

## **La contamination des eaux de ruissellement de voirie**

Le processus d'urbanisation est souvent associé à une imperméabilisation des sols, ayant pour résultat une augmentation du volume et une dégradation de la qualité des eaux de ruissellement pluvial. Ces eaux sont susceptibles de dégrader la qualité des milieux aquatiques dans lesquels elles sont rejetées (Paul and Meyer, 2001; Walsh et al., 2012). Les eaux de ruissellement des surfaces dédiées à la circulation d'automobiles (voiries, parkings), qui constituent une proportion importante des surfaces imperméables urbaines, se sont avérées particulièrement toxiques envers différents organismes aquatiques (Dorchin and Shanas, 2010; Kayhanian et al., 2008; Watanabe et al., 2011).

Alors que l'étendue des espaces urbanisés croît, amplifiant la pression exercée par ces eaux de ruissellement sur les milieux naturels, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de l'Union Européenne impose aux états-membres l'atteinte du bon état des milieux, à l'échéance finale de 2027. La DCE établit notamment une définition du bon état écologique (et des paramètres physico-chimiques associés) et du bon état chimique des eaux de surface basé sur des normes de qualité environnementale (NQE) pour une liste de substances identifiées comme prioritaires, comprenant certains éléments traces métalliques (ETM) ainsi que des micropolluants organiques (EC, 2013).

L'objectif de ce chapitre est d'explorer les sources de contamination en micropolluants organiques et en ETM des eaux de voirie, d'identifier une liste de polluants prioritaires à étudier et de caractériser les niveaux de contamination avérés lors d'études précédentes des eaux de ruissellement de voirie. Enfin, à partir de données de spéciation et de propriétés physico-chimiques, on identifiera les processus de traitement auxquels chaque substance devrait être sensible.

### **1.1. Sources de micropolluants dans les eaux de voirie et sélection de polluants à étudier**

Les sources de polluants dans les eaux de ruissellement de voirie comprennent le dépôt atmosphérique, les composants des automobiles (la carrosserie et sa peinture, les pneus, les plaquettes de freins), les gaz d'échappement, les consommables liquides des automobiles, les matériaux de revêtement de surface et les équipements de la route (Markiewicz et al., 2017; Revitt et al., 2014).

#### ***1.1.1. Le dépôt atmosphérique***

Le dépôt atmosphérique est une source de pollution des surfaces urbaines, pouvant être responsable de flux d'ETM (Sabin et al., 2005), d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Ollivon et al., 2002) et d'autres micropolluants organiques (Gasperi et al., 2014) (Gasperi et al., 2014). Cependant, Al Ali et al. (2017) ont montré que la contribution du dépôt atmosphérique de ces polluants était relativement faible par rapport aux autres sources pour un bassin versant routier, représentant moins de 10% des flux totaux.

### ***1.1.2. Les gaz d'échappement***

Les gaz d'échappement peuvent contenir un très grand nombre de molécules organiques du fait de la combustion incomplète du carburant. Ces molécules comprennent des hydrocarbures aliphatiques, des HAP et des HAP oxygénés, des aldéhydes, des cétones, des acides alcanoïques, alkanedioïques, aromatiques et benzoïques (Markiewicz et al., 2017).

### ***1.1.3. Les composants d'automobile***

Les carrosseries des automobiles contiennent des composés plastiques, comportant de nombreux adjuvants, y compris des phtalates, des phénols, des HAP et des amines, alors que les peintures peuvent contenir des phtalates et des amines (Markiewicz et al., 2017). Lamprea et al. (2017) ont également caractérisé des émissions en bisphénol-A (BPA) et en alkylphénols (notamment NP) à partir de ces matériaux.

L'usure des plaquettes de freins et des pneus produit des particules pouvant contenir un nombre important de contaminants. Les plaquettes de freins sont une source importante d'ETM, tels que le cuivre, le plomb et le zinc, dans les eaux de ruissellement de voirie (Sjödin et al., 2010). Elles peuvent également contenir des polluants organiques tels que des alcanes, des acides alcanoïques, des HAP, des HAP oxygénés, des benzaldéhydes, des acides benzoïques, des acides oléiques (Markiewicz et al., 2017).

Les pneus comportent un grand nombre d'adjuvants organiques potentiellement toxiques, tels que des phtalates, des alkylphénols et des alkylphénols éthoxylés, des acides alcanoïques, des alcanes, des acides oléiques, des stéaranes, des hopanes, des résines et des HAP (Markiewicz et al., 2017). Des tests d'émission en laboratoire ont démontré des émissions importantes d'octylphénol (OP) et de BPA issues des pneus (Lamprea et al., 2017). Les pneus peuvent également être une source d'ETM, notamment de zinc (Revitt et al., 2014; Sjödin et al., 2010).

### ***1.1.4. Les consommables liquides des automobiles***

Les consommables liquides des automobiles incluent les liquides de frein, les huiles moteurs, les carburants, les produits de lave-glace et les liquides de refroidissement, ainsi que des produits d'entretien (shampooing, polish) et sont des sources potentielles pour certains micropolluants organiques.

Les liquides de frein sont une source d'éther polyglycolique (Markiewicz et al., 2017), ainsi que du BPA et de nonylphénol (Lamprea et al., 2017), alors que les liquides lave-glaces et les liquides de refroidissement peuvent également contenir du BPA et des alkylphénols (Lamprea et al., 2017).

Les carburants sont principalement composés d'hydrocarbures, aliphatiques et aromatiques. Parmi les HAP, les molécules légères (avec 2-3 cycles) sont les plus abondantes dans les carburants (Stogiannidis and Laane, 2015). Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène sont tous des composés toxiques présents en grande quantité dans les carburants (Hilpert et al., 2015). Les carburants étaient une source majeure de plomb avant son interdiction dans l'essence au cours des années 1970 aux Etats-Unis, et en 2000 en France (Miquel, 2001). Depuis, les concentrations en cet élément dans les eaux de ruissellement de voirie ont baissé sensiblement (Kayhanian et al., 2012). Cependant, le plomb a été remplacé dans la composition

de l'essence par le méthyl terbutyl éther (MTBE), un autre composé toxique (Hilpert et al., 2015).

Les huiles moteur comportent également des hydrocarbures pétroliers, y compris des HAP, ainsi qu'une grande quantité d'adjuvants, tels que les alkylphénols et le BPA (Markiewicz et al., 2017).

#### ***1.1.5. Le revêtement routier***

Les revêtements de surface peuvent être sources d'une variété de polluants. Le goudron est une source avérée de HAP (Mahler et al., 2014); cependant, ce matériau n'est plus employé en France depuis 2013 ; les bitumes en utilisation aujourd'hui ne produisent pas autant de ce polluant (CNAM et al., 2013). La bitume peut également contenir des ETM (Revitt et al., 2014) ; sa formulation comprend aussi un grand nombre d'adjuvants, y compris des amines, des amides et des phtalates. Le béton comporte également un grand nombre d'adjuvants comprenant des acides résines et des alkylphénols éthoxylés (Markiewicz et al., 2017; Lamprea et al 2017).

#### ***1.1.6. Les équipements de la route***

La peinture routière comprend plusieurs adjuvants, comme des alkylphénols éthoxylés, des phtalates et des résines (Markiewicz et al., 2017)

Les panneaux de signalisation et les glissières, construits souvent en acier galvanisé peuvent être source de métaux traces, notamment de zinc (Huber et al., 2016).

#### ***1.1.7. Choix des polluants à étudier***

Dans le cadre du projet Roulépur, une sélection de polluants caractéristiques des eaux de ruissellement de voirie, ayant des propriétés physico-chimiques variés, est suivie. Le liste de polluants étudiés comprend des paramètres globaux (matières en suspension, carbone organique, formes azotées et phosphorées), ainsi que plusieurs familles de micropolluants (Tableau 1), dont les hydrocarbures totaux, des HAP, des phtalates, des alkylphénols et le BPA, ainsi que des ETM et éléments majeurs. Parmi cette liste, les paramètres globaux, les ETM, les hydrocarbures, dont les HAP sont des polluants classiquement étudiés dans les eaux de ruissellement de voirie (Huber et al., 2016; Kayhanian et al., 2012). Le choix d'inclure les phtalates, les alkylphénols et le BPA se justifie par la présence de ces derniers dans de nombreux matériaux associés aux voiries et aux automobiles (les composants et les consommables liquides des automobiles, les revêtements de surface et la peinture routière).

Les micropolluants sélectionnés sont associés à des aléas environnementaux et sanitaires différents. Certains ETM (Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Zn) sont des oligoéléments, essentiels nécessaires au bon fonctionnement des organismes. Cependant, ils peuvent devenir dangereux à des niveaux trop élevés. D'autres ETM (par exemple, Pb, Cd, Hg) n'ont aucune fonction physiologique. Parmi les ETM étudiés, As, Cd, Cr, et Pb, considérés les plus toxiques chez l'humain, présentent des effets de cancérogénicité (As, Cd, Cr, Pb), de neurotoxicité (As, Cd, Pb), de cytotoxicité (Cr) et de toxicité systémique (As, Pb) (Tchounwou et al., 2012). De plus, les ETM peuvent être associés à des effets de perturbation endocrinienne (Iavicoli et al., 2009), à une toxicité envers les plantes (Nagajyoti et al., 2010) et les écosystèmes aquatiques (Baby et al., 2011). Quant aux micropolluants organiques retenus, les HAP sont des polluants

cancérogènes, mutagènes et tératogènes (Abdel-Shafy and Mansour, 2016), alors que les alkylphénols (Bergé et al., 2012), le BPA (Michałowicz, 2014) et les phtalates (Bergé et al., 2013) sont des perturbateurs endocriniens.

Paramètre	Substances et abréviations
Paramètres globaux	Matières en suspension (MES), pH, Conductivité, Turbidité, Carbone organique total (COT), Carbone organique dissout (COD), Azote Kjeldal (NK), Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), Nitrite (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), Phosphore total (P), Phosphate (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
Éléments traces métalliques	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Vanadium (V), Zinc (Zn)
Éléments majeurs	Aluminium (Al), Fer (Fe), Manganèse (Mn), Molybdène (Mo), Strontium (Sr), Titane (Ti), Sodium (Na), Potassium (K), Magnésium (Mg), Calcium (Ca), Barium (Ba), Silicium (Si)
Hydrocarbures totaux	Hydrocarbures totaux, C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> (HT)
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	1-méthyl-naphthalène (1MN), 2-méthyl-naphthalène (2MN), Acénaphthène (Acen), Acénaphthylène (Acyl), Anthracène (A), Benzo[a]anthracène (BaA), Benzo[a]pyrène (BaP), Benzo[b]fluoranthène (BbF), Benzo[g,h,i]pérylène (BPer), Benzo[k]fluoranthène (BkF), Chrysène (Chry), Coronène (Cor), Dibenz[a,h]anthracène (DahA), Fluoranthène (Fluo), Fluorène (F), Indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP), Naphthalène (Nap), Phenanthrène (Phen), Pyrène (Pyr)
Alkylphénols et Bisphénol A	Bisphénol-A (BPA), Para-nonylphénol (NP), Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO), Nonylphénol monocarboxylé (NP1EC), 4-tert-octylphénol (OP), Octylphénol monoéthoxylé (OP1EO), Octylphénol diéthoxylé (OP2EO)
Phtalates (PAE)	Diméthyl phtalate (DMP), Di-isobuty phtalate (DiBP), Dibutyle phtalate (DBP), Bis(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP), Dinonyl dinonphtalate (DNP)

Tableau 1 : Liste de polluants étudiés dans le cadre du projet Roulépur

Le choix de polluants à étudier a également été motivé par la liste de polluants faisant l'objet de NQE dans la DCE qui comprend des ETM (Cd, Ni, Pb), plusieurs molécules HAP (A, BaP, BbF, BkF, BPer, Fluo, IP, Nap), deux alkylphénols (OP et NP) et un phtalates (DEHP) (EC, 2013).

Un travail de hiérarchisation de micropolluants organiques associés aux voiries et à la circulation automobile, prenant en compte les sources de polluants, leurs propriétés physico-chimiques et les risques associés, a été entrepris par Markiewicz et al. (2017). La hiérarchie (HAP > alcanes C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> > alkylphénols > phtalates > aldéhydes > antioxydants phénoliques > bisphénol A > HAP oxygénés- > naphtha C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> > amides > amines) soutient la sélection de polluants retenus pour le projet Roulépur.

## 1.2. Qualité des eaux de voiries

La section suivante a pour objet de donner des indications sur la qualité des eaux de voiries observée lors de travaux scientifiques antérieurs. Comme mentionné précédemment, les paramètres globaux, les ETM et les hydrocarbures (totaux et aromatiques polycycliques) sont des polluants traditionnellement étudiés dans les eaux de ruissellement de voirie. Il existe ainsi dans leur cas un grand nombre d'études scientifiques ayant caractérisé les niveaux de pollution. Au contraire, les PAE, les AP et le BPA sont des polluants plus émergents, pour lesquels on trouve relativement peu de références.

### 1.2.1. Paramètres globaux

Pour les paramètres globaux, les gammes de valeurs dans les eaux de ruissellement de voirie, issues de synthèses bibliographiques (Kayhanian et al., 2012; Lundy et al., 2012) sont comparées à la valeur maximale (ou la plage de valeurs dans le cas du pH) définissant le bon état des eaux de surface (MEEM, 2016) dans le Tableau 2. On observe que le pH de ces eaux, proche du neutre, est généralement dans la gamme ciblée. La contamination en MES est extrêmement variable selon les études, dépassant la valeur cible dans la majorité des cas, parfois de 1 ou 2 ordres de grandeur. Les concentrations en carbone organique varient moins et dépassent systématiquement la limite du bon état. En termes de nutriments, seul la

concentration en nitrate est compatible avec le bon état, alors que pour certaines études les concentrations en ammonium, nitrite, phosphore et phosphate dépassent parfois la valeur limite.

	Gammes de valeurs observées Total (Dissout)	Objectif de bon état des eaux de surface (MEEM, 2016)
pH	6.4-7.7 <sup>1</sup>	6.5-8.2
MES (mg/L)	46-476 <sup>1</sup> 11-5700 <sup>2</sup>	<50
CO (mg/L)	12-48 (16-67) <sup>1</sup>	<5 <sup>D</sup>
NK (mg/L – N)	1.4-9.6 <sup>1</sup>	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L – N)	0.21-1.8 <sup>1</sup>	<0.4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L – N)	<0.01-1.5 <sup>1</sup>	<11
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L – N)	0.03-0.22 <sup>1</sup>	<0.09
P (mg/L – P)	0.13-0.9 <sup>1</sup>	<0.2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L – P)	0.1-0.4 <sup>1</sup>	<0.16

**Tableau 2 : Valeurs de paramètres globaux observées lors d'études antérieures sur les eaux de ruissellement de voirie, <sup>1</sup>(Kayhanian et al., 2012), <sup>2</sup>(Lundy et al., 2012) <sup>D</sup>Valeur dans la phase dissoute. Les gammes présentées sont issues de synthèses bibliographiques, prenant en compte plusieurs sites.**

### 1.2.2. Eléments traces métalliques

Elément trace	Gammes de valeurs observées Total (Dissous)	NQE (phase dissoute)
As (µg/L)	0.7-11.6 (0.2-1.4) <sup>1</sup>	0.83*
Cd (µg/L)	0.056-4.9 (0.03-1.4) <sup>1</sup> 0.2-13 <sup>2</sup> 0.05-37 (0.01-3.8) <sup>3</sup>	0.15 <sup>***,***</sup>
Cr (µg/L)	6.5-140 (1.7-3.4) <sup>1</sup> 1-105 (0.5-22) <sup>3</sup>	3.4*
Cu (µg/L)	18-351 (7.2-66) <sup>1</sup> 6-430 (2.7-151) <sup>3</sup> 6-120 <sup>4</sup>	1
Ni (µg/L)	5.5-20 (1.2-16) <sup>1</sup> 4-70 <sup>2</sup> 2-93 (0.5-29) <sup>3</sup>	4 <sup>**</sup>
Pb (µg/L)	9.8-1860 (0.3-10) <sup>1</sup> 3-2410 <sup>2</sup> 1.4-380 (0.01-12.8) <sup>3</sup>	1.2 <sup>**</sup>
Zn (µg/L)	63-19100 (23-416) <sup>1</sup> 53-3550 <sup>2</sup> 21-2234 (5-2118) <sup>3</sup>	7.8*

**Tableau 3 : Concentrations en éléments traces observés dans les eaux de ruissellement de voirie <sup>1</sup>(Kayhanian et al., 2012) , <sup>2</sup>(Lundy et al., 2012), <sup>3</sup>(Huber et al., 2016), <sup>4</sup>(Revitt et al., 2014) par rapport aux normes de qualité environnemental (NQE) \*françaises (MEEM, 2016) ou \*\*Européennes (EC, 2013), \*\*\*valeur pour classe 4 dureté, typique d'Ile de France. Les gammes présentées sont issues de synthèses bibliographiques, prenant en compte plusieurs sites.**

Le Tableau 3 répertorie les niveaux de contamination mesurés dans des études antérieures pour les ETM étudiés dans le cadre de Roulépur et ayant une norme de qualité environnementale (NQE) en France. Les concentrations en ETM sont très variables entre les études, du fait de différences entre les infrastructures routières, les niveaux et les conditions de circulation et les environnements urbains (Huber et al., 2016).

Les NQE, qui s'appliquent uniquement sur la phase dissoute pour les ETM, sont dépassés au moins dans certains cas pour l'ensemble de ces polluants. Les concentrations dissoutes observées pour le Cu et le Zn sont parfois supérieures à la NQE de quelques ordres de grandeur. Les concentrations observées en As, Cd, Cr, Ni et Pb se situent plus proches aux NQE associées.

### 1.2.3. Hydrocarbures totaux et hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les niveaux de concentration en hydrocarbures totaux (HT) et en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) recueillis dans la littérature scientifique sont présentés dans le Tableau 4. Les concentrations en HT sont très variables, selon les sites mais également selon les événements pluvieux, pouvant atteindre des pics de concentration de l'ordre de quelques milligrammes par litre (Roinas et al., 2014), notamment en cas de fuite depuis des véhicules ou de pollution accidentelle. Le plus souvent exprimées en termes de somme des 16 molécules HAP prioritaires de l'US EPA, les HAP sont généralement présents à des concentrations de l'ordre de quelques microgrammes par litre (DiBlasi et al., 2009; Leroy et al., 2016; Lundy et al., 2012; Zhang et al., 2008b).

	Gammes de valeurs observées
HT (µg/L)	7.5-400 <sup>1</sup>
	30-1320 <sup>2</sup>
	100-17000 <sup>3</sup>
	120-13000 <sup>4</sup>
	46-1845 <sup>5</sup>
Σ <sub>16</sub> HAP (µg/L)	0.3-6 <sup>1</sup>
	2.0-19 <sup>2</sup>
	0.29-5.16 <sup>6</sup>
	0.5-39 <sup>7</sup>

Tableau 4 : Niveaux de contamination en hydrocarbures totaux (HT) et en HAP dans les eaux de ruissellement de voirie <sup>1</sup>(Lundy et al., 2012), <sup>2</sup>(Leroy et al., 2016),<sup>3</sup>(Roinas et al., 2014), <sup>4</sup>(Kayhanian et al., 2007), <sup>5</sup>(Drappier et al., 1999), <sup>6</sup>(DiBlasi et al., 2009), <sup>7</sup>(Zhang et al., 2008b). Les valeurs de Lundy et al. (2012) sont issues d'une synthèse bibliographiques, les autres études présente des valeurs par site.

On observe dans le Tableau 5 que les HAP les plus présents dans les eaux de ruissellement de voirie sont généralement le fluoranthène (Fluo) et le pyrène (Pyr) (Brown and Peake, 2006; Stachel et al., 2010; Zhang et al., 2008b). Alors que les concentrations en naphtalène (Nap) sont bien inférieures à la NQE (qui s'applique à la concentration totale), celles de l'anthracène (A) sont du même ordre de grandeur que la norme (Stachel et al., 2010; Zhang et al., 2008b). En revanche, les NQE du fluoranthène et du benzo[a]pyrène (BaP) sont dépassées de plusieurs ordres de grandeur (Leroy et al., 2016; Stachel et al., 2010; Zhang et al., 2008b), ce qui indique que, même avec une forte dilution, les eaux de ruissellement de voirie peuvent dégrader la qualité des milieux récepteurs au-delà de cette limite.

	Zhang et al. (2008b) <sup>1</sup>	Stachel et al. (2010) <sup>2</sup>	Leroy et al. (2016) <sup>3</sup>	NQE-MA
Nap (ng/L)	105	<30	-	2000
Acyl (ng/L)	24	-	-	-
Acen (ng/L)	10	-	-	-
F (ng/L)	66	-	-	-
A (ng/L)	69	<30-110	-	100
Phen (ng/L)	524	110-600	300-10500	-
Fluo (ng/L)	1041	270-1100	-	6.3
Pyr (ng/L)	718	210-930	-	-
BaA (ng/L)	180	50-180	-	-
Chry (ng/L)	471	110-470	-	-
BaP (ng/L)	178	150-650	100-1000	0.17
BkF (ng/L)	153	<20-110	-	-
BPer (ng/L)	86	100-330	-	-
IP (ng/L)	47	40-170	-	-
BbF (ng/L)	218	70-330	-	-
DahA (ng/L)	7	-	-	-

Tableau 5 : Niveaux de concentration (<sup>1</sup>Moyenne géométrique pour un site, <sup>2</sup>gamme observée sur plusieurs sites, <sup>3</sup>gamme observée sur un site) en molécules HAP individuelles dans les eaux de ruissellement de voirie par rapport aux normes de qualité environnementale eau douce exprimées en valeur moyenne annuelle NQE-MA Européennes (EC, 2013), applicables aux concentrations totales.

#### 1.2.4. Alkylphénols et BPA

	Gammes de valeurs observées	NQE-MA
BPA (ng/L)	240-2500 <sup>1</sup>	-
OP (ng/L)	110-210 <sup>2</sup> 150-1900 <sup>1</sup>	100
4-NP (ng/L)	170-3600 <sup>1</sup> 1500-1900 <sup>2</sup> 450-1200 <sup>3</sup>	300
NP <sub>1</sub> EO (ng/L)	1100 <sup>3</sup>	-
NP <sub>2</sub> EO (ng/L)	2000 <sup>3</sup>	-

Tableau 6 : Niveaux de concentration en alkylphénols et BPA dans les eaux de ruissellement de voirie <sup>1</sup>(Stachel et al., 2010), <sup>2</sup>(Bressy, 2010), <sup>3</sup>(Björklund et al., 2009) par rapport aux normes de qualités environnementales Européennes (EC, 2013). \*Concentrations dans les eaux de ruissellement urbaines, Q<sub>20</sub>-Q<sub>80</sub>.

Le Tableau 6 récapitule les données issues des rares études existant dans la littérature scientifique vis-à-vis de la pollution des eaux de ruissellement de voirie en alkylphénols et en bisphénol-A (BPA). Ces études montrent que la contamination de ces eaux en octylphénol (OP) et en nonylphénol (4 NP) dépasse fréquemment les NQE pour ces substances (Björklund et al., 2009; Bressy, 2010; Stachel et al., 2010). Une contamination en nonylphénols éthoxylés est également avérée (Björklund et al., 2009). Puisque le NP peut être un produit de dégradation des composés éthoxylés (Bergé et al., 2012), cela peut engendrer une augmentation de NP dans les dispositifs de traitement ou dans le milieu naturel. On observe également une contamination en BPA. Il n'existe pas de NQE pour cette substance mais on observe que les valeurs les plus élevées dépassent la concentration prévisible sans effet (PNEC) qui est de 1600 ng/L (INERIS, 2017).

### 1.2.5. Phtalates

Comme pour les alkylphénols, les études scientifiques s'intéressant à la contamination des eaux de ruissellement de voirie par les phtalates sont rares (Tableau 7). La molécule le plus souvent étudiée est le bis(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP), le seul phtalate à être considéré comme polluant prioritaire dans la DCE. Le DEHP est présent dans les eaux de ruissellement de voirie à des concentrations bien supérieures à celles du diméthyl phtalate (DMP) et du dibutyl phtalate (DBP). Ces concentrations excèdent généralement la NQE (Björklund et al., 2009; Clara et al., 2010; Stachel et al., 2010).

	Gammes de valeurs observées	NQE-MA
DMP (µg/L)	<0.005-0.079 <sup>1</sup>	-
DBP (µg/L)	<0.025 – 0.27 <sup>1</sup>	-
DEHP (µg/L)	0.45-8.5 <sup>1</sup> 6-78 <sup>2</sup> <1-5 <sup>3</sup>	1.3

Tableau 7 : Niveaux de concentration des phtalates dans les eaux de ruissellement de voirie <sup>1</sup>(Clara et al., 2010), <sup>2</sup>(Stachel et al., 2010), <sup>3</sup>(Björklund et al., 2009) par rapport aux normes de qualité environnementale Européennes eau douce exprimées en valeur moyenne annuelle (EC, 2013).

### 1.3. Spéciation physique et propriétés physico-chimiques des micropolluants

Les propriétés physico-chimiques des micropolluants jouent un rôle important vis à vis de leur comportement et donc de leur devenir dans le milieu naturel. Elles caractérisent également leur potentiel de rétention vis à vis de différentes méthodes de traitement. L'objectif de cette section est d'explorer les caractéristiques des micropolluants étudiés et de discuter des méthodes de traitement susceptibles de les retenir et / ou de les dissiper.

La spéciation physique d'un polluant entre la phase dissoute et la phase particulaire est une caractéristique particulièrement importante qui conditionne le choix d'une méthode de traitement à mettre en œuvre. Cette spéciation dépend (i) de l'affinité du polluant pour la phase solide, en l'occurrence les matières en suspension (MES), par rapport à son affinité pour la phase liquide (l'eau), (ii) du ratio entre la phase solide et la phase liquide (i.e. la concentration en MES) et (iii) de la nature des sources du polluant (particulaire ou dissoute).

L'affinité relative d'un polluant pour une phase solide par rapport à une phase liquide est décrite par son coefficient de partage ( $K_D$ ), qui est le ratio de la teneur dans la phase particulaire sur la concentration dans l'eau, ayant pour unité L/kg. Dans le cas de polluants organiques, l'affinité pour un substrat est essentiellement due à son attraction pour la matière organique ; ainsi pour les polluants organiques, le  $K_D$  est souvent représenté comme le produit de la fraction de carbone organique d'un solide ( $f_{oc}$ ) et un coefficient de partage normalisé au carbone organique ( $K_{oc}$ ). Le  $K_{oc}$  est fortement corrélé avec le coefficient de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ) d'une substance, mesure de son hydrophobicité (Delle Site, 2001). Bien que, en pratique, le  $K_{oc}$  puisse varier en fonction de la nature de la matière organique et de la matrice aquatique (LeFevre et al., 2014), cette relation permet d'extrapoler un coefficient de partage observé d'une phase solide à une autre, dès lors qu'on connaît sa teneur en carbone organique.

Il est également possible d'estimer un  $K_{OC}$  (et donc un  $K_D$  pour un solide dont la teneur en carbone organique est connue) à partir du  $K_{OW}$ .

$\log K_D$ ( $\log K_{OC}$ )	Concentration en MES (mg/L)	Fraction Particulaire
1 (1.7)	10	0.01%
	50	0.05%
	100	0.1%
	500	0.5%
	1000	1.0%
	5000	4.8%
2 (2.7)	10	0.1%
	50	0.5%
	100	1.0%
	500	4.8%
	1000	9.1%
	5000	33%
3 (3.7)	10	1.0%
	50	4.8%
	100	9.1%
	500	33%
	1000	50%
	5000	83%
4 (4.7)	10	9.1%
	50	33%
	100	50%
	500	83%
	1000	91%
	5000	98%
5 (5.7)	10	50%
	50	83%
	100	91%
	500	98%
	1000	99%
	5000	99.8%
6 (6.7)	10	91%
	50	98%
	100	99%
	500	99.8%
	1000	99.9%
	5000	99.98%

**Tableau 8 : Fraction d'un polluant associé à la phase particulaire en fonction de son coefficient de partage ( $K_D$ ) entre l'eau et la phase particulaire et la concentration en matières en suspension (MES) de l'eau de ruissellement. On présente pour référence un  $K_{OC}$  correspondant au  $K_D$ , supposant  $f_{OC}=0.2$**

Afin de se rendre compte de la spéciation résultant d'un coefficient de partage, le Tableau 8 présente la proportion d'un polluant associée à la phase particulaire en fonction de sa

concentration en MES, pour une large gamme de concentrations pouvant être retrouvées dans les eaux de ruissellement de voirie (Lundy et al., 2012) et différentes valeurs de  $K_D$ . Afin de pouvoir relier ces résultats aux  $K_{OC}$  pour différents polluants, on prend l'hypothèse que les MES contiennent 20% de carbone organique, valeur typique pour les eaux de ruissellement de voirie (Krein and Schorer, 2000).

On observe que des polluants associés à un  $\log K_D$  de 1 ou 2 ( $\log K_{OC}$  : 1.7 ou 2.7) seront essentiellement présents en phase dissoute quelle que soit la concentration en MES (dans la gamme typique des eaux de ruissellement de voirie). Les polluants ayant un  $\log K_D$  de 3 ou 4 ( $\log K_{OC}$  de 3.7 ou 4.7) peut être majoritairement présents sous forme dissoute ou particulaire en fonction de la concentration en MES. Les polluants associés à un  $\log K_D$  de 5 ou 6 ( $\log K_{OC}$  de 5.7 ou 6.7) tendront à être présents majoritairement sous forme particulaire dans la gamme de concentrations en MES considérée.

Il est important de noter, cependant, que cette prévision de la spéciation physique repose sur l'hypothèse de l'existence d'un équilibre entre les phases particulaire et dissoute. Cette hypothèse n'est pas valable lorsque la source d'un polluant est particulaire, par exemple, quand le polluant est intégré dans les particules d'usure de plaquettes de freins ou de pneus. Dans ce cas, le polluant peut être plus particulaire que ce qui est prévu par un coefficient de partage typique car la concentration dans la phase dissoute sera limitée par la dynamique de lixiviation du polluant depuis la phase solide. L'équilibre peut également être modifié si un polluant présent en phase « dissoute » n'est pas labile mais est associé à des colloïdes ou à la matière organique dissoute.

### 1.3.1. *Éléments traces Métalliques*

Dans les eaux de ruissellement de voirie, les ETM, avec des  $\log K_D$  compris entre 3 et 4.5 pour Pb, Cr, Ni, Zn, et Cu (sauf une valeur de  $\log K_D$  de 2.20 rapportée pour le Zn), semblent avoir plus d'affinité pour la phase particulaire que la phase liquide. Parmi cette liste, on observe que le Pb a le plus d'affinité pour la phase particulaire, suivi par le Cr, le Cu, le Zn et le Ni.

	$\log K_D$ (L/kg)
Pb	3.84 à 4.67 (n= 8 )
Cr	4.41, 3.89 <sup>1</sup> 3.43 <sup>3</sup>
Ni	3.48, 3.20 <sup>1</sup>
Zn	3.94, 3.49 <sup>1</sup> 3.97, 3.18, 2.20, 3.04, 3.70 <sup>2</sup> 3.90 <sup>3</sup>
Cu	4.15, 3.64 <sup>1</sup> 4.26, 3.84, 3.15, 3.57, 4.20 <sup>2</sup> 3.51 <sup>3</sup>

Tableau 9: Coefficients de partage d'éléments traces entre les matières en suspension et la phase soluble dans les eaux de ruissellement de voirie, <sup>1</sup>(Sansalone et al., 1996), <sup>2</sup>(Sansalone and Buchberger, 1997), <sup>3</sup>(Maniquiz-Redillas and Kim, 2014).

Ces valeurs de coefficients de partage sont celles pour laquelle la spéciation est très sensible à la concentration en MES (Tableau 8) ; ainsi, la spéciation de ces éléments pourrait varier fortement en fonction de la production en particules du bassin versant.

A travers une synthèse de la littérature scientifique, Huber et al. (2016) a trouvé que le Pb et le Cr tendaient à être présents majoritairement associés à la phase particulaire, alors que Ni et Cd tendaient à être plus associés à la phase dissoute et que Zn et Cu avaient un comportement intermédiaire.

La présence d'une fraction importante de certains ETM (Pb, Cr) dans la phase particulaire indique qu'un traitement efficace de ces métaux nécessitera une rétention des particules. De plus, les particules fines en suspension (la définition exacte de *particules fines* varie de 25-38µm, <50µm, <75 µm, <43 µm et <20µm entre les études) tendent à être les plus contaminées en ETM (Kayhanian et al., 2012). Cela indique que la filtration serait une méthode de traitement plus efficace que la décantation, dont l'efficacité dépende de la densité des particules mais tend à fonctionner le mieux pour les particules grossières (Clark and Pitt, 2012).

Les ETM dans la phase dissoute peuvent être retenus dans un système de traitement par sorption ou par précipitation. La sorption comprend deux processus différents : la physisorption, processus de sorption facilement réversible où des cations hydratés sont liés à une surface ayant une charge négative par des interactions électrostatiques, et la chimisorption, processus de sorption caractérisé par des liaisons chimiques entre un cation et des oxyhydroxydes ou la matière organique ; ces liaisons ont une plus forte énergie du fait de la perte de la sphère d'hydratation des cations et sont donc moins facilement réversibles que celles mises en jeu dans la physisorption. Enfin, la précipitation (ou co-précipitation) peut avoir lieu entre les cations et les anions en solution, par exemple avec OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, surtout à concentrations élevées et en conditions basiques (Tedoldi et al., 2016).

Les ETM sont conservatifs ; ainsi, la rétention de ces polluants implique un transfert de la contamination depuis l'eau vers le système de traitement.

### **1.3.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des polluants non-polaires, ayant des structures moléculaires composées de cycles aromatiques ; de ce fait, ils sont fortement hydrophobes caractérisés par un logK<sub>OW</sub> compris entre 3.3 et 7.9 (Tableau 10). Cette hydrophobicité traduit aussi une tendance du polluant à être associé à la matière organique, représentée par le K<sub>OC</sub>, et implique une affinité de ces polluants pour les MES.

Les propriétés physico-chimiques des HAP suivent des tendances en fonction de leur nombre de cycles aromatiques et de leur masse moléculaire. Lorsque la taille de la molécule augmente, les HAP deviennent plus hydrophobes et moins solubles.

De ce fait, on s'attend à ce que les HAP lourds (4-7 cycles) soient plus particulaires que les HAP légers (2-3 cycles). En effet, Zhang et al. (2008b) ont observé que 21 à 44% des HAP légers sont présents en phase dissoute par rapport à 2-13% pour les HAP lourds. De façon similaire, Shinya et al. (2000) ont trouvé que la corrélation entre les concentrations en HAP et les matières en suspension était plus forte pour les HAP lourds que les HAP légers.

Nombre de cycles	Polluant	N° CAS	Formule	Masse Molaire (g/mol)	Solubilité (mg/L)	log K <sub>ow</sub>	log K <sub>oc</sub>	T <sub>1/2</sub> biodégradation (jours)	Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> /mol)
2	Nap	91-20-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.2	30-32 <sup>a</sup>	3.30-3.45 <sup>a</sup>	2.79-3.46 <sup>a</sup>	1.9-61 <sup>a</sup>	43-74 <sup>a</sup>
	1MN	90-12-0	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142.2	27-30 <sup>a</sup>	3.87-3.87 <sup>a</sup>	3.04-3.45 <sup>a</sup>	1.8-2.1 <sup>a</sup>	26-51 <sup>a</sup>
	2MN	91-57-6	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142.2	24-26 <sup>a</sup>	3.86-4.07 <sup>a</sup>	3.65-3.76 <sup>a</sup>	3.9 <sup>b</sup>	32-51 <sup>a</sup>
3	Acyl	208-96-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.2	6.4-14 <sup>a</sup>	3.76-4.08 <sup>a</sup>	3.79-5.15 <sup>a</sup>	53-198 <sup>a</sup>	11-12 <sup>a</sup>
	Acen	83-32-9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.2	3.6-4.5 <sup>a</sup>	3.92-4.03 <sup>a</sup>	3.67-5.15 <sup>a</sup>	34-224 <sup>a</sup>	10-18 <sup>a</sup>
	F	86-73-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.2	1.7-2.0 <sup>a</sup>	4.13-4.21 <sup>a</sup>	3.94-5.25 <sup>a</sup>	49-173 <sup>a</sup>	6.8-10 <sup>a</sup>
	A	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	0.043-0.075 <sup>a</sup>	4.45-4.63 <sup>a</sup>	4.20-4.92 <sup>a</sup>	50-356 <sup>a</sup>	3.8-7.0 <sup>a</sup>
	Phen	85-01-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	1.0-1.6 <sup>a</sup>	4.46-4.61 <sup>a</sup>	4.17-4.83 <sup>a</sup>	11-64 <sup>a</sup>	3.5-4.4 <sup>a</sup>
4	Fluo	206-44-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.3	0.20-0.26 <sup>a</sup>	4.91-5.17 <sup>a</sup>	4.61-5.93 <sup>a</sup>	268-560 <sup>a</sup>	0.64-2.0 <sup>a</sup>
	Pyr	129-00-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.3	0.11-0.15 <sup>a</sup>	4.87-5.22 <sup>a</sup>	4.66-5.45 <sup>a</sup>	210-1900 <sup>a</sup>	0.96-1.9 <sup>a</sup>
	BaA	56-55-3	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	0.0092-0.014 <sup>a</sup>	5.51-5.84 <sup>a</sup>	5.18-6.40 <sup>a</sup>	190-1496 <sup>a</sup>	0.39-1.1 <sup>a</sup>
	Chry	218-01-9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	0.0015-0.0030 <sup>a</sup>	5.71-5.85 <sup>a</sup>	5.11-6.65 <sup>a</sup>	371-1484 <sup>a</sup>	0.28-0.53 <sup>a</sup>
5	BaP	50-32-8	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.3	0.00032-0.0039 <sup>a</sup>	5.97-6.44 <sup>a</sup>	5.37-6.46 <sup>a</sup>	160-913 <sup>a</sup>	0.0088-0.043 <sup>a</sup>
	BkF	207-08-9	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.3	0.00080-0.00098 <sup>a</sup>	6.04-6.63 <sup>a</sup>	6.02-6.84 <sup>a</sup>	1648-5608 <sup>a</sup>	0.043-0.084 <sup>a</sup>
	DahA	53-70-3	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.3	0.00054-0.0014 <sup>a</sup>	6.50-6.68 <sup>a</sup>	5.56-6.57 <sup>a</sup>	361-628 <sup>a</sup>	0.0074-0.0076 <sup>a</sup>
	BbF	205-99-2	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.3	0.0013-0.0015 <sup>a</sup>	6.09-6.64 <sup>a</sup>	6.09-6.59 <sup>a</sup>	1648-5608 <sup>a</sup>	0.049-0.051 <sup>a</sup>
6	BPer	191-24-2	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.3	0.00021-0.00075 <sup>a</sup>	6.48-7.01 <sup>a</sup>	6.51-7.22 <sup>a</sup>	626-2456 <sup>a</sup>	0.027-0.028 <sup>a</sup>
	IP	193-39-5	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.3	0.00019-0.0012 <sup>a</sup>	7.10-7.90 <sup>a</sup>	6.36-6.91 <sup>a</sup>	139-730 <sup>b</sup>	0.028-0.029 <sup>a</sup>
7	Cor	191-07-1	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	300.3	0.00012-0.00014 <sup>a</sup>	6.28-7.78 <sup>a</sup>	5.56-7.24 <sup>a</sup>	-	0.00215 <sup>b</sup>

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques des molécules HAP étudiées : <sup>a</sup>Q20-Q80 (Mackay, 2006), <sup>b</sup> min-max ou valeur unique (U.S. National Library of Medicine, 2018)

Famille	Polluant	N° CAS	Formule	Masse Molaire (g/mol)	Solubility (mg/L)	log K <sub>ow</sub>	log K <sub>oc</sub>	T <sub>1/2</sub> biodégradation (jours)	K <sub>Henry</sub> (Pa.m <sup>3</sup> /mol)
	BPA	80-05-7	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228.3	300 <sup>b</sup>	3.32 <sup>b</sup>	2.06-3.59 <sup>b</sup>	2.5-4 <sup>b</sup>	4.10 <sup>-6</sup> <sup>b</sup>
Alkylphénols	NP <sub>1</sub> EC	3115-49-9	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	278.3	40 <sup>c</sup>	4.12 <sup>e</sup>	2.18-4.10 <sup>c</sup>	31-36 <sup>c</sup>	0.018 <sup>c</sup>
	OP	140-66-9	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	206.3	5-13 <sup>d</sup>	3.7-5.3 <sup>d</sup>	3.44-4.30 <sup>d</sup>	>83 <sup>c</sup>	0.699 <sup>d</sup>
	OP <sub>1</sub> EO	2315-67-3	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	250.4	-	4.15-4.86 <sup>c</sup>	3.26-4.09 <sup>c</sup>	2.5-289 <sup>c</sup>	-
	OP <sub>2</sub> EO	2315-61-9	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	294.4	5.16 <sup>c</sup>	4.59 <sup>c</sup>	3.02 <sup>c</sup>		-
	4-NP	84852-15-3	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220.4	5.40-5.43 <sup>e</sup>	4.31-6.27 <sup>a</sup>	4.70-5.60 <sup>e</sup>	2.5-99 <sup>b</sup>	3-4 <sup>e</sup>
	NP <sub>1</sub> EO	27986-36-3	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	264.4	3.02 <sup>e</sup>	4.17 <sup>e</sup>	5.46 <sup>e</sup>	50-77 <sup>c</sup>	-
	NP <sub>2</sub> EO	27176-93-8	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	308.5	3.28-3.38 <sup>e</sup>	4.21 <sup>e</sup>	5.18 <sup>e</sup>	-	-
Phtalates	DMP	131-11-3	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	194.2	3734-4456	1.55-1.65 <sup>a</sup>	1.60-2.20 <sup>a</sup>	1.4-7 <sup>a</sup>	0.011-0.11 <sup>a</sup>
	DiBP	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.4	7.6-21.1 <sup>a</sup>	4.11-4.45 <sup>a</sup>	3.04-3.11 <sup>a</sup>	1.3-2.6 <sup>a</sup>	0.04-0.11 <sup>a</sup>
	DBP	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.3	9.7-20.0 <sup>a</sup>	4.10-4.72 <sup>a</sup>	1.83-4.03 <sup>a</sup>	1.4-15.6 <sup>a</sup>	0.040-0.29 <sup>a</sup>
	DEHP	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390.6	0.025-2.49 <sup>a</sup>	5.09-8.26 <sup>a</sup>	4.32-5.25 <sup>a</sup>	5-152 <sup>a</sup>	0.027-1.4 <sup>a</sup>
	DNP	84-76-4	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	418.6	1.74.10 <sup>-5</sup> <sup>b</sup>	9.52 <sup>b</sup>	6.6 <sup>b</sup>	5-8 <sup>b</sup>	1.4 <sup>b</sup>

Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques de BPA, des alkylphénols et des phtalates: <sup>a</sup>Q<sub>20</sub>-Q<sub>80</sub> (Mackay, 2006), <sup>b</sup> min-max ou valeur unique (U.S. National Library of Medicine, 2018), <sup>c</sup> min-max ou valeur unique (European Chemicals Agency, 2018), <sup>d</sup> min-max ou valeur unique (INERIS, 2017), <sup>e</sup> min-max ou valeur unique (Bergé et al., 2012)

La spéciation des HAP ayant des  $\log K_{oc}$  inférieurs à 5 (ce qui est généralement le cas des HAP légers) devrait être relativement sensible à la concentration en MES de l'eau ; il est probable que ces polluants sont répartis entre les phases dissoutes et particulaires. Les HAP lourds, avec des  $\log K_{oc}$  souvent supérieurs de 5.7, devraient être majoritairement particulaires pour toute la gamme de concentrations en MES pouvant être rencontrées dans les eaux de ruissellement de voirie (Tableau 8).

Le caractère plutôt particulaire des HAP implique que leur traitement doit se baser sur la rétention des particules. Comme les ETM, les HAP dans les eaux de ruissellement de voirie sont généralement associés à la fraction fine des particules (Aryal et al., 2005). Ainsi, la filtration physique serait un processus de traitement plus adapté que la décantation (Clark and Pitt, 2012).

Puisqu'une proportion non-négligeable des HAP peut être présente dans la phase dissoute, surtout sur des bassins versants produisant peu de MES, la sorption sur un substrat organique semble également une méthode de traitement adaptée.

Au contraire des ETM, les HAP ne sont pas conservatifs et peuvent être dissipés. Plus biodégradables et plus volatiles, comme l'indiquent respectivement le temps de demi-vie et la constante de Henry dans le Tableau 10, les HAP légers devraient se dissiper relativement rapidement, alors que les HAP lourds auront plus tendance à s'accumuler dans un système de traitement. Les HAP peuvent également être sensibles à la photodégradation (Mackay, 2006).

### ***1.3.3. Alkylphénols et BPA***

Avec un  $\log K_{oc}$  entre 2.06 et 3.59, on peut s'attendre à ce que le BPA, le polluant le moins hydrophobe de ce groupe, soit présent majoritairement dans la phase dissoute dans les eaux de ruissellement de voirie, à moins que ses sources soient particulaires. La méthode de traitement la plus adaptée à ce polluant serait donc la sorption sur un substrat organique. Avec une demi-vie de 2.5-4 jours, la biodégradation de BPA pourrait être un processus de devenir important. En revanche, ce contaminant est très peu volatile avec une constante de Henry de  $4.10^{-6}$  Pa.m<sup>3</sup>/mol.

Les alkylphénols sont généralement plus hydrophobes que le BPA (Tableau 11). Les OP et les OPEO ( $\log K_{oc}$  : 3.40-4.30) tendent à être moins hydrophobes que le NP et le NPEO ( $\log K_{oc}$  : 4.31-6.27). D'après ces chiffres, on peut s'attendre à ce que les OP/OPEO soient relativement plus présents en phase dissoute que le NP/NPEO. Le NP<sub>1</sub>EC ( $\log K_{oc}$  : 2.18-4.10) est moins hydrophobe que les NP/NPEO. Il est probable que ces polluants soient répartis dans les eaux de ruissellement entre les phases dissoute et particulaire. Leur spéciation serait sensible aux concentrations en MES observées. Ainsi, la rétention des particules par filtration ou par décantation, ainsi que la sorption par un substrat filtrant organique, pourraient être des méthodes de rétention efficaces. Ces polluants seraient modérément biodégradables et volatiles, ce qui pourrait limiter leur accumulation dans un ouvrage de traitement.

### ***1.3.4. Phtalates***

Les phtalates sont une famille de polluants dont l'hydrophobicité est extrêmement variable d'un composé à l'autre, les  $\log K_{ow}$  allant de 1.55 à 9.52 et des  $\log K_{oc}$  de 1.60 à 6.60. Il est probable que le DMP ( $\log K_{oc}$  : 1.60-2.20) soit surtout présent en phase dissoute dans les eaux de ruissellement de voirie, alors que le DNP ( $\log K_{oc}$  : 6.6) serait majoritairement associé à la

phase particulaire. Pour le DBP ( $\log K_{OC}$  : 3.04-3.11), le DiBP ( $\log K_{OC}$  : 1.83-4.03) et le DEHP ( $\log K_{OC}$  : 4.32-5.25) des comportements intermédiaires sont attendus, avec des proportions non-négligeables dans les deux phases.

Ainsi, il est probable que le traitement des phtalates dans les eaux de ruissellement de voirie nécessite une rétention des particules par décantation ou par filtration, ainsi qu'un traitement des polluants dissous. Alors que la sorption sur un substrat organique devrait être efficace pour la DBP, DiBP et la DEHP, la faible hydrophobicité du DMP pourrait aussi limiter l'efficacité de sorption comme méthode de traitement pour ce polluant.

Les phtalates sont tous relativement biodégradables, ce qui pourrait limiter leur cumul dans un système de traitement. Ils sont en revanche relativement peu volatiles.

### ***1.3.5. Recommandations de méthodes de traitement des micropolluants dans les eaux de ruissellement de voirie***

Parmi les polluants étudiés, certains contaminants (Pb, Cr, HAP lourds, DNP) seraient essentiellement associés à la phase particulaire dans les eaux de ruissellement de voirie, alors que d'autres seraient répartis entre les phases dissoute et particulaire (Zn, Cu, HAP légers, AP et APEO, DBP, DiBP, DEHP) ou majoritairement dissous (Ni, Cd, BPA, DMP). Nous avons également observé que la spéciation physique peut être sensible aux concentrations en MES, et donc peut varier entre bassins versants et entre événements pluvieux. On note aussi que certains polluants dont les sources sont particulières peuvent être plus particulières en pratique que ce qui est prévu par leurs coefficients de partage.

L'importance de la phase particulaire pour les polluants étudiés implique que le traitement de ces polluants nécessite une rétention des particules. De plus, les polluants, du moins les ETM les HAP, sont préférentiellement associés aux particules fines (Kayhanian et al., 2007). Bien qu'il n'existe pas d'étude par rapport à la répartition de la pollution en BPA, AP et phtalates entre les fractions granulométriques, il est également probable que ces polluants s'associent préférentiellement aux particules fines, dont la surface spécifique est supérieure à celle des particules grossières (Delle Site, 2001). Puisque la décantation est plus efficace pour la rétention de particules grossières, la filtration physique serait la méthode de traitement la plus adaptée à ce type de pollution (Clark and Pitt, 2012).

Les micropolluants dissous sont susceptibles d'être retenus par sorption. Les ETM sous forme cationique peuvent être retenus par des substances ayant des charges de surfaces négatives, tels que les argiles ou la matière organique. Puisque tous les micropolluants organiques étudiés sont hydrophobes, ils sont susceptibles d'être retenus par la matière organique.

Certains micropolluants étudiés sont aussi sensibles à la biodégradation et la volatilisation. Les demi-vies de biodégradation les plus courtes, sur l'ordre de quelques jours, ont été observées pour la Nap, 1MN, 2MN, le BPA, la DMP et la DiBP. Pour que la biodégradation soit une méthode de traitement principale de ces polluants, un temps de séjour de plusieurs jours serait nécessaire dans l'ouvrage de traitement, ce qui n'est probablement pas faisable. Cependant, la biodégradation peut permettre la dissipation de la pollution retenue dans un ouvrage de traitement. La volatilisation peut également contribuer à la dissipation de certains polluants.

La section suivante portera sur une technique pouvant être adaptée au traitement de ces polluants, s'inscrivant dans le paradigme de gestion à la source des eaux pluviales : les ouvrages

végétalisés pour le traitement à la source des eaux de ruissellement de voirie. Ces techniques apportent une fonction de filtration à travers un substrat filtrant végétalisé, pouvant également être conçu pour favoriser les processus de sorption de polluants dissous. Le caractère vivant de ces types d'ouvrage favorise les processus de biodégradation des micropolluants organiques.