

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	132
II. ETUDE DU COMPARTIMENT ATMOSPHERIQUE	134
ARTICLE	
Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric depositions of an urban area (Paris, France). S. Azimi, V. Rocher, M. Muller, R. Moilleron and D. Thevenot, <i>the Science of the Total Environment</i> , submitted.	136
III. ETUDE DU RUISSELLEMENT DE TOITURES	157
ARTICLE	
Hydrocarbons and metals in atmospheric depositions: comparison with roof runoff. V. Rocher, S. Azimi, J. Gaspéri, L. Beuvin, M. Muller, R. Moilleron and G. Chebbo, <i>Water, Air and Soil Pollution</i> , submitted.	158
IV. ETUDE DU RUISSELLEMENT DE CHAUSSEES	176
IV.1. Etude des sédiments de stations de relevage	176
IV.2. Etude des eaux de lavage de la voirie	177
ARTICLE	
Hydrocarbures et métaux lourds associés aux sédiments de stations de relevage du réseau d'assainissement parisien. V. Rocher, J. Gaspéri, S. Azimi, T. Célaudon, R. Moilleron et G. Chebbo, <i>La Houille Blanche</i> , sous presse.	179
ARTICLE	
Hydrocarbures et métaux associés aux eaux de lavage de la voirie : cas de la ville de Paris. V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron, G. Chebbo, <i>La Revue des Sciences de l'Eau</i> , en préparation.	195
V. ETUDE DES APPORTS DIRECTS	211
VI. SYNTHÈSE DES PRINCIPALES CONCLUSIONS	218

I. INTRODUCTION

La première partie de notre travail a permis la constitution d'une base de données importante sur le stockage des micropolluants au sein du réseau d'assainissement parisien. L'objectif est maintenant de comprendre leur mode d'introduction dans le réseau. Ainsi, cette seconde partie est consacrée à l'étude des 3 voies d'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement (VIRA) : les ruissellements de toitures, les ruissellements de chaussées et les apports directs. La figure ci-dessous schématise les principales étapes de notre travail.

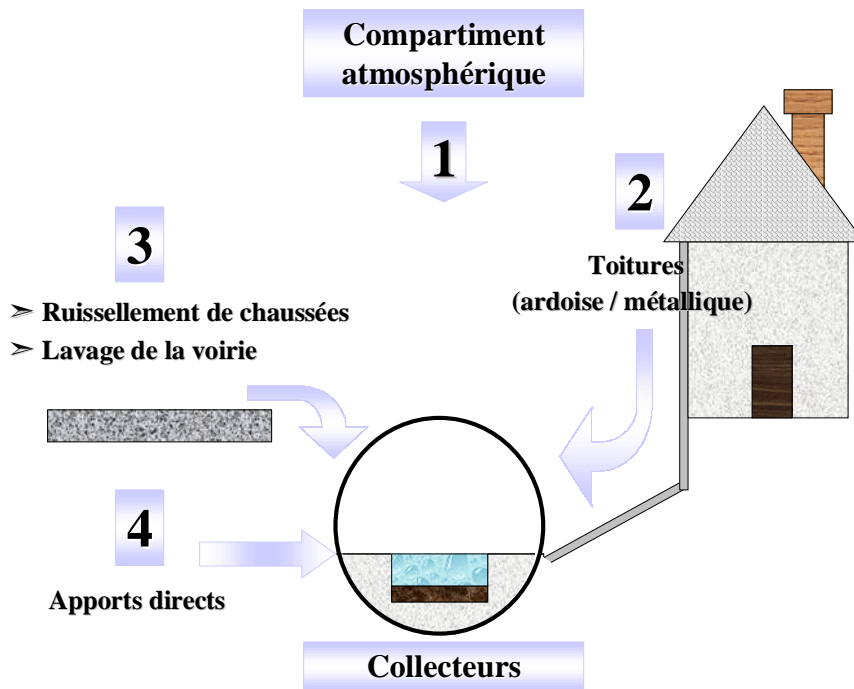


Figure 1 : principales étapes de l'étude des 3 voies d'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement

1) Préalablement à la caractérisation des VIRA, une étude des retombées atmosphériques totales (sèches + humides) a été entreprise. Cette étape préalable est primordiale dans la mesure où l'étude des ruissellements de surfaces urbaines, et en particulier des ruissellements de toitures, nécessite une connaissance précise de la pollution apportée par l'atmosphère.

2) La pollution en hydrocarbures et métaux introduite dans le réseau d'assainissement, via les ruissellements de toitures, a ensuite été étudiée. Dans le cadre de ces expérimentations, 3 toitures, aux caractéristiques différentes (couvertures en ardoise, en zinc, combinaison d'ardoise et de zinc), ont été sélectionnées dans le quartier du Marais. Des systèmes de piquage ont été installés au niveau de leurs gouttières et les eaux de toitures ont été collectées, en continu, sur des périodes de 5 à 42 jours.

3) L'étude des ruissellements de chaussées est scindée en 2 parties. La première partie concerne la pollution pénétrant dans le réseau via les eaux de ruissellements des axes routiers à haute fréquentation. La caractérisation de cette pollution a été réalisée en s'intéressant aux hydrocarbures et métaux associés aux sédiments accumulés dans les chambres de collecte des stations de relevage (SR). Ces structures sont situées sous les tunnels des 2 principaux axes routiers parisiens : les voies sur berges et les voies périphériques. Leur rôle est de récupérer les eaux de ruissellement et de les réinjecter, grâce à un système de pompage, dans les collecteurs

du réseau d'assainissement. Dans ces SR, les chambres de collecte agissent comme de véritables pièges à sédiments. En collaboration avec la Direction de la Voirie et des Déplacements, des sédiments ont été extraits de plus de 30 SR. La seconde partie est consacrée à l'étude de la pollution injectée dans le réseau lors du lavage quotidien de la voirie. Les expérimentations visant à caractériser ces eaux de lavage ont été menées en collaboration avec le Service Technique de la Propreté de la Ville de Paris. Des campagnes de prélèvement ont été effectuées dans le quartier résidentiel du Marais et dans le 13^{ème} arrondissement de Paris (Place d'Italie).

4) Les apports directs, c'est-à-dire les effluents directement injectés dans le réseau d'assainissement, constituent la dernière VIRA étudiée. En collaboration avec la Section de l'Assainissement de Paris (Cellule Contrôle des Eaux), des effluents provenant de différentes activités (domestiques, restauration, garage, etc.) ont été prélevés lors de leur introduction dans le réseau.

II. ETUDE DU COMPARTIMENT ATMOSPHERIQUE

L'étude de la pollution atmosphérique a été menée en étroite collaboration avec l'équipe de recherche dirigée par le Professeur D. Thévenot (CEREVE, Université Paris 12). Cette équipe travaille depuis 1999 à l'amélioration des connaissances sur les flux de retombées atmosphériques métalliques en milieu urbain, semi-urbain et rural. Dans cette optique, un réseau de collecte de retombées atmosphériques a été mis en place par S. Azimi (doctorant au CEREVE, Université Paris 12). Ce réseau comprend 4 sites urbains (Chatou, Paris (4^{ème} arrondissement), Créteil, Thiais), 2 sites semi-urbains (Versailles et Coulommiers) et un site rural (Morvan).

Dans le cadre de cette collaboration, des collecteurs adaptés au dosage des hydrocarbures ont été installés sur 3 sites de ce réseau : Paris, Créteil et Coulommiers. La Figure 2 situe géographiquement ces 3 sites de collecte (a) et présente les 2 dispositifs utilisés pour la collecte des hydrocarbures (b) et des éléments métalliques (c).

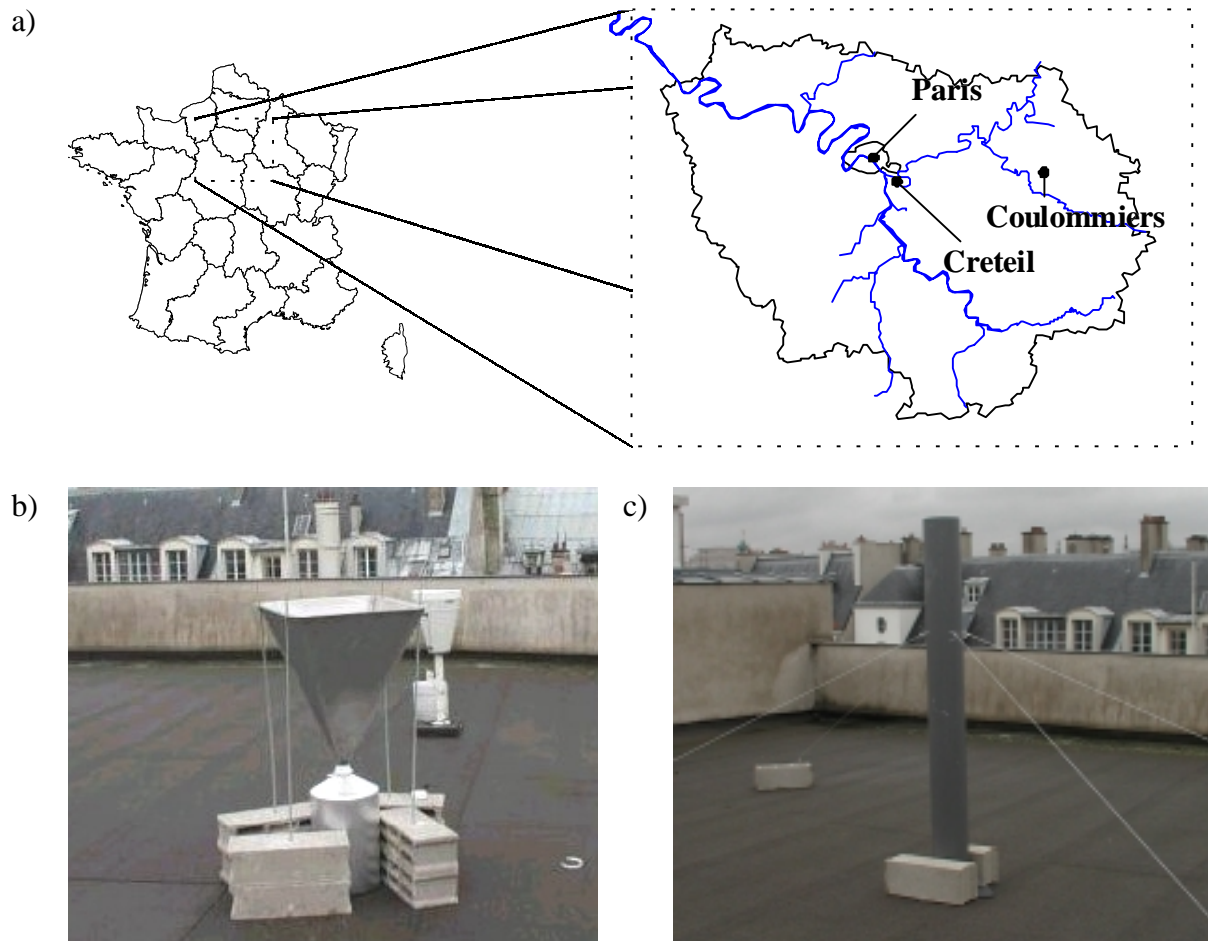


Figure 2 : (a) sites de collecte des retombées atmosