tableau 3 : Polluants analysés et méthodes analytiques associées

Groupes	Méthodes	Substances et abréviations
Métaux (n=14)	ICP-MS ICP-AES	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Zinc (Zn), Platine(Pt), Vanadium (V), Cobalt (Co), Molybdène (Mo), Strontium (Sr), Baryum (Ba), Titan (Ti)
HAP (n=16)	GC-Tof	Naphtalène (N), Acénaphtylène (Acyl), Acénaphtène (Acen), Fluorène (F), Phénanthrène (P), Anthracène (A), Fluoranthène (Fluo) Pyrène (Pyr), Benzo(a)anthracène (BaA), Chrysène (Chry), Benzo(b)fluoranthène (BbF), Benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(a)pyrène (BaP), Indéno(cd)pyrène (IP), Dibenzo(ah)anthracène (DahA), Benzo(ghi)pérylène (BPer)
Pesticides (n=30)	GC-MS LC-MSMS LC-Fluo	Métaldéhyde, Glyphosate, acide amino-méthyl-phosphonique (AMPA), Glufosinate, Chlorfenviphos, Diuron, Endosulfan A, Folpel, Isoproturon, Aldrine, Dieldrine, Isodrine, Mécoprop, acide dichlorophenoxyacétique (2,4-D), acide 4-chloro-2-méthylphenoxyacétique (2,4-MCPA), Trichlopyr, Carbendazime, Tsothiazolinone, Irgarol 1051, Terbutryne, Acetochlore, Metolachlore, Pendimethalin, Epoxiconazole, Tebuconazole, Fenpropidine, Chlorothalonil, Metazachlor, Diflufenicanil, Deltamethrine
PBDE (n=9)	GC-MS	BDE-28 [tri], BDE-47 [tétra], BDE-99 [penta], BDE-100 [penta], BDE-153 [hexa], BDE-154 [hexa], BDE-183 [hepta], BDE-205 [octa], BDE-209 [déca]
BPA et APnEO (n=7)	LC-MSMS	Bisphénol A (BPA) Nonylphénol (NP), Nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO), Nonylphénol diéthoxylate (NP2EO), Nonylphénol monocarboxylate (NP1EC), 4-tert-octylphénol (OP), Octylphénol monoéthoxylate (OP1EO), octylphénol diéthoxylate (OP2EO)

Méthodes analytiques : ICP-MS=spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif, *ICP-AES=spectroscopie d'émission atomique couplée à un plasma inductif, GC-MS=chromatographie gaz couplée à un spectromètre de masse, GC-Tof=chromatographie gaz couplée à un spectromètre de masse à temps de vol, LC-fluo=chromatographie liquide couplée à un détecteur fluorescence, LC-MSMS=chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem.*

Pour tous les échantillons, les phases dissoutes et particulaires ont été analysées afin d'évaluer les processus de transfert et les procédés de traitement adaptés. Pour les composés

organiques, les phases dissoutes et particulaires ont été analysées séparément car les extractions séparées ont été jugées essentielles pour une quantification précise des contaminants (Zgheib *et al.* 2011). Les métaux ont été analysés par spectrométrie par torche à plasma (ICP-MS) pour la majeure partie ou par spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) pour le Zn selon les normes françaises (NF X 31-147) sur les fractions dissoutes et totales. Les polluants organiques ont été analysés par chromatographie liquide ou gazeuse couplée avec un détecteur à fluorescence ou avec un spectromètre de masse simple, en tandem ou à temps de vol pour les fractions dissoutes et particulaires. Tous les polluants ont été quantifiés à l'aide d'étalons internes. Les détails analytiques sont disponibles pour les APnEO et le bisphénol A (Cladière *et al.* 2013), les pesticides (Schummer *et al.* 2012) et les PBDE (Gilbert *et al.* 2012). Pour éviter tous biais, toutes les analyses pour une classe de contaminants donnée ont été conduites par un même laboratoire de référence, à savoir par l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR) pour les métaux, par le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) pour le BPA, les APnEO et les PBDE, par l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) pour les pesticides et par le Service Central d'Analyse du CNRS (SCA-CNRS) pour les HAP.

Comparativement aux incertitudes analytiques, les blancs terrains ne permettent pas de mettre en évidence une contamination des dispositifs d'échantillonnage et des procédures de prétraitement pour la plupart des polluants sur les concentrations dissoutes. Pour les concentrations totales et particulaires, des difficultés sur l'homogénéisation des échantillons ont été rencontrées et les tests menés ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer une contamination de cette phase.

B.3 Méthodologie d'interprétation des résultats

Afin d'évaluer la représentativité des eaux pluviales collectées dans le cadre du projet INOGEV, la première partie de ce rapport est consacrée aux paramètres globaux. Les CME sont comparées dans un premier temps entre les sites d'études puis avec les données issues de la littérature. Pour comparer les sites, la distribution statistique des CME est évaluée. Selon Smullen *et al*. (1999), les CME suivent le plus souvent une distribution log-normale. Dans cette étude, les distributions log-normale ont donc été testées (test de Shapiro-Wilk, α=0,05). Puis, la moyenne et l'écart-type (ET) des CME (distribution estimée) ont été calculés en espace log et ensuite transformés dans un espace arithmétique (US-EPA 1989).

Dans la deuxième partie, les fréquences de quantification et les niveaux de concentrations sont examinés. En s'appuyant sur une méthodologie identique, la distribution statistique des CME de chaque polluant est évaluée (test de Shapiro-Wilk, α=0,05) et les différences entre sites sont estimées (test de Kruskal-Wallis, α=0,05). Pour les polluants montrant des différences d'un site à l'autre les concentrations individuelles sur chaque site seront présentées. Lorsqu'aucune différence n'a été identifiée, les données des trois sites seront regroupées et les paramètres statistiques globaux seront fournis. Parallèlement à l'étude des eaux pluviales à l'exutoire des bassins versants, les eaux de ruissellement de toitures et de chaussées ont été étudiées pour quelques événements pluvieux. Ces dernières sont comparées soit aux retombées atmosphériques totales soit eaux pluviales aux exutoires. Des

flux évènementiels sont également donnés à l'échelle des trois bassins versants aux exutoires des bassins.

La dernière partie présente la répartition des polluants entre les phases dissoutes et particulaires, ainsi que les contributions des retombées atmosphériques totales à la contamination des eaux pluviales.

C. Résultats et discussions

C.1 Paramètres globaux à l'exutoire des bassins versants

Les concentrations en MES, COD et COP à l'exutoire des bassins versants sont présentées Figure 2. Sur chaque site et pour les trois paramètres, les CMEs suivent des distributions log-normales (test de Shapiro-Wilk, α=0,05) et aucune différence significative pour ces paramètres n'est observée entre les trois bassins (test de Kruskal-Wallis, α=0,05). Les concentrations en MES sont en accord avec celles rapportées sur les mêmes sites lors d'études précédentes (Lamprea et Ruban 2011b, Zgheib et al. 2011b). Sur Chassieu, la mesure en continu de la turbidité entre 2004 et 2011 a permis d'estimer une concentration moyenne en MES égale à 75 mg.L^{-1} (Metadier et Bertrand-Krajewski 2012). Globalement, les concentrations moyennes observées sur les trois bassins versants (148, 129 et 100 mg.L^{-1}) concordent avec celles typiquement rapportées pour les eaux pluviales dans la littérature. Les CMEs sont relativement proches des valeurs allemandes fournies par Fuchs *et al.* (2004), avec une moyenne en MES à 150 mg.L^{-1} (265 sites). De même, les CMEs sont globalement du même ordre de grandeur que celles répertoriées dans la base de données américaine NURP (Smullen *et al*. 1999), avec des concentrations moyennes et médianes respectivement égales à 174 et 113 mg.L^{-1}. A l'échelle nationale, les concentrations mesurées sur les sites INOGEV apparaissent beaucoup plus faibles que celles précédemment rapportées en France par Saget (1994) entre 170 et 550 mg.L^{-1} (médiane à 420 mg.L^{-1}) sur les bassins versants parisiens (base de données QASTOR). Ces différences pourraient être le témoin de nettes améliorations des rejets d'eaux usées au sein des réseaux séparatifs. Depuis 1994, des efforts considérables ont été en effet consentis à l'amélioration de ces mauvaises connexions.

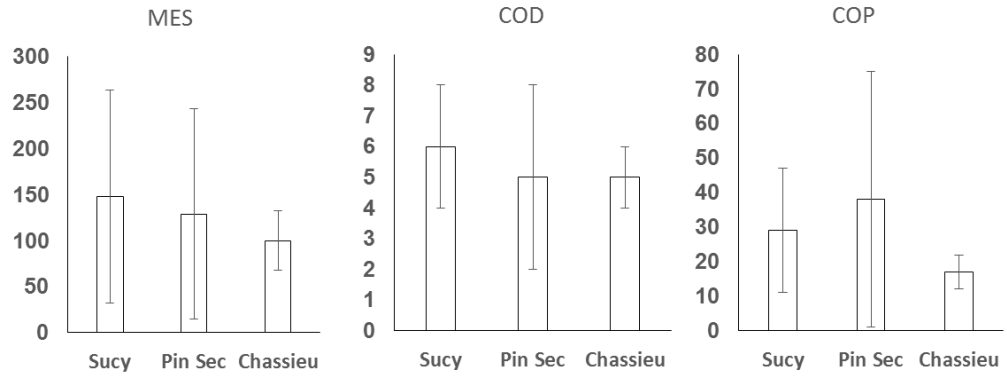


Figure 2 : Concentrations (moyennes ± ET, en mg.L^{-1}) pour les eaux pluviales pour Sucy (n=24), Pin Sec (n=18) et Chassieu (n=7)

C.2 Micropolluants dans les retombées atmosphériques et à l'exutoire des bassins versants

Les fréquences de quantification (en %) pour chaque polluant ainsi que le nombre d'évènements pluvieux échantillonnés, sont indiqués dans le Tableau 4 pour les RAT et les eaux pluviales. Les limites de quantification sont fournies en annexe 1.

Des 77 polluants suivis, entre 42 et 48 substances (dont les métaux, les HAP, les PBDE, les APnEO et le BPA) ont été systématiquement détectées alors que 20 à 25 substances présentaient des fréquences de quantifications inférieures à 25%. Dans l'ensemble, les profils de contamination sont assez homogènes entre les 3 sites, à l'exception de quelques pesticides ou des composés quantifiés à de très faibles niveaux.

Sur les 14 métaux mesurés, presque tous ont été systématiquement détectés dans les RAT et les eaux pluviales aux exutoires des bassins versants, sauf Co, Mo et Pt pour lesquels les niveaux sont inférieurs à leurs limites de détection (0,6 $\mu g.l^{-1}$ pour Co et Mo, 0,01 $\mu g.l^{-1}$ pour Pt). Aucune différence significative n'apparait entre les sites.

Pour les HAP, 6 composés (N, Acen, F, P, Fluo et Pyr) ont été systématiquement observés dans les RAT et les eaux pluviales quel que soit le site considéré. Les autres composés correspondant pour la plupart à des HAP de haut poids moléculaire (HAP HPM, soit 5-6 cycles aromatiques) ont été détectés moins fréquemment mais leurs fréquences de quantification varient cependant entre < 20% et 60% aux exutoires des bassins. Les distributions en HAP sont similaires d'un épisode pluvieux à l'autre et d'un site à l'autre. Alors que les RAT sont caractérisées par la prédominance de HAP de faible poids moléculaire (HAP FPM, 2-4 cycles aromatiques), les eaux pluviales présentent une plus forte proportion de HAP HPM (Figure 3).

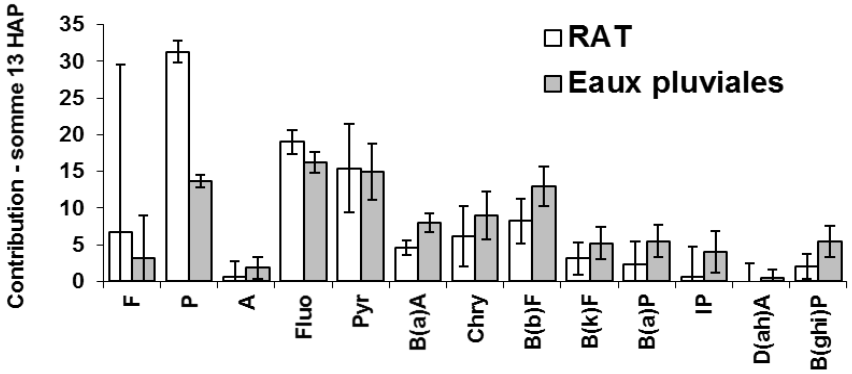


Figure 3 : Distributions HAP en % (moyennes ± ET) dans les RAT et les eaux pluviales

Cette différence résulte des émissions locales sur les surfaces urbaines liées au trafic automobile. Ces émissions peuvent résulter de processus pyrolytiques (gaz d'échappement) ou de sources pétrolières (pneus en caoutchouc, fuites d'huile, matériaux bitumineux (Yunker *et al.* 1999). Les signatures HAP reflètent ce mélange de contamination pyrolytique et pétrogénique (Soclo *et al.* 2000).

Tableau 4 : Quantification (%) des polluants dans les RAT et les eaux pluviales

	Sucy		**Pin Sec**		**Chassieu**	
Substances	RAT	Exutoire	RAT	Exutoire	RAT	Exutoire
Métaux	**8 pluies**	**8 pluies**	**15 pluies**	**15 pluies**	**5 pluies**	**5 pluies**
> 80%	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn					
Co	57	57	0	86	40	100
Mo	25	25	31	31	20	80
Pt	63	63	54	50	20	80
HAP	**8 pluies**	**8 pluies**	**7 pluies**	**7 pluies**	**4 pluies**	**4 pluies**
> 80%	N, Acen, F, P, Fluo, Pyr					
Acyl	75	75	50	71	75	75
A	25	75	25	43	25	100
B(a)A	63	88	25	100	75	100
Chry	88	100	50	100	75	100
B(b)F	75	100	50	100	100	100
B(k)F	71	100	25	100	50	100
B(a)P	50	75	0	100	50	75
IP	25	75	0	86	0	75
D(ah)A	0	63	0	14	0	0
B(ghi)P	50	75	25	100	25	100
Pesticides	**7 pluies**	**7 pluies**	**8 pluies**	**8 pluies**	**4 pluies**	**4 pluies**
< 20%	métaldéhyde, chlorfenviphos, endosulfan A, folpel, aldrine, dieldrine, isodrine, 2,4-D, trichlopyr, isothiazolinone, irgarol 1051, terbutryne, acetochlore, s-metolachlore, pendimethaline, epoxiconazole, Tebuconazole, fenpropidine, chlorothalonil, metazachlor, deltamethrine					
Isoproturon	100	100	33	29	75	100
Diuron	67	100	67	71	75	100
Carbendazime	67	100	0	71	75	100
2,4-MCPA	50	33	67	29	75	75
Mécoprop	50	50	17	0	75	25
Glyphosate	50	40	67	70	75	75
AMPA	50	40	44	50	75	75
Glufosinate	50	40	67	70	50	75
Diflufenicanil	17	40	0	29	0	0
PBDE	**12 pluies**	**12 pluies**	**7 pluies**	**7 pluies**	**2 pluies**	**2 pluies**
> 80%	BDE-47, BDE-209					
BDE-28	88	100	80	75	100	100
BDE-99	100	100	80	50	100	50
BDE-100	100	100	80	75	100	100
BDE-153	63	75	40	50	50	50
BDE-154	38	38	0	25	0	0
BDE-183	50	50	0	50	0	100
BPA/APnEO	**12 pluies**	**12 pluies**	**7 pluies**	**7 pluies**	**2 pluies**	**2 pluies**
> 80%	BPA, OP, OP2EO, NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC					
OP1EO	50	63	75	50	50	100
< 20%		20-50		50-80		> 80

Sur les 30 pesticides recherchés , 19 composés dont 5 herbicides (métazachlore, terbutryne, pendiméthaline, trichlopyr et acétochlore), 5 fongicides (folpel, époxiconazole, fenpropidine, le chlorothalonil et le tébuconazole), 6 insecticides (chlorfenviphos, l'endosulfan, l'aldrine, la dieldrine, isodrine et deltaméthrine) et 3 algicides / molluscicides (isothiazolinone, Irgarol 1051 et métaldéhyde) n'ont jamais été détectés dans les eaux pluviales ou avec une fréquence de quantification inférieure à 20%, quel que soit le bassin considéré. Les limites de détection de la plupart de ces composés varient entre 2 et 7 $ng.L^{-1}$. L'absence de certains composés dans les eaux pluviales peut s'expliquer par leur interdiction d'utilisation en France depuis de nombreuses années. Même si cela est à relativiser, l'aldrine ou la dieldrine peuvent être citées en exemple. L'aldrine est interdit depuis 1994 mais l'étude sur l'efficacité d'un bassin de retenue montre qu'il est présent dans les sédiments apportés par les eaux de pluie[1]. La terbutryne, l'irgarol 1051 et l'isothiazolinone n'ont pas non plus été détectés (Burkhardt *et al.* 2011). Ces molécules avaient été observées par Burkhardt *et al*. (2011) dans les eaux pluviales de zones de construction récentes, et attribuées au lessivage de produits de construction contenant des agents biocides. Ce type de produits de construction étant d'un usage récent, il est probablement peu présent que les bassins versants étudiés ici.

En fait, 7 herbicides (glyphosate, glufosinate et son produit de dégradation AMPA, diuron, isoproturon, mécoprop et le 2,4- MCPA) et un fongicide (carbendazime) ont été fréquemment observés dans les eaux pluviales, indépendamment du site. En général, ces composés présentaient des taux de quantification variant entre 20% et 100% dans les eaux de ruissellement (mécoprop 0-50%; isoproturon 29-100%; 2,4-MCPA 29-75%, Tableau 5). Une tendance similaire est observée dans les RAT. Pour ces pesticides, des fréquences de quantifications légèrement supérieures ont été observées sur les bassins versants les plus vastes (Sucy et Chassieu), comparativement à celui du Pin Sec. Étant donné que la présence de pesticides est en grande partie dépendante du site et des activités générées sur ce site, cette légère différence pourrait suggérer que l'utilisation de pesticides aurait tendance à être plus limitée mais aussi plus spécifique sur les petits bassins versants. Ce constat peut également refléter la nouvelle politique mise en œuvre dans la région nantaise, y compris sur le bassin versant du Pin Sec, visant une réduction drastique de l'utilisation des pesticides sur les espaces publics. Sur Chassieu, qui présente à l'heure actuelle la politique la moins stricte en termes de réduction des pesticides, on note des concentrations plutôt dans la fourchette haute des concentrations observées dans les RAT et les eaux pluviales. Le diuron et le glyphosate sont utilisés comme herbicides et leur présence dans les eaux pluviales peuvent s'expliquer par une large gamme d'applications sur différents types de surfaces urbaines (Blanchoud *et al.* 2004, Botta *et al.* 2009, Kolpin *et al.* 2006). A l'échelle de l'agglomération parisienne et avant 2008, le diuron représentait 31% des pesticides utilisés en milieu urbain (Blanchoud *et al.* 2007). À l'heure actuelle, en dépit de son interdiction récente en France (décembre 2008) dans les produits phytopharmaceutiques, le diuron reste utilisé comme biocide dans certaines peintures et crépis (Burkhardt 2006). Malgré une politique incitative des autorités locales pour limiter l'utilisation de pesticides, une enquête récente menée sur le bassin du Pin Sec révèle que le glyphosate reste largement utilisé par les jardiniers amateurs. Blanchoud *et al*. (2007) ont estimé que les coefficients de transfert (c'est à dire le rapport entre

[1] Cf. Livrable « Rapport final sur les flux de contaminants dans le bassin de retenue-décantation » de ce programme).

la quantité de polluants à l'exutoire du bassin versant et la quantité de polluants appliquée sur ce bassin) atteignent respectivement 60% pour le diuron et 25% pour le glyphosate. La carbendazime peut être lessivée des nouvelles peintures et crépis antisalissure (Burkhardt *et al.* 2007). Le mécoprop et le 2,4-MCPA sont principalement utilisés dans les jardins, les parcs et la maintenance ferroviaire.

Pour les PBDE et sur les 9 congénères analysés, 5 PBDE (BDE-28, 47, 99, 100 et 209) ont été très fréquemment détectés contrairement aux autres congénères (BDE-153, 154, 183 et 205). Ceci est en accord avec les profils PBDE recensés dans la littérature et correspond par ailleurs aux mélanges commerciaux penta-, octa- et déca-mix (Hites 2004). En raison des préoccupations croissantes sur la santé humaine et l'environnement, le penta- et l'octa-BDE et plus récemment le déca-BDE ont été interdits en Europe. La présence de PBDE dans les RAT a été rapportée (Muresan *et al.* 2010, Tlili *et al.* 2012). Muresan *et al*. (2010) indiquent que les BDE-47, BDE-99 et BDE-209 contribuent à hauteur de 50% à 80% du flux atmosphérique total. Cependant à ce jour, aucune étude ne s'est attachée à analyser les PBDE dans les eaux de ruissellement. Leur présence était néanmoins attendue puisque les PBDE sont incorporés à certains matériaux de construction, pièces automobiles, plastiques ou matériel électronique (Hites 2004) et peuvent donc être relargués dans les eaux pluviales.

Enfin, le BPA et les APnEO ont été systématiquement observés dans les eaux de ruissellement et les RAT. Dans ce rapport, le terme alkylphénols fait référence à 7 composés : le nonylphénol et les nonylphénols mono- et di-éthoxylates (NP, NP1EO et NP2EO), l'octylphénol et les octylyphénols mono- et di-éthoxylates (OP, OP1EO et OP2EO) et le nonylphénol éthoxy acétique (NP1EC). Les nonylphénols éthoxylés (NPnEO, 80%) et les octylphénols éthoxylés (OPnEO, 20%) sont utilisés dans une large gamme d'applications industrielles et domestiques, tels que les lubrifiants, les détergents et les agents antistatiques (Ying *et al.* 2002). La présence de NP et OP dans les eaux pluviales était suspectée puisque les deux composés sont utilisés dans les peintures, certains bétons ou matériaux de construction, ou encore dans l'asphalte et certaines pièces automobiles (European Chemicals Bureau 2002). Le NP1EC, qui est un produit de dégradation des NPnEO, est aussi fréquemment identifié dans les deux matrices. Le BPA est principalement utilisé comme monomère dans la fabrication de plastiques en polycarbonates, réputés pour leur grande résistance aux chocs et à la température (par exemple, les vitrages en plastique, les pare-chocs de voiture, etc.), ainsi que dans les résines époxy (Staples *et al.* 1998). Le BPA est également un adjuvant introduit au cours de la production de PVC, vernis et peintures et dans la formulation de certains produits automobiles (fluides de freinage, pneus). Sa présence dans les RAT (Cladière *et al.* 2013) et les eaux de ruissellement (Kalmykova *et al.* 2013) a été récemment documentée.

C.3 Concentration de polluants à l'exutoire des bassins versants

Les concentrations (moyennes ± ET) des CME sont reportées dans le **Tableau 5** pour les polluants présentant des différences d'un site à l'autre et dans le **Tableau 6** pour les polluants n'en présentant pas. Pour cette dernière catégorie, les quantiles 20 et 80 (Q20 et Q80) sont également donnés.

Tableau 5 : Concentrations des polluants (moyennes ± ET) dans les eaux pluviales présentant des différences d'un site à l'autre

		Sucy		Pin Sec		Chassieu		
	Substances	**Moy**	**ET**	**Moy**	**ET**	**Moy**	**ET**	**Références**
Métaux*	Evénements	8		15		5		
	As	1,18	0,80	4,04	2,70	0,88	0,66	-
	Cr	3,55	2,54	1,95	1,46	6,20	5,00	2,1-14[1] 3,0-195[2]
	Cu	38,00	28,41	14,87	11,33	34,62	29,19	5,9-37[3] 66,6-54,8[4]
	Ni	2,88	1,97	3,14	2,28	6,64	4,53	2,1-8,5[3] 2,2-32[1]
	Sr	112,83	79,62	28,98	29,46	51,40	34,17	-
	Zn	212,35	145,08	126,34	87,06	239,78	196,77	64-536[1] 52-502[2] 176-140[4]
HAP**	Evénements	8		7		4		
	Fluo	217	193	105	72	97	65	169[5]
	Pyr	176	156	104	72	88	59	170[5]
	∑13 HAP	1 237	1 127	723	491	644	406	
	∑16 HAP	1 362	1 227	892	604	1 135	770	3 300[5]
PBDE**	Evénements	12		7		2		
	BDE-209	25	23	90	111	86-98***		
	∑9 PBDE	23	23	91	113	232-98***		

*1) Lamprea et al. (2011a), 2) Rossi (1998), 3) Sabin et al. (2005) 4) base de données NURP, valeurs moyennes et médianes, 5) Zgheib et al. (2011), Valeurs médianes, *) Concentrations métalliques en µg.L^{-1}, **) Concentrations en ng.L^{-1} pour les polluants organiques, ***) Seulement 2 évènements collectés*

- Métaux

Les CME des métaux varient d'un ou plusieurs ordres de grandeur d'un échantillon à l'autre. Ces valeurs sont dans la même gamme de concentration que les mesures précédentes sur ces sites (Becouze-Lareure 2010, Lamprea et Ruban 2011b, Percot 2012), mais plutôt dans la fourchette basse des données publiées dans la littérature (Rossi 1998, Sabin *et al.* 2005). Le projet INOGEV fournit des informations relativement nouvelles pour des métaux peu voire pas documentés comme As, Co, Mo, Pt, Sr, Ti et V. Pour le Mo (1-12 µg.l^{-1}, Q20 et Q80), Co (1-3,5 µg.l^{-1}), Pb (7-35 µg.l^{-1}), V (3-7 µg.l^{-1}), Ti (10-37 µg.l^{-1}) et Cd (0,12 à 0,42 µg.l^{-1}), nos résultats ne montrent pas de différence d'un site à l'autre à l'échelle des trois bassins versants étudiés (test de Shapiro-Wilk, α=0,05). Les concentrations moyennes calculées à partir des distributions simulées sont rapportées dans le tableau 6. Pour As, Cu, Cr, Ni, Zn et Sr, des différences entre les sites ont été relevées (test de Shapiro-Wilk, α=0,05) et les concentrations pour chaque site sont précisées dans le tableau 5. Des concentrations plus élevées en Cr et Ni ont été mesurées à Chassieu, probablement en raison des activités industrielles locales. Les

plus fortes concentrations en Cu, Zn, Sr et Ti ont été mesurées à Sucy. Ces métaux étant reconnus comme des traceurs du trafic automobile puisqu'ils peuvent provenir des garnitures de freins et des pneumatiques (Sternbeck *et al.* 2002, Thorpe et Harrison 2008), ceci suggère que les différences entre les sites pourraient être liées à des différences de densité de trafic. Les premières estimations révèlent une densité de trafic nettement plus élevée à Sucy (1 250 véhicules.km.j^{-1}.ha imp^{-1}) qu'à Chassieu ou Pin Sec (270 et 670 véhicules.km.j^{-1}.ha imp^{-1}). La contamination en Zn peut également être attribuée à la lixiviation de toitures, de gouttières, mobilier urbain en zinc ou en acier galvanisé (Robert-Sainte *et al.* 2007). Les concentrations élevées en Ni et Cr sur Chassieu pourraient s'expliquer par la présence d'industries sur ce bassin versant, mais ces concentrations restent faibles.

Tableau 6 : Concentrations des polluants (moyennes ± ET, Q20 et Q80) dans les eaux pluviales ne présentant aucune différence d'un site à l'autre

		Moy	ET	Q20	Q80	Références
Métaux*	Cd	0,32	0,31	0,11	0,39	0,5-2,2[1]
(n=28)	Co	3,45	3,13	1,00	3,68	-
	Mo	7,68	13,09	1,10	12,05	-
	Pb	21,52	20,73	6,79	33,22	175-131[2]
	Ti	27,80	28,60	9,70	37,50	
	V	4,86	2,84	2,55	6,79	
Pesticides, ***	Glyphosate	337	806	95	198	
(n=19)	Glufosinate	756	10 121	6	389	
	AMPA	824	7 077	16	469	
	Diuron	1 213	10 784	25	795	
	Isoproturon	88	929	3	53	
	Carbendazime	213	1355	7	195	
	Mécoprop	3	7	1	2	
APnEO/BPA***	BPA	552	510	207	817	<LOD-107,000[3]
(n=21)	OP	61	37	35	72	
	OP1EO	23	25	9	22	
	OP2EO	10	11	4	14	
	NP	359	228	187	509	< LOQ-7,300[3] 160-920[4]
	NP1EO	347	543	69	428	
	NP2EO	164	216	52	141	
	NP1EC	466	1179	160	324	

*1) Rossi (1998), 2) base de donnée NURP, Valeurs moyennes et médianes, 3) Kalmykova et al. (2013), 4) Bressy et al. (2012), d10-d90, *) Concentrations métalliques en µg.L^{-1}, **) Pour les pesticides, les différences d'un site à l'autre n'ont pas été testées, ***) Concentrations en ng.L^{-1} pour les polluants organiques*

- HAP

Pour les HAP, les concentrations totales, soit la somme des 16 HAP de l'US-EPA (Σ16 HAP) ou la somme des 13 HAP (hors N, Acen et Acyl) sont examinées. Alors qu'aucune différence significative n'a été trouvée pour les RAT sur les 3 sites, les analyses statistiques révèlent des différences importantes d'un site à l'autre (Σ13 HAP, test de Kruskal-Walli, α=0,05). Chassieu (644 ng.L^{-1} pour Σ13 HAP, tableau 6) et Pin Sec (723 ng.L^{-1}) présentent des concentrations

nettement inférieures à Sucy (1 237 ng.L^{-1}). Les concentrations mesurées à Sucy se situent dans le même ordre de grandeur que celles précédemment rapportées par Zgheib *et al*. (2011a) sur ce même site (Σ16 HAP, 880, 3 300 et 6 480 ng.L^{-1} respectivement pour les concentrations minimums, moyennes et maximales), confirmant ainsi une forte contamination en HAP sur ce bassin par rapport aux deux autres. Même si les concentrations en MES sont comparables entre les 3 sites, les différences observées sont essentiellement liées aux teneurs en HAP des particules collectées. La teneur en HAP moyenne mesurée à Sucy (environ 19 000 ng.g^{-1}) dépasse nettement celles rapportées à Chassieu (6 000 ng.g^{-1}) ou Pin Sec (7 000 ng.g^{-1}). Dans l'ensemble, les concentrations dans les eaux pluviales sont plus élevées que celles observées dans les RAT, indiquant ainsi une production locale. Aucune corrélation n'a été trouvée entre les HAP, les MES et le carbone organique dissous et particulaire (test de Spearman, $R^2 < 0,3$). Suite probablement à un nombre limité d'évènements pluvieux, aucune corrélation saisonnière n'a été identifiée.

Comme pour certains métaux, la différence de contamination dans les eaux pluviales pourrait être attribuable à la densité du trafic automobile. Les concentrations les plus élevées ont été systématiquement trouvées à Sucy, qui présente la densité de trafic la plus importante. Le bassin industriel de Chassieu génère les concentrations de HAP les plus faibles, à l'exception de concentrations extrêmement élevées mais très ponctuelles de naphtalène sur quelques échantillons. Ces faibles concentrations de HAP étaient inattendues, en raison des nombreuses activités industrielles et logistiques sur ce bassin ainsi que de la proximité de la rocade lyonnaise, mais elles restent toutefois concordantes avec la faible densité de circulation au sein de ce bassin (270 véhicules.km.j^{-1}.ha imp^{-1}).

- Pesticides

Parmi les pesticides les plus couramment détectés, le glyphosate (95-198 ng.L^{-1}, Q20 et Q80), l'AMPA (16-469 ng.L^{-1}), le diuron (25-795 ng.L^{-1}) et le glufosinate (6-389 ng.L^{-1}) sont prédominants dans les eaux pluviales. L'isoproturon (3-53 ng.L^{-1}) et la carbendazime (7-195 ng.L^{-1}) ont été quantifiés à de plus faibles niveaux, tandis que les concentrations de pesticides rémanents (mécoprop, 2,4-D et 2,4-MCPA) n'excèdent pas 5 ng.L^{-1}. Etant donné le nombre limité d'évènements pluvieux (de 4 à 8 évènements selon le site), la différence de concentrations entre les sites n'a pas été testée statistiquement. Les données ont été compilées (Tableau 6). Si certaines études ont porté sur la présence de pesticides dans l'eau de pluie ou sur leur transfert dans les zones urbaines ((Blanchoud *et al.* 2004, Huang *et al.* 2004, Quaghebeur *et al.* 2004), la présence de ces herbicides et leur gamme de concentrations dans les eaux pluviales restent encore mal documentées, à l'exception de des données recueillies sur ces mêmes sites (Becouze-Lareure 2010, Lamprea et Ruban 2011a, Zgheib *et al*. 2012). De fortes concentrations en glyphosate ont été mesurées sur Pin Sec, où l'utilisation de ce pesticide par les services municipaux est limitée. A l'échelle des sites INOGEV, on peut raisonnablement supposer que le glyphosate continue d'être utilisé par les particuliers. Des concentrations beaucoup plus faibles en diuron et carbendazime ont été observées à Chassieu comparativement à Sucy et Pin Sec. Même si l'utilisation reste limitée à des façades relativement nouvelles ou récemment rénovées, le diuron et la carbendazime peuvent être lessivés à partir de nouvelles peintures et de crépis antisalissure à de fortes concentrations (Burkhardt *et al*. 2007). La plus forte proportion de bâtiments industriels à façades métalliques sur Chassieu et donc une probabilité moindre de lessivage de ces composés depuis les crépis et peintures de façades comparativement aux autres bassins, pourrait

expliquer ces différences. Malgré son interdiction, le diuron pourrait encore être utilisé par les jardiniers privés ou s'être accumulé dans les sols. Des concentrations élevées d'herbicides ont été ponctuellement observées (1 500-3 000 ng.L^{-1}) indépendamment du site ou de la période d'étude. Ces fortes concentrations dépendent de différents facteurs affectant la quantité de pesticides remobilisés, tels que la durée entre l'application et les précipitations, l''imperméabilisation des surfaces traitées ou les caractéristiques des évènements pluvieux (Huang *et al*. 2004).

- PBDE

Parmi les PBDE détectés dans les eaux de ruissellement, le déca-BDE (BDE-209) est prédominant avec des concentrations variant de 23 à 251 ng.L^{-1} (Q20 et Q80) et avec une contribution relative médiane de l'ordre de 90% pour la somme des PBDE (Σ9 PBDE). Les autres congénères varient globalement de 0,5 à 3,0 ng.L^{-1}. Pour les tri- à hepta-BDE, le BDE-47 et BDE-99 sont les congénères les plus présents, avec des abondances moyennes relatives de 5% et 3%, respectivement. Alors que la contamination par les PBDE du compartiment atmosphérique est connue (Muresan *et al.* 2010, ter Schure *et al.* 2004), aucune donnée expérimentale sur les niveaux de PBDE dans les eaux pluviales n'est disponible. Bien qu'aucune différence géographique n'ait été observée pour la contamination des RAT, des différences significatives d'un site à l'autre ont été observées pour la contamination des eaux de ruissellement (Σ8 PBDE, test de Kruskal-Wallis, α=0,05, Tableau 5). Des concentrations plus faibles en PBDE ont été effectivement trouvées à Sucy, par rapport aux autres bassins versants. À ce jour, aucune explication ne peut être fournie pour expliciter ces différences. Quel que soit le site, les concentrations en BDE-209 à l'exutoire des bassins ont été significativement plus élevées que celles mesurées dans les RAT au cours de cette étude (Σ8 PBDE, 0,4 à 8,6 ng.L^{-1}) ou bien dans celles rapportées en Suède pour les zones urbaines (Σ8 PBDE, 2,5 à 14,4 ng.L^{-1}, ter Schuré *et al*. 2004).

- Bisphénol A et APnEO

Pour le BPA et les APnEO, aucune différence entre les sites n'a été observée (test de Kruskal-Wallis, α=0,05). Les concentrations moyennes sont répertoriées dans le Tableau 6. Les CME moyennes du BPA et du NP ont été respectivement estimées à 552 et 359 ng.L^{-1} et apparaissent nettement plus élevés que celles rapportées pour l'eau de pluie à Paris (10-180 ng.L^{-1} pour le BPA et <LOD-167 ng.L^{-1} pour le NP (Cladière *et al*. 2013)) mais équivalentes à celles des eaux de ruissellement et des lixiviats de décharges en Suède (<LOD-107 000 ng.L^{-1} pour le BPA et <LQ-7300 ng.L^{-1} pour le NP (Kalmykova *et al*. 2013)). À l'échelle nationale, les niveaux de NP sont également comparables à ceux rapportés par Bressy *et al*. (2012), à savoir 160 à 920 ng.L^{-1} (d10-d90). Les NP, NP1EO et NP2EO sont prédominants par rapport aux OP, OP1EO et OP2EO. Dans notre étude, le NP a tendance à présenter des concentrations plus élevées que les NP1EO et NP2EO, contrairement aux résultats suédois de Bjorklund *et al*. (2009). Indépendamment du site et de l'évènement pluvieux considéré, les distributions APnEO demeurent relativement homogènes et suivent l'ordre suivant: NP (42 ± 25%) > NP1EO (25 ± 11%) ≈ NP1EC (21 ± 9%) > NP2EO (12 ± 4%). Pour la première fois, la présence de NP1EC a été signalée dans les eaux de ruissellement, avec des concentrations nettement supérieures à celles mesurées dans les RAT (< 3 ng.L^{-1}). Une corrélation positive des NP1EO et NP2EO (test de Spearman, p=0,005 et 0,008, R^2=0,558 et 0,583) avec le carbone organique dissous (COD) a été trouvé. Au regard de la directive cadre européenne sur l'eau, la norme de qualité environnementale (NQE) définie pour le NP (300 ng.L^{-1}) a souvent été dépassée

même si on ne peut les comparer directement puisque les NQE sont destinées aux évaluations dans les milieux récepteurs (11 fois en 22 évènements échantillonnés).

C.4 Concentration de polluants dans les eaux de ruissellement de chaussées et de toitures

- Dispositifs expérimentaux pour les eaux de ruissellement de chaussées et de toitures

Parallèlement aux mesures effectuées à l'exutoire, des mesures complémentaires ont été réalisées sur 2 chaussées sur le bassin versant de Sucy et 2 toitures sur le bassin versant de Pin Sec.

Pour les chaussées, deux avaloirs, collectant les eaux de ruissellement de deux portions de chaussées du bassin versant Sucy en Brie ont été instrumentés dans le cadre d'INOGEV (Figure 4). Les deux portions de voirie choisies correspondent à des niveaux de trafic différents :

- avenue Notre Dame : il s'agit d'une rue de desserte résidentielle, avec une faible circulation. Cette rue est représentative de la majorité des rues du bassin versant.
- rue de Villeneuve : il s'agit d'un axe de transit majeur du bassin versant de Sucy, avec un trafic automobile moyen journalier de l'ordre de 8 450 véhicules par jour. Il est représentatif des axes les plus fréquentés du bassin versant.



Figure 4 : Photographies des chaussées sur le bassin de Sucy (à gauche avenue Notre Dame, à droite rue de Villeneuve) et photographies des toitures sur le bassin de Pin Sec (à gauche, toiture en ardoise, à droite toit en zinc)

Le tronçon de voirie étudié rue de Villeneuve, comprend une demi chaussée et un trottoir bitumé, sur un linéaire d'environ 160 m et correspond à une surface drainée de 800 m². La portion de voirie étudiée rue Notre Dame correspond à deux tronçons situés de part et

d'autre de l'avaloir, de longueurs respectives 99 et 78 m. La surface totale drainée de 1066 m^2 comprend la demi chaussée ainsi que le trottoir qui est de grande largeur et partiellement engazonné. Pour les chaussées, 6 évènements pluvieux ont été échantillonnés sur chacune des deux chaussées. Des données sont disponibles pour les métaux (n=8), les PBDE (n=7), le bisphénol A et les alkylphénols (n=7).

Pour les toitures, 2 sites sur le bassin versant du Pin Sec à Nantes ont été instrumentés (Figure 4). Ces toitures ont déjà fait l'objet d'un suivi expérimental pour l'étude des eaux de ruissellement en 2009 et sont représentatives des matériaux rencontrés sur ce bassin versant. Il s'agit de toits en ardoise et tôle de zinc. Au total, différentes campagnes ont été menées parallèlement. Selon la famille de polluants, entre 2 et 8 évènements pluvieux ont été échantillonnés. Les surfaces totales instrumentées sont de 66 et 34 m^2, respectivement pour le toit en ardoise et le toit en zinc. Les deux toits ont des gouttières en zinc. Les descentes des toits sont des gouttières galvanisées. L'âge de ces deux toitures est estimé à 50 ans.

- Concentrations dans les eaux de ruissellement de chaussées

Pour les 6 évènements pluvieux collectés sur les deux chaussées, les concentrations totales sont illustrées sur la Figure 5. Ces concentrations totales ont été comparées entre elles (Tableau 7) puis à celles mesurées à l'exutoire du bassin de Sucy pour les mêmes évènements pluvieux.

Pour les métaux, on note des différences très nettes entre les chaussées. Les eaux de ruissellement de la rue de Villeneuve (8 450 véhicules par jour) s'avèrent nettement plus contaminées que celles observées avenue Notre Dame, et ce pour la plupart des métaux. Les ratios moyens pour les différents métaux sont indiqués dans le Tableau 7. Des différences significatives sont observées pour Cu, Ti, Zn et Pb. Ces différences sont supérieures à l'enrichissement en MES comparativement à la seconde chaussée et témoignent probablement de la différence de densité de trafic entre les chaussées. Il est intéressant de noter que pour les autres métaux les concentrations mesurées sur la chaussée Villeneuve sont également supérieures mais dans une moindre mesure (ratio < 3 ou < 5, Tableau 7). Au regard des MES et pour les mêmes pluies, des concentrations sur Villeneuve de 2 à 6 fois celles de l'avenue Notre Dame sont aussi observées.

Tableau 7 : Ratios moyens des concentrations totales dans les eaux de ruissellement de la chaussée Villeneuve sur celle Notre Dame (4 évènements)

< 3	Compris entre 3 et 5	> 5
As (1,9)	**MES (3,5)**	**Pb (5,1)**
Cd (2,3)	**Cr (4,5)**	**Cu (9,1)**
Sr (1,9)	**Ni (3,3)**	**Ti (7,6)**
	V (3,5)	**Zn (5,6)**

A l'échelle des mêmes évènements pluvieux, il apparaît que les concentrations de la rue Villeneuve sont quasi-systématiquement supérieures aux concentrations mesurées à l'exutoire (sauf Sr) alors que celles de l'avenue Notre Dame sont systématiquement inférieures ou égales. Ces différences sont illustrées dans le Tableau 9, dans lequel les ratios

entre les concentrations totales dans les eaux de ruissellement des chaussées et les concentrations à l'exutoire sont indiqués.

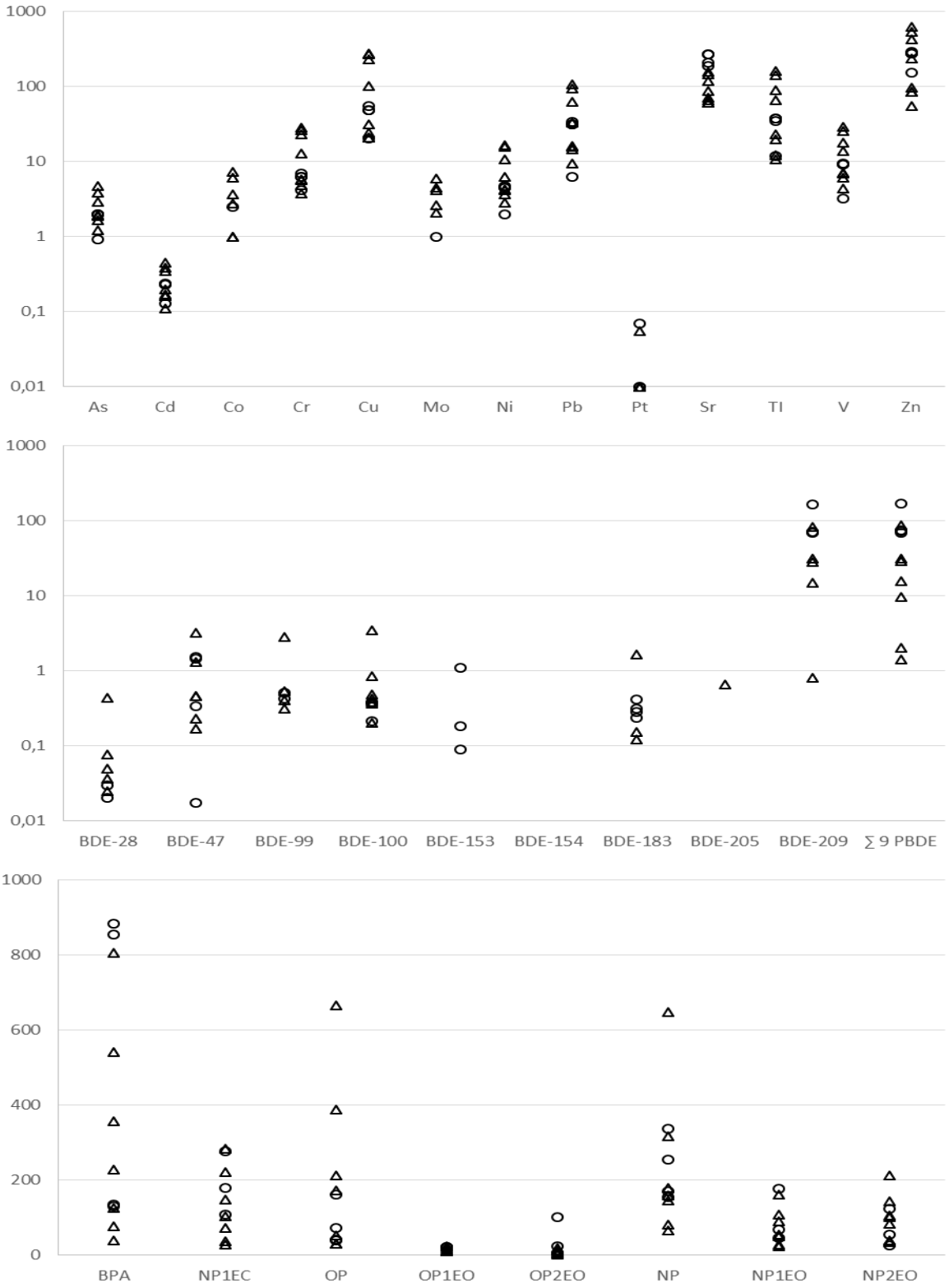


Figure 5 : Concentrations totales en polluants dans les eaux de ruissellement de chaussées (triangle) et à l'exutoire du bassin versant (rond) pour les mêmes évènements pluvieux – métaux en µg.L^{-1}, PBDE et alkylphénols en ng.L^{-1}

A l'instar des différences entre les deux chaussées, des fortes différences apparaissent pour Cu (ratio moyen 4,77), suivi de Ti (4,40), Cr (3,83), Ni (3,12) et V (3,10) entre les concentrations mesurées sur la rue de Villeneuve et les concentrations à l'exutoire. Sur la chaussée Notre Dame, les concentrations en As, Ni et V sont globalement comparables à celles à l'exutoire. Les concentrations pour les autres éléments sont nettement plus faibles (Zn 0,31, Sr 0,32, Cu 0,59, etc.). Pour Sr et Zn, une évolution de la répartition dissous-particulaire est observée entre la chaussée et l''exutoire. Une augmentation de la fraction particulaire est en effet notée.

Quelle que soit la chaussée, une production locale en métaux est observée comparativement aux apports atmosphériques. Comme le rapporte le Tableau 8 dans lequel les ratios entre concentrations sur les chaussées et dans les retombées sont donnés, cette production est cependant plus élevée pour la chaussée Villeneuve. Pour cette chaussée, des rations particulièrement élevés sont observés pour le Pb (200.49), le Ti (115.80) et le V (120.20), suivi par le Cu (68.88) et le Cr (53.77).

Tableau 8 : Ratios pour les métaux entre les concentrations totales dans les eaux de ruissellement des chaussées Villeneuve et Notre Dame et les RAT (4 évènements)

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
V1	47,00	9,00	48,64	124,93	33,23	573,68	79,95		192,73	50,14
V2	77,00	7,80	75,77	83,89	55,10	133,11	65,68	141,40	198,31	37,07
V3	22,38	7,00	49,15	46,41	13,49	44,47	16,76	90,20	41,37	13,13
V4	37,40	4,00	41,52	20,31	14,77	50,70	17,69		48,38	16,27
Moy	45,95	6,95	53,77	68,88	29,15	200,49	45,02	115,80	120,20	29,15
ND1	19,60	3,20	9,69	11,00	8,69	84,00	33,50		48,93	6,83
ND2	33,60	3,20	13,94	6,53	12,37	20,39	32,36	20,00	47,15	5,82
ND3	14,85	3,40	12,45	6,32	5,40	11,64	8,61	22,90	16,53	2,99
ND4	24,20	2,20	12,19	4,11	6,53	14,35	12,39		15,10	3,74
Moy	23,06	3,00	12,07	6,99	8,25	32,60	21,72	21,45	31,93	4,85

V = chaussée Villeneuve, ND = chaussée avenue Notre Dame, le numéro associé est relatif à l'évènement pluvieux

Tableau 9 : Ratios pour les métaux entre les concentrations totales dans les eaux de ruissellement des chaussées Villeneuve et Notre Dame et l'exutoire (4 évènements)

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
V1	2,35	1,96	4,49	5,74	3,52	3,50	0,59	4,31	3,15	2,25
V2	1,93	1,63	3,80	4,87	3,47	2,84	0,69	4,10	2,72	1,85
V3	1,55	1,17	3,93	3,35	2,26	2,01	0,73	3,62	2,19	1,18
V4	2,01	1,54	3,11	5,10	3,22	5,28	0,46	5,55	4,33	1,55
Moy	1,96	1,57	3,83	4,77	3,12	3,41	0,62	4,40	3,10	1,71
ND1	0,98	0,70	0,89	0,51	0,92	0,51	0,25	0,33	0,76	0,31
ND2	0,84	0,67	0,70	0,38	0,78	0,43	0,34	0,58	0,65	0,29
ND3	1,03	0,57	0,99	0,46	0,90	0,53	0,38	0,92	0,88	0,27
ND4	1,30	0,85	0,91	1,03	1,43	1,49	0,32	0,90	1,35	0,36
Moy	1,04	0,69	0,88	0,59	1,01	0,74	0,32	0,68	0,91	0,31

V = chaussée Villeneuve, ND = chaussée avenue Notre Dame, le numéro associé est relatif à l'évènement pluvieux

Pour les PBDE, la série d'évènements échantillonnés sur les deux chaussées ne permet la comparaison des résultats que pour trois évènements. Sur ces trois pluies, et contrairement aux métaux, aucune tendance particulière ne peut être mise en évidence entre les chaussées. Globalement, les concentrations totales fluctuent entre 2 et 88 $ng.L^{-1}$ (∑9 PBDE), mais il convient de souligner que les concentrations sont extrêmement fluctuantes. A titre d'exemple sur les 7 valeurs de concentrations d'eaux de ruissellement de chaussées, le BDE-209, composé majoritaire, n'a pas été systématiquement détecté (4/7). A l'échelle des mêmes évènements pluvieux, les concentrations observées sur les chaussées Villeneuve et Notre Dame s'avèrent inférieures aux concentrations mesurées à l'exutoire. La contribution des RAT à la pollution véhiculée par les eaux de ruissellement de chaussée est également délicate à estimer suite à cette forte variabilité. Il apparaitrait cependant une contribution locale en PBDE des chaussées puisque les concentrations observées sont supérieures à celles mesurées dans les RAT.

Tableau 10 : Ratios pour les alkylphénols et le bisphénol A entre les concentrations totales dans les eaux de ruissellement des chaussées Villeneuve et Notre Dame et les RAT (2 évènements)

	BPA	OP	OP1EO	OP2EO	NP	NP1EO	NP2EO	NP1EC
V1	45,34		4,38	218,24	1,67	9,98	9,43	352,34
V3	23,67	5,24	6,44	182,15	1,26	9,61	32,25	254,07
Moy	34,50	5,24	5,41	200,19	1,46	9,80	20,84	303,21
ND1	4,32		2,11	445,41	1,38	7,34	6,61	27,63
ND3	2,62	3,39	0,83	101,10	0,56	3,92	5,47	36,37
Moy	3,47	3,39	1,47	273,26	0,97	5,63	6,04	32,00

V = chaussée Villeneuve, ND = chaussée avenue Notre Dame, le numéro associé est relatif à l'évènement pluvieux

Tableau 11 : Ratios pour les alkylphénols et le bisphénol A entre les concentrations totales dans les eaux de ruissellement des chaussées Villeneuve et Notre Dame et l'exutoire (4 et 3 évènements)

	BPA	OP	OP1EO	OP2EO	NP	NP1EO	NP2EO	NP1EC
V1	0,63	5,38	0,59	0,11	0,63	0,10	0,20	0,19
V2	0,91	4,14	1,93	0,51	0,94	0,62	1,16	0,53
V3	1,69	4,21	0,52	1,48	1,16	1,11	3,76	0,67
V4	2,75	5,34	0,76	3,98	0,85	0,80	1,49	1,23
Moy	1,49	4,77	0,95	1,52	0,90	0,66	1,65	0,66
ND1	0,09	0,32	0,82	0,24	1,93	0,51	0,85	0,37
ND2	0,93	0,74	0,50	0,85	0,42	0,64	1,48	0,25
ND3	0,30	0,76	0,49	0,51	0,47	0,36	0,61	0,21
Moy	0,44	0,61	0,60	0,53	0,94	0,50	0,98	0,28

V = chaussée Villeneuve, ND = chaussée avenue Notre Dame, le numéro associé est relatif à l'évènement pluvieux

Pour les alkylphénols et le bisphénol A, et à l'instar des métaux, des concentrations supérieures ont été observées pour la chaussée Villeneuve comparativement à celle de Notre Dame. Sur les trois évènements pluvieux communs, ces différences sont importantes dans le cas du bisphénol A (ratio moyen entre les chaussées et pour les trois pluies égal à 7,1) et les octylphénols et octylphénols éthoxylés (OP : 8,5, OP2EO : 3,9 et OP1EO : 1,6). Pour les autres molécules, les différences sont moindres (NP : 1,7, NP1EO : 1,7, NP2EO : 2,1). Comparativement aux concentrations mesurées à l'exutoire, les ordres de grandeurs de la contamination des eaux de ruissellement de chaussées apparaissent équivalents ou inférieurs. Comme l'indique le Tableau 11, les concentrations obtenues sur la chaussée Villeneuve sont globalement comparables aux concentrations à l'exutoire, à l'exception de l'OP pour lequel des différences nettes apparaissent (ratio moyen 4,77). Pour la chaussée Notre Dame, les concentrations totales sont globalement inférieures.

Quelle que soit la chaussée, une production locale en BPA et APnEO est observée comparativement aux apports atmosphériques. Comme le rapporte le Tableau 10 dans lequel les ratios entre concentrations sur les chaussées et dans les retombées sont donnés, cette production est cependant plus élevée pour la chaussée Villeneuve. Pour la chaussée Villeneuve, on note une production élevée pour le NP1EC (303), NP2EO (20,8) et OP2EO (200) suivi par le BPA (34,5). Pour les autres éléments, le ratio chaussées / RAT est compris entre 1 et 12 (Tableau 10).

- Concentrations dans les eaux de ruissellement de toitures

Les concentrations totales en métaux et en alkylphénols sont illustrées sur la Figure 6. Pour les métaux, on dispose de 6 évènements pluvieux collectés sur la toiture en ardoise et de 4 sur le toit en zinc. Pour ces quatre évènements, une comparaison entre les toitures est possible. Il ressort de cette comparaison des différences nettes de concentrations totales entre les toitures. Deux métaux (Co et Mo) ne sont pas détectés sur le toit en ardoise. Une contamination plus importante en Cd et As et Ni est observée pour la toiture en ardoise (Tableau 12). La toiture en zinc se démarque par des concentrations supérieures en Zn, Cr et Sr. Pour les autres éléments (Ti, V et Pb), les ordres de grandeurs sont similaires. Dans l'ensemble, les concentrations mesurées se situent dans la fourchette basse des données de la littérature. Elles sont comparables à celles rapportées par Gnecco *et al*. (2005) sur les mêmes types de toits.

Tableau 12 : Ratios des concentrations totales de métaux dans les eaux de ruissellement des toitures en Ardoise sur celles des toitures en Zinc (4 évènements)

As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
0,73	3,22	0,40	0,60	2,15	0,18	0,46	0,22	0,42	0,30
4,40	1,34	0,46	2,33	3,75	1,04	1,04	1,00	1,07	0,36
1,64	4,64	0,77	1,31	2,87	1,36	0,41	0,51	1,08	0,34
7,98	1,27	0,18	1,05	0,26	0,61	0,46	1,00	1,65	0,27

Comparativement aux concentrations mesurées pour les RAT sur les mêmes évènements pluvieux, une augmentation très significative des concentrations dans les eaux de toitures est observée pour les deux toits pour Cd et Zn. Alors que les ratios moyens entre les concentrations mesurées dans les RAT et celles de la toiture ardoise atteignent 12 et 10 pour

le Cd, ils sont respectivement égaux à 25 et 70 pour Zn pour la toiture en zinc, confirmant que les deux toitures engendrent une contamination pour ces deux éléments. Les concentrations en Zn et en Cd pour les deux toitures apparaissent également nettement supérieures à celles mesurées à l'exutoire. Un ratio moyen entre 8 et 28 a été calculé pour Zn, et entre 1,8 et 2,6 pour Cd. Pour les autres éléments, les concentrations des eaux de ruissellement de toitures apparaissent inférieures à celles de l'exutoire.

Pour les HAP et les pesticides, le jeu de données étant extrêmement limité puisque deux évènements pluvieux ont été collectés sur une seule ou deux toitures, aucune exploitation ne peut être menée. Pour les HAP et ces deux pluies, les concentrations totales sont respectivement égales à 186 et 16 ng.L^{-1}, et sont globalement équivalentes à celles mesurées dans les RAT (fraction dissoute seule). Elles demeurent néanmoins très nettement inférieures à celles enregistrées à l'exutoire (1259 et 960 ng.L^{-1}). Pour les pesticides, seuls le glyphosate et le glufosinate ont été recherchés. Pour le glyphosate, les concentrations des eaux de ruissellement de toitures sont du même ordre de grandeur d'un toit à un autre et varient entre 98 et 376 ng.L^{-1}.

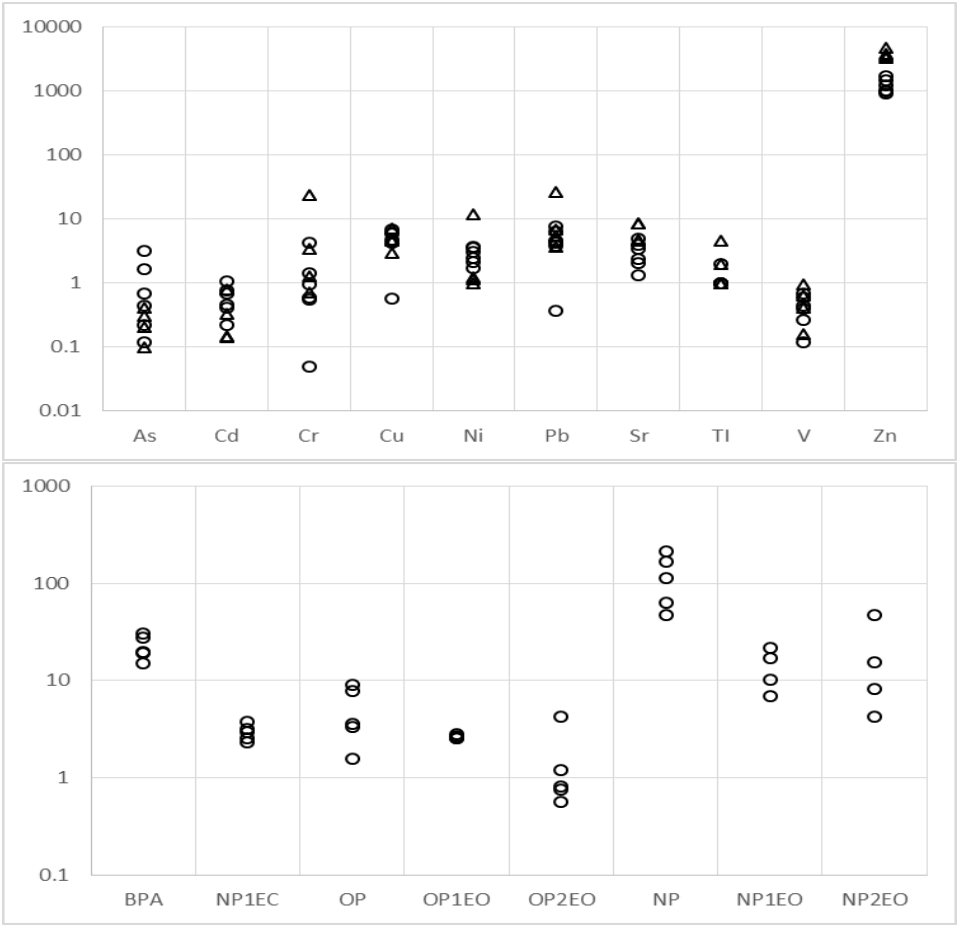


Figure 6 : Concentrations totales en métaux (µg.L^{-1}) et en alkylphénols et bisphénol A (ng.L^{-1}) dans les eaux de ruissellement de toitures (pour les métaux, distinction entre toiture en ardoise rond, et toiture en zinc triangle)

Malgré un jeu de données limité, les concentrations en PBDE dans les eaux de ruissellement de toitures sont comparables entre les deux toitures et apparaissent du même ordre de grandeur que les RAT. Le ratio moyen pour 3 pluies entre les eaux de ruissellement de

toitures et les RAT est égal à 1,40 pour ∑9 PBDE. Selon la pluie, les concentrations totales varient entre 2 et 10 $ng.L^{-1}$ (∑9 PBDE). Ces concentrations sont néanmoins très nettement inférieures à celles observées à l'exutoire du bassin du Pin sec, puisque ces dernières oscillent entre 450 et 850 $ng.L^{-1}$.

Pour les alkylphénols et le bisphénol A, un constat similaire aux PBDE peut être établi, à savoir que les concentrations sont globalement comparables entre les deux toitures et sont similaires à celles des RAT. Sur l'ensemble des pluies collectées, les concentrations sur les toits varient entre 15 et 31 $ng.L^{-1}$ pour le BPA, entre 47 et 211 $ng.L^{-1}$ pour le NP, ou encore entre 65 et 247 $ng.L^{-1}$ pour la somme des composés nonylphénoliques (NP, NP1EO, NP2EO et NP1EC). Pour le BPA et les composés nonylphénoliques, les concentrations à l'exutoire sont globalement supérieures d'un facteur 4 à ce qui est observé pour les toits.

C.5 Flux évènementiels à l'exutoire des bassins versants

- Ordres de grandeurs des flux évènementiels

Ce paragraphe a pour finalité de préciser les ordres de grandeurs des flux évènementiels rapportés à la surface totale de chaque bassin versant ($g.ha^{-1}$, Tableau 13) mais également rapportés à la surface active ($g.ha\ act^{-1}$,

Tableau 14). Les différences spatiales n'ont pas été testées entre les sites. On doit garder à l'esprit que la partie traitant des flux évènementiels par surface totale ne fournit que des informations qualitatives car il s'agit de bassins de tailles différentes [Sucy (228 ha), Chassieu (185 ha), Pin Sec (30 ha)], et que les évènements pluvieux diffèrent d'un site à l'autre. A titre d'exemple, des évènements plus intenses ont été collectés à Chassieu comparativement aux autres bassins. Notons enfin que les surfaces contributrices au ruissellement varient également avec les pluies pour un même site ; c'est la raison pour laquelle nous avons normalisé par la surface totale puis la surface imperméable.

Tableau 13 : Flux évènementiels à l'exutoire des bassins versants (Q20, Q50 et Q80) en kg.ha^{-1} pour les paramètres globaux, g.ha^{-1} pour les métaux et en mg.ha^{-1} pour les contaminants organiques

	Sucy (228 ha)			Chassieu (185 ha)			Pin Sec (30 ha)		
	Q20	Q50	Q80	Q20	Q50	Q80	Q20	Q50	Q80
MES	0,81	1,14	2,54	6,16	8,67	10,91	0,43	1,91	4,72
COD	0,05	0,06	0,10	0,28	0,42	0,46	0,04	0,06	0,14
COP	0,17	0,27	0,50	1,22	1,46	1,84	0,10	0,41	1,08
As	0,01	0,02	0,02	0,08	0,13	0,15	0,03	0,04	0,16
Cd	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,05	0,00	0,00	0,01
Co	0,00	0,01	0,02	0,22	0,29	0,86	0,01	0,03	0,08
Cr	0,04	0,05	0,08	0,55	0,72	1,15	0,01	0,02	0,10
Cu	0,34	0,72	1,00	2,67	3,48	7,25	0,10	0,21	0,53
Ni	0,02	0,04	0,06	0,52	0,57	1,06	0,02	0,03	0,14
Pb	0,18	0,34	0,40	0,98	1,34	2,60	0,07	0,13	0,40
Sr	1,06	1,37	2,30	4,50	4,74	8,35	0,14	0,27	1,09
Ti	0,17	0,28	0,39	2,00	2,62	3,92	0,06	0,23	0,82
V	0,04	0,07	0,11	0,24	0,29	0,53	0,02	0,04	0,13
Zn	1,96	3,26	4,31	19,40	22,78	45,99	0,91	1,55	5,46
Fluo	4,24	6,93	8,38	9,84	12,75	14,91	0,44	2,62	5,41
Pyr	2,80	6,05	7,00	9,17	11,64	13,26	0,38	2,47	5,52
B(a)A	1,30	3,15	5,30	5,15	5,99	8,19	0,32	1,54	2,50
Chry	2,41	4,51	5,70	4,91	5,08	5,37	0,25	1,99	3,07
B(b)F	3,40	6,15	8,65	6,48	7,64	9,24	0,42	2,23	3,92
B(k)F	1,51	1,90	3,33	2,79	3,83	5,14	0,18	0,98	1,64
∑ 13 HAP	23,01	38,22	51,72	64,08	70,44	87,22	2,98	17,89	33,77
BDE-209	0,26	0,41	0,84	9,70	9,84	9,99	5,88	12,36	24,77
∑ 9 PBDE	0,27	0,44	0,87	10,53	10,88	11,23	5,93	12,40	24,88
BPA	2,20	5,88	16,74	25,05	33,52	42,00	2,33	5,28	8,97
NP	1,80	3,89	10,38	27,96	41,82	55,69	3,31	5,83	8,48
∑NP	6,04	16,15	28,88	67,95	91,75	115,55	8,82	9,37	16,58

Tableau 14 : Flux évènementiels à l'exutoire des bassins versants (Q20, Q50 et Q80) normalisés à la surface active en kg.ha act^{-1} pour les paramètres globaux, g.ha act^{-1} pour les métaux et en mg.ha act^{-1} pour les contaminants organiques

	Sucy (48 ha act.)			Chassieu (56 ha act.)			Pin Sec (7.5 ha act.)		
	Q20	Q50	Q80	Q20	Q50	Q80	Q20	Q50	Q80
MES	3,85	5,41	12,11	21,67	31,58	37,82	1,70	7,64	18,88
COD	0,22	0,28	0,48	0,94	1,40	1,53	0,13	0,20	0,56
COP	0,80	1,30	2,38	4,06	4,88	6,15	0,00	1,44	3,99
As	0,04	0,08	0,11	0,26	0,43	0,49	0,11	0,17	0,63
Cd	0,01	0,01	0,02	0,07	0,09	0,17	0,00	0,01	0,03
Co	0,00	0,07	0,11	0,74	0,95	2,88	0,03	0,12	0,33
Cr	0,17	0,25	0,38	1,82	2,41	3,84	0,05	0,08	0,40
Cu	1,61	3,43	4,76	8,91	11,60	24,17	0,41	0,84	2,13
Ni	0,11	0,20	0,28	1,73	1,89	3,52	0,08	0,13	0,55
Pb	0,87	1,61	1,89	3,26	4,46	8,68	0,26	0,54	1,60
Sr	5,03	6,51	10,95	14,99	15,80	27,84	0,57	1,06	4,35
Tl	0,80	1,34	1,86	6,65	8,73	13,08	0,23	0,91	3,28
V	0,19	0,35	0,51	0,81	0,97	1,77	0,07	0,17	0,53
Zn	9,32	15,55	20,54	64,65	75,92	153,28	3,63	6,21	21,83
Fluo	20,18	32,98	39,92	32,81	42,49	49,71	1,74	10,47	21,64
Pyr	13,35	28,83	33,33	30,56	38,81	44,20	1,54	9,88	22,06
B(a)A	6,17	15,02	25,22	17,18	19,98	27,30	1,26	6,15	10,00
Chry	11,46	21,47	27,13	16,38	16,93	17,89	1,02	7,96	12,29
B(b)F	16,21	29,27	41,20	21,60	25,46	30,79	1,67	8,93	15,68
B(k)F	7,18	9,03	15,84	9,30	12,77	17,13	0,70	3,93	6,58
∑ 13 HAP	109,57	181,99	246,30	213,61	234,82	290,72	11,92	71,54	135,10
BDE-209	1,23	1,94	4,02	32,34	32,81	33,29	23,54	49,44	99,08
∑ 9 PBDE	1,26	2,09	4,16	35,09	36,25	37,42	23,71	49,60	99,52
BPA	10,47	27,98	79,72	83,48	111,74	140,00	9,31	21,13	35,88
NP	8,56	18,53	49,44	93,19	139,40	185,62	13,24	23,32	33,94
∑NP	28,76	76,91	137,55	226,50	305,83	385,17	35,29	37,50	66,33

Les flux évènementiels s'élèvent globalement entre 3,85 et 37,8 kg.ha act^{-1} pour les MES et entre 0,22 et 9,63 kg.ha act^{-1} pour le COD. Pour les HAP, les valeurs varient entre 85 et 246 mg.ha act^{-1} pour les bassins présentant les plus fortes densités de trafic, contre 18 – 71 mg.ha

act^{-1} pour Pin Sec. Les flux en Zn varient entre 0,04 et 0,51 g.ha act^{-1} alors que ceux pour le Pb varient plus fortement (0,04 – 1,41 g.ha act^{-1}). Il est important de rappeler que la variabilité de ces flux dépend des évènements pluvieux collectés.

- Relation entre caractéristiques des évènements pluvieux et flux évènementiels

Ce paragraphe a pour finalité d'explorer si des relations existent entre les flux polluants événementiels et les caractéristiques des évènements pluvieux (H en mm, durée en h, Imoy et Imax en mm.h^{-1}, DTS en j), les volumes écoulés (Vtot en m^3) et les débits moyens et maximum (Qmoy et Qmax en m^3,s^{-1}) enregistrés aux exutoires et les flux évènementiels. Les paramètres explicatifs pris en compte sont les paramètres classiquement cités dans la littérature concernant l'accumulation, l'arrachement et l'entraînement des particules. Il s'agit pour les processus d'accumulation, de la durée de temps sec précédant l'évènement pluvieux (DTS); pour les processus d'arrachement, de l'intensité maximale sur 5 minutes (Imax5), pour les processus d'entraînement, de la hauteur de pluie totale (H), de l'intensité moyenne (Imoy) et de la durée de pluie (D).

Au moyen du test de corrélation de Spearman, ces relations ont été testées pour les MES sur le bassin de Sucy (Tableau 15). En gras figurent les valeurs significatives à un seuil de signification α=0,05. Les coefficients de corrélation simple entre ces paramètres explicatifs et les flux évènementiels sont généralement faibles et varient d'un site à l'autre. Dans le cas des MES, sur le bassin de Sucy, les paramètres les plus déterminants semblent être H, Imoy et Imax, Vtot, qmoy et Qmax.

Tableau 15 : Matrice de corrélation entre les caractéristiques des pluies et les flux évènements en MES sur Sucy (kg.ha imp^{-1})

	H	Durée	Imoy	Imax	DTS	Vtot	Qmoy	Qmax	MES
H	1								
D	0,632	1							
Imoy	0,531	-0,256	1						
Imax	0,368	-0,268	0,818	1					
DTS	0,370	0,307	0,098	-0,136	1				
Vtot	0,962	0,625	0,486	0,378	0,230	1			
Qmoy	0,772	0,314	0,661	0,558	0,081	0,840	1		
Qmax	0,750	0,101	0,854	0,801	0,098	0,755	0,810	1	
MES	**0,538**	0,040	**0,626**	**0,810**	-0,132	**0,521**	**0,565**	**0,688**	1

Pour les micropolluants, et selon la famille considérée, les paramètres explicatifs déterminants diffèrent. Pour les HAP, une corrélation est observée avec Imax et Qmax. Pour les alkylphénols, la hauteur et la durée de pluie semblent déterminantes, ainsi que volume écoulé. Pour les PBDE, seuls les variables Imoy et Qmoy expliquent mais que faiblement les flux évènementiels observés. De manière générale, cette variabilité des facteurs explicatifs d'un site à l'autre et d'une famille à une autre témoigne de la complexité des phénomènes en jeu.

C.6 Répartition des polluants entre les phases dissoutes et particulaires

Cette partie vise à étudier la répartition des polluants entre les phases dissoutes et particulaire. A cet effet, la partition des polluants pour la phase particulaire est présentée dans le tableau 16. Pour tous les polluants, aucune différence significative entre les trois sites n'a été remarquée (test de Kruskal-Wallis, α=0,05), suggérant ainsi que cette distribution n'est pas dépendante du site mais est liée aux propriétés physico-chimiques de la substance. Cette évaluation peut se révéler utile dans le choix du dispositif de traitement des eaux pluviales.

Tableau 16 : Partition des polluants pour la phase particulaire dans les eaux pluviales

	< 20%	< 50%	50–80%	> 80%
Métaux	Sr (13 ± 10)	As (48 ± 18)	Cd (63 ± 30) Mo (63 ± 40) Ni (54 ± 18) V (62 ± 18) Zn (60 ± 23) Cu (73 ± 13)	Co (80 ± 34) Cr (85 ± 11) Pb (94 ± 4) Ti (94 ± 9)
HAP		N (44 ± 28)	A (60 ± 44) F (70 ± 31)	Acyl (90 ± 37) Acen (82 ±28) P (84 ± 12) Fluo (93 ± 5) Pyr (93 ± 5) B(a)A (100 ± 22) Chry (97 ± 4) B(b)F (99 ± 2) B(k)F (99 ± 2) B(a)P (100 ± 1) IP, d(ah)A (100*) B(ghi)P (99 ± 1)
Pesticides	Diuron (6 ± 41) Glyphosate (14 ± 43)	Glyfosinate (43 ± 46) Isoproturon (42 ± 43)		
PBDE			BDE-28 (71 ± 33) BDE-100 (55 ± 34)	BDE-47 (95 ± 33) BDE-99 (86 ± 42) BDE-209 (99 ± 7)
APnEO et BPA	BPA (18 ± 11) OP1EO (14 ± 23)	OP (45 ± 22) OP2EO (32 ± 16) NP (40 ± 22) NP1EO (39 ± 20) NP2EO (29 ± 17) NP1EC (38 ± 30)		

*) *Détecté seulement dans la phase particulaire*

La plupart des métaux sont majoritairement liés à la phase particulaire (> 50%), excepté le Sr (13 ± 10%). Cette tendance est plus fortement prononcée pour Co, Cr, Pb et Ti, et dans une moindre mesure pour Cu (Tableau 7). Les autres métaux (As, Cd, Ni, V, Mo et Zn) présentent un comportement intermédiaire puisque la phase particulaire varie de 48 ± 18% (As) à 63 ± 40% (Mo). Ces distributions sont comparables à celles rapportées pour les eaux de ruissellement de chaussées (Gromaire 1998). Selon cette étude, les métaux étaient principalement liés aux particules (97%, 83%, 67% et 52% pour Pb, Cd Cu, et Zn).

La répartition des polluants organiques entre les phases dissoutes et particulaires dépend de leurs propriétés physico-chimiques. Les HAP sont préférentiellement associés aux particules. mais une différence nette entre les HAP de faible poids moléculaires (50% à 80% des HAP totaux) et les HAP de haut poids moléculaire (> 80%) est observable. Comme le laissaient présager leur log K_{ow} compris entre 5,8 et 9,0, les PBDE sont très majoritairement associés aux particules. Pour ces composés, des solutions de gestion classiques basées sur la rétention et la décantation semblent être pertinentes (Pitt *et al.* 1995). Cette étude confirme cependant que la fraction dissoute peut être prédominante pour certains contaminants comme les pesticides, le BPA et les APnEO. Le BPA (log K_{ow}=2,2 à 3,2), l'OP1EO (log Kow=4,1) et le NP1EC (log Kow indéterminé) ont été principalement observés dans la fraction dissoute (Tableau 7). Pour les APnEO et en dépit d'un log Kow élevé (4,0 à 5,7), la fraction particulaire ne dépasse pas 45%. Ceci pourrait être expliqué par les structures des APnEO (composés amphiphiles) ou encore par la non atteinte d'un équilibre dans le réseau séparatif. Dans le même esprit, le diuron (log Kow=2,7), l'isoproturon (log Kow=2,9), le glyphosate (log Kow=-4,0) et le glufosinate (log Kow=-5,3) sont majoritairement sous forme dissoute, Leurs distributions entre les phases dissoutes et particulaires sont en accord avec leurs valeurs extrêmement faibles de log Kow. La répartition de l'AMPA (log Kow=-0,82) n'a pas été calculée car ce composé n'a pas été détecté dans la phase dissoute due à une limite de détection élevée (60 ng.L^{-1} pour l'AMPA). Bien que le log Kow ne décrive pas précisément le comportement de tous les pesticides, ce coefficient peut être utilisé comme un indicateur pour prédire la distribution des polluants entre les fractions dissoutes et particulaires, D'autres paramètres peuvent également affecter la répartition, par exemple, les structures et les charges moléculaires.

C.7 Contributions des dépôts atmosphériques à la pollution des eaux pluviales

Pour chaque polluant, les contributions des retombées atmosphériques totales à la pollution des eaux pluviales ont été calculées. A l'échelle de l'évènement pluvieux, le rapport entre les concentrations des RAT et les concentrations des eaux pluviales a été évalué ; les moyennes ± ET sont présentées dans Tableau 17.

Tableau 17 : Contributions (en %) des RAT à la pollution des eaux pluviales

	*$C_{[RAT]}$ / $C_{[exutoire]}$ < 10%	$C_{[RAT]}$ / $C_{[exutoire]}$ < 20%	$C_{[RAT]}$ / $C_{[exutoire]}$ > 20%
Paramètres globaux	MES (8 ± 11) COP (9 ± 13)		COD (25 ± 15)
Métaux	As (7 ± 4) Sr (9 ± 7)	Ti (13 ± 24) Pb (11 ± 12) Cu (20 ±17)	Cu (20 ±17) Cr (32 ± 53) Ni (32 ± 31) Cd (33 ± 29)
	Sr_{Sucy} (3 ± 1) $Sr_{Chassieu}$ (5 ± 3) Zn_{Sucy} (9 ± 5) Cr_{Sucy} (10 ± 5) $Cr_{Chassieu}$ (8 ± 6)	$Sr_{Pin\ Sec}$ (14 ± 6) $Zn_{Chassieu}$ (15 ± 9)	$Zn_{Pin\ Sec}$ (86 ± 127) $Cr_{Pin\ Sec}$ (55 ± 68)
HAP	B(a)P (4 ± 11) I(cd)P (1 ± 4) B(ghi)P (4 ± 8)	A (13 ± 34) Fluo (17 ± 19) Pyr (14 ± 14) Chry (13 ± 20) B(b)F (14 ± 21) B(k)F (11 ± 20) B(a)A (11 ± 15)	N (68 ± 32) Acyl (24 ± 25) Acen (40 ± 45) F (28 ± 20) P (26 ± 22)
PBDE	BDE-47 (6 ± 4) BDE-99 (9 ± 15) BDE-154 (5 ± 6)	BDE 28 (18 ± 24) BDE-100 (16 ± 14) BDE-153 (12 ± 16) BDE-209 (11 ± 19)	
APnEO et BPA	BPA (4 ± 3) NP1EC (4 ± 10) OP (8 ± 5) BPA (4 ± 4)	NP (19 ± 16) NP1EO (18 ± 21) OP1EO (16 ± 21) OP2EO (17 ± 13)	NP2EO (32 ± 21)

* *$C_{[RAT]}$ / $C_{[exutoire]}$: rapport entre les concentrations des retombées atmosphériques totales et les concentrations mesurées dans les eaux pluviales à l'exutoire du bassin versant*

Excepté pour quelques rares substances, les contributions des RAT sont dans l'ensemble assez faibles, et ne dépassent pas 30%. Pour les métaux et en raison des faibles concentrations trouvées sur les trois sites pour les RAT (< 1 $\mu g.l^{-1}$ pour As, Cr, Ni et V; 2-4 $\mu g.l^{-1}$ pour Sr; 3-12 $\mu g.l^{-1}$ pour le Cu et 15-50 $\mu g.l^{-1}$ pour Zn), les RAT représentent moins de 20% de la pollution retrouvées à l'exutoire pour 6 métaux (As, Pb, Sr, Ti, V et Cu). Pour l'As, le Sr et le V, cette contribution n'excède pas 10%. Très ponctuellement et dans certains cas (Cd, Cr, Ni), la contribution des RAT peut dépasser 30%. Dans l'ensemble, les contributions des RAT aux eaux pluviales sont assez semblables à l'échelle des trois sites, à l'exception du Cr, du Sr et du Zn. Des différences ont en effet été observées pour Cr (55% au Pin Sec *vs*, 8% et 10% à Chassieu et Sucy), le Sr (14% au Pin Sec *vs*, 5% et 3% à Chassieu et Sucy) et Zn (86% au Pin Sec *vs*, 9% et 15% à Chassieu et Sucy). Une forte contribution atmosphérique en Zn a été observée sur le bassin du Pin Sec (86% ± 127%). Cette forte contribution s'explique principalement par les trois premières campagnes (décembre 2011 à mars 2012), au cours desquelles des concentrations atmosphériques inhabituellement élevées ont été mesurées (de 122 à 537 $mg.L^{-1}$). Ces concentrations élevées peuvent sans doute résulter des travaux de

toiture (feuille en Zn) menés à proximité du dispositif d'échantillonnage, mais cette hypothèse n'a pu être vérifiée.

Pour les HAP, les PBDE, les APnEO et le BPA, les contributions atmosphériques demeurent faibles, confirmant ainsi une forte production locale. Mis à part pour les HAP et le NP, cette production n'avait pas encore été mise en évidence dans la littérature pour un si large panel de substances. En ce qui concerne les HAP, et selon la littérature, le lessivage des chaussées semble être la principale source de HAP dans les eaux de ruissellement urbaines (Motelay-Massei *et al*, 2006). Pour d'autres familles comme les APnEO et les PBDE, le lessivage des chaussées ou d'autres surfaces urbaines (toitures, bâti, etc.) ou encore des véhicules peut constituer une source de contamination puisque ces composés sont utilisés dans les matériaux de construction et de pièces automobiles. Les sources de ces composés doivent être étudiées de manière plus approfondie.

D. Conclusions

Le présent rapport synthétise les résultats obtenus dans le cadre du projet INOGEV sur les flux de micropolluants à l'exutoire de trois bassins versants. Il avait pour objectifs :
i) Etudier pour un large panel de polluants (n=77) la qualité des eaux pluviales, en termes de fréquence de quantification, de concentrations et de flux évènementiels,
ii) Evaluer si la contamination des eaux pluviales diffère à l'échelle des trois bassins versants et déterminer si les paramètres comme l'occupation des sols ou les activités locales peuvent expliquer ces différences,
iii) Evaluer les contributions relatives des retombées atmosphériques et des sources endogènes de cette contamination.

En étudiant la qualité des eaux pluviales à l'exutoire de ces bassins, ce projet a permis la création d'une base de données conséquente, et permet d'améliorer notre compréhension de la pollution véhiculée par les eaux pluviales et les sources (part de l'atmosphère, part des voiries, part de certaines toitures). Pour les eaux pluviales, des connaissances nouvelles et pertinentes ont été ainsi générées pour de nombreux et nouveaux contaminants, tels que certains métaux (As, Ti, Sr, V) et pesticides, les PBDE, les APnEO et le BPA. Certains de ces polluants étaient jusqu'à lors faiblement documentés dans la littérature. Ce projet a permis non seulement de les documenter mais également d'établir les ordres de grandeurs des concentrations totales, dissoutes et particulaires dans les eaux pluviales. La base de données ainsi crée pourra être utilisée pour développer des outils d'aide à la décision.

Excepté pour quelques micropolluants pour lesquels le trafic automobile est une source importante de contamination (certains métaux, HAP) et les PBDE, ce projet ne permet pas de mettre en évidence de différences significatives entre les trois bassins, la variabilité inter-événementielle des concentrations sur un même site étant du même ordre de grandeur que la variabilité inter-sites. Ces observations confirment non seulement les conclusions tirées à l'échelle de différents bassins urbanisés parisiens, mais les renforcent dans la mesure où les trois bassins considérés sont encore plus contrastés (Zgheib et al. 2011a). Dans ce rapport sont disponibles également les ordres de grandeurs de flux événementiels par ha ou ha actif.

Même si le jeu de données pour les eaux de ruissellement de toitures et de chaussées reste limité, les données disponibles soulignent un apport significatif des chaussées pour les HAP et dans une moindre mesure pour le BPA et les APnEOs. Des différences entre chaussées témoignent de l'apport du trafic automobile. Les toitures peuvent constituer une source non négligeable de Zn et de Cd. Néanmoins, les toitures étudiées (ardoise et zinc avec gouttières en zinc) ne constituent pas une source de polluants organiques puisque les concentrations des eaux de ruissellement de toitures sont comparables à celles des RAT pour les HAP, les PBDE, le BPA et les APnEOs.

De manière générale, la distribution des polluants entre phase dissoute et particulaire ne dépend pas des sites, mais dépend des propriétés physico-chimiques des molécules. Comme souligné dans la littérature, les métaux sont préférentiellement associés aux particules 1) > 50% for As, Cd, Mo, Ni, V, Cu et Zn; et 2) > 80% for Co, Cr, Pb et Ti. Pour les composés organiques, cette répartition dépend fortement du coefficient octanol – eau (Kow). Même si ce dernier ne permet pas de prédire précisément la répartition des polluants, il demeure un bon indicateur de leur comportement.

Au regard des processus de production et de transfert, ce projet a démontré pour un large panel de molécules que les RAT ne contribuent que minoritairement à la pollution observée aux exutoires. Leur contribution n'excède généralement pas 30%, à l'exception de quelques HAP légers. Démontré pour les métaux et les HAP à travers des études antérieures, ce résultat est innovant pour les autres molécules et vient confirmer une production locale importante pour des molécules telles le BPA, les APnEO et les PBDE. Cette production est à reliée au lessivage des surfaces urbaines, immeubles et véhicules.

En perspective, des corrélations entre groupes de polluants pourraient être recherchées afin d'identifier des traceurs. Cette recherche demeure cependant délicate dans la mesure où le nombre d'événements pluvieux diffère selon les familles et les sites et qu'au final cette investigation ne pourrait être menée que sur un nombre limité de pluie. De même, une recherche plus approfondie entre les variables explicatives des pluies et les flux de micropolluants pourrait être aussi menée.

E, Références

Barbosa, A,E,, Fernandes, J,N, and David, L,M, (2012) Key issues for sustainable urban stormwater management, Water Research 46(20), 6787-6798,

Becouze-Lareure, C, (2010) Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants, PhD Thesis INSA de Lyon,

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 407(16), 4665-4672,

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,
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 77(1), 133-139,
Bressy, A,, Gromaire, M,C,, Lorgeoux, C, and Chebbo, G, (2011) Alkylphenols in atmospheric depositions and urban runoff, Water Science and Technology 63(4), 671-679,
Bressy, A,, Gromaire, M,C,, Lorgeoux, C,, Saad, M,, Leroy, F, and Chebbo, G, (2012) Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment, Water Research 46(20), 6799-6810,
Brombach, H,, Weiss, G, and Fuchs, S, (2005) A new database on urban runoff pollution: comparison of separate and combined sewer systems, Water Science and Technology 51(2), 119-128,
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,
Burkhardt, M, (2006) Einsatz von biociden in Fassaden, Applica 12, 8-14,
Burkhardt, M,, Kupper, T,, Hean, S,, Haag, R,, Schmid, P,, Kohler, M, and Boller, M, (2007) Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems, Water Science and Technology 56(12), 63-67,
Burkhardt, M,, Zuleeg, S,, Vonbank, R,, Schmid, P,, Hean, S,, Lamani, X,, Bester, K, and Boller, M, (2011) Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff, Water Science and Technology 63(9), 1974-1982,
Burton, G,A, and Pitt, R, (2002) Stormwater Effects Handbook: A Toolbox for Watershed Managers Lewis Publisher,
Cladière, M,, Gasperi, J,, Lorgeoux, C,, Bonhomme, C,, Rocher, V, and Tassin, B, (2013) Alkylphenolic compounds and bisphenol A contamination within a heavily urbanized area: case study of Paris, Environmental Science and Pollution Research 20(5), 2973-2983,
Clark, S,E,, Burian, S,, Pitt, R, and Field, R, (2007) Urban wet-weather flows, Water Environment Research 79(10), 1166-1227,
Eriksson, E,, Baun, A,, Scholes, L,, Ledin, A,, Ahlman, S,, Revitt, M,, Noutsopoulos, C, and Mikkelsen, P,S, (2007) Selected stormwater priority pollutants - a European perspective, Science of the Total Environment 383(1-3), 41-51,
European Chemicals Bureau (2002) Risk Assessment: 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol, Rep, No, EUR 20387 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg,
Fuchs, S,, Brombach, H, and Weiss, G, (2004) New database on urban runoff pollution, pp, 145-152, Lyon, France,
Gasperi, J,, Zgheib, S,, Cladière, M,, Rocher, V,, Moilleron, R, and Chebbo, G, (2012) Priority pollutants in urban stormwater: Part 2 - Case of combined sewers, Water Research 46(20), 6693-6703,
Gilbert, S,, Gasperi, J,, Rocher, V,, Lorgeoux, C, and Chebbo, G, (2012) Removal of alkylphenols and polybromodiphenylethers by a biofiltration treatment plant during dry and wet-weather periods, Water Science and Technology 65(9), 1591-1598,

Gromaire, M,C, (1998) La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Marne La Vallée,
Hites, R,A, (2004) Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations, Environmental Science & Technology 38(4), 945-956,
Huang, X,J,, Pedersen, T,, Fischer, M,, White, R, and Young, T,M, (2004) Herbicide runoff along highways, 1, Field observations, Environmental Science & Technology 38(12), 3263-3271,
Kalmykova, Y,, Bjorklund, K,, Stromvall, A,-M, and Blom, L, (2013) Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater, Water Research 47(3), 1317-1328,
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,
Lamprea, K, and Ruban, V, (2011a) Characterization of atmospheric deposition and runoff water in a small suburban catchment, Environmental Technology 32(10), 1141-1149,
Lamprea, K, and Ruban, V, (2011b) Pollutant concentrations and fluxes in both stormwater and wastewater at the outlet of two urban watersheds in Nantes (France), Urban Water Journal 8(4), 219-231,
Metadier, M, and Bertrand-Krajewski, J,L, (2012) The use of long-term on-line turbidity measurements for the calculation of urban stormwater pollutant concentrations, loads, pollutographs and intra-event fluxes, Water Research 46(20), 6836-6856,
Motelay-Massei, A,, Garban, B,, Phagne-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,
Muller, K,, Bach, M,, Hartmann, H,, Spiteller, M, and Frede, H,G, (2002) Point- and nonpoint-source pesticide contamination in the Zwester Ohm catchment, Germany, Journal of Environmental Quality 31(1), 309-318,
Muresan, B,, Lorgeoux, C,, Gasperi, J, and Moilleron, R, (2010) Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: Case of Paris (France), Water Science and Technology 62(4), 822-828,
Percot, S, (2012) Contributions des retombées atmophériques aux flux de polluants issus d'un petit bassin versan urbain - Cas du Pin sec à Nantes, Ecole centrale de Nantes,
Pitt, R,, Field, R,, Lalor, M, and Brown, M, (1995) Urban stormwater toxic pollutants - Assessement, sources and treatability, Water Environment Research 67(3), 260-275,
Quaghebeur, D,, De Smet, B,, De Wulf, E, and Steurbaut, W, (2004) Pesticides in rainwater in Flanders, Belgium: results from the monitoring program 1997-2001, Journal of Environmental Monitoring 6(3), 182-190,
Robert-Sainte, P,, Gromaire, M,C,, De Gouvello, B, and Chebbo, G, (2007) Metallic loads in roof runoff rom zinc materials – Test beds scale in Paris, Belo Horizonte, Brésil,
Rossi, L, (1998) Quality of urban stormwater, PhD Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse,
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,

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, PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France,
Schummer, C,, Tuduri, L,, Briand, O,, Appenzeller, B,M, and Millet, M, (2012) Application of XAD-2 resin-based passive samplers and SPME-GC-MS/MS analysis for the monitoring of spatial and temporal variations of atmospheric pesticides in Luxembourg, Environmental Pollution 170, 88-94,
Smullen, J,T,, Shallcross, A,L, and Cave, K,A, (1999) Updating the US nationwide urban runoff quality data base, Water Science and Technology 39(12), 9-16,
Soclo, H,H,, Garrigues, P, and Ewald, M, (2000) Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marin sediments: case studies in Cotonou (benin) and Aquitaine (France) areas, Marine Pollution Bulletin 40(5), 387-396,
Staples, C,A,, Dorn, P,B,, Klecka, G,M,, O'Block, S,T, and Harris, L,R, (1998) A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, Chemosphere 36(10), 2149-2173,
Sternbeck, J,, Sjodin, A, and Andreasson, K, (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies, Atmospheric Environment 36, 4735-4744,
ter Schure, A,F,H,, Larsson, P,, Agrell, C, and Boon, J,P, (2004) Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic sea, Environmental Science & Technology 38(5), 1282-1287,
Thorpe, A, and Harrison, R,M, (2008) Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review, Science of the Total Environment 400(1-3), 270-282,
Tlili, K,, Labadie, P,, Alliot, F,, Bourges, C,, Desportes, A, and Chevreuil, M, (2012) Polybrominated Diphenyl Ether Dynamics in Ambient Air and Atmospheric Bulk/Wet Deposition in Downtown Paris (France), Water Air and Soil Pollution 223(4), 1543-1553,
US-EPA (1989) A Probabilistic Methodology for Analyzing Water Quality Effects of Urban Runoff on Rivers and Streams, p, 128, U,S, Environmental Protection Agency, Office of water, Washington D,C,
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,, Macdonald, R,W,, Goyette, D,, Paton, D,W,, Fowler, B,R,, Sullivan, D, and Boyd, J, (1999) Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia, Science of the Total Environment 225(3), 181-209,
Zgheib, S,, Moilleron, R, and Chebbo, G, (2012) Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 - Case of separate storm sewers, Water Research 46(20), 6683-6692,
Zgheib, S,, Moilleron, R,, Saad, M, and Chebbo, G, (2011) Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? Water Research 45, 913-925,

F, Annexes

Annexe 1 : Limite de quantification (LOQ) pour les phases particulaire et dissoute pour les polluants organiques et pour les phases totales et dissoutes pour les métaux

	Médiane	Min	Max	Médiane	Min	Max
Composés	**LOQ_{total} ($\mu g.L^{-1}$)**	**LOQ_{total} ($\mu g.L^{-1}$)**	**LOQ_{total} ($\mu g.L^{-1}$)**	**LOQ_{diss} ($\mu g.L^{-1}$)**	**LOQ_{diss} ($\mu g.L^{-1}$)**	**LOQ_{diss} ($\mu g.L^{-1}$)**
As	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cd	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Co	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Cr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cu	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Mo	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ni	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pb	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pt	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Sr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ti	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
V	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Zn	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Compounds	**LOQ_{part} ($ng.g^{-1}$)**	**LOQ_{part} ($ng.g^{-1}$)**	**LOQ_{part} ($ng.g^{-1}$)**	**LOQ_{diss} ($ng.L^{-1}$)**	**LOQ_{diss} ($ng.L^{-1}$)**	**LOQ_{diss} ($ng.L^{-1}$)**
Naphthalène	33,85	8,15	204,42	0,74	0,74	1,14
Acénaphthylène	66,00	15,90	398,64	1,45	1,09	1,45
Acénaphthène	47,97	11,55	289,73	1,05	1,05	1,26
Fluorène	106,90	25,75	645,67	2,35	1,60	2,35
Phenanthrene	86,25	20,77	520,96	1,89	0,95	1,89
Anthracène	102,73	24,74	620,45	2,25	1,03	2,25
Fluoranthene	23,32	5,62	140,83	0,51	0,31	0,51
Pyrene	20,01	4,82	120,88	0,44	0,34	0,44
Benzo(a)anthracene	44,56	10,73	269,16	0,98	0,42	0,98
Chrysene	33,84	8,15	204,36	0,74	0,43	0,74
Benzo(b)fluoranthène	87,40	21,05	527,90	1,92	0,53	1,92
Benzo(k)fluoranthène	87,40	21,05	527,90	1,92	1,92	1,92
Benzo(a)pyrène	147,98	35,64	893,75	3,25	0,65	3,25
Indeno(cd)pyrène	455,70	109,76	2752,29	10,00	0,49	10,00
Dibenzo(ah)anthracène	455,70	109,76	2752,29	10,00	0,59	10,00
Benzo(ghi)pérylène	455,70	109,76	2752,29	10,00	0,72	10,00
Métaldéhyde	0,99	0,12	27,68	3,10	3,10	3,10
Glyphosate	47,00	0,00	252,00	195,00	195,00	195,00
AMPA	36,00	0,00	171,00	150,00	150,00	150,00
Glufosinate	36,00	0,00	171,00	150,00	150,00	150,00
Chlorfenviphos	0,90	0,12	26,79	3,00	3,00	3,00

Diuron	1,00	0,30	44,64	5,00	5,00	5,00
Endosulfan A	1,10	0,30	44,64	5,00	5,00	5,00
Folpel	26,67	0,80	1785,71	200,00	200,00	200,00
Isoproturon	1,77	0,20	155,00	5,00	5,00	5,00
Aldrine	0,81	0,11	24,11	2,70	2,70	2,70
Aieldrine	0,81	0,11	24,11	2,70	2,70	2,70
Isodrine	0,84	0,11	25,00	2,80	2,80	2,80
Mécoprop	1,44	0,19	42,86	4,80	4,80	4,80
2,4-D	1,71	0,23	50,89	5,70	5,70	5,70
2,4-MCPA	0,99	0,13	29,46	3,30	3,30	3,30
Trichlopyr	1,50	0,20	44,64	5,00	5,00	5,00
Carbendazim	1,50	0,15	22,32	2,50	0,00	2,50
Isothiazolinone	1,20	0,16	35,71	4,00	4,00	4,00
Irgarol 1051	1,17	0,16	34,82	3,90	3,90	3,90
Terbutryne	1,00	0,00	33,93	3,80	3,80	4,00
Acétochlore	1,29	0,17	38,39	4,30	4,30	4,30
Métolachlore	0,12	0,02	3,57	0,40	0,40	0,40
Pendimethalin	1,53	0,20	45,54	5,10	5,10	5,10
Epoxiconazole	0,72	0,10	21,43	2,40	2,40	2,40
Tebuconazole	1,14	0,15	33,93	3,80	3,80	3,80
Fenpropidine	2,73	0,36	81,25	9,10	9,10	9,10
Chlorothalonil	0,24	0,03	7,14	0,80	0,80	0,80
Metazachlor	1,14	0,15	33,93	3,80	3,80	3,80
Diflufenicanil	1,83	0,24	54,46	6,10	6,10	6,10
Deltamethrine	1,08	0,14	32,14	3,60	3,60	3,60
BDE-28	0,20	0,10	0,79	0,03	0,03	0,05
BDE-47	0,20	0,10	0,79	0,03	0,03	0,05
BDE-99	0,20	0,10	3,04	0,03	0,03	0,13
BDE-100	0,54	0,13	3,04	0,06	0,03	0,13
BDE-153	0,45	0,25	1,52	0,06	0,03	0,13
BDE-154	0,31	0,01	1,52	0,06	0,03	0,09
BDE-183	0,44	0,10	3,04	0,07	0,03	0,13
BDE-205	1,88	0,70	8,80	0,32	0,06	0,66
BDE-209	3,54	1,50	17,50	0,64	0,32	1,31
BPA	7,25	1,50	17,58	3,04	2,67	8,13
NP1EC	1,30	0,58	3,68	1,07	0,62	2,18
OP	7,98	3,06	24,30	2,88	2,12	12,49
OP1EO	10,06	1,88	24,78	5,03	1,06	9,91
OP2EO	1,90	0,71	5,89	1,07	0,62	2,18
NP	3,26	0,78	13,64	3,61	2,12	30,27
NP1EO	3,60	1,68	21,43	4,72	2,17	11,79
NP2EO	3,42	0,47	11,20	0,89	0,41	9,59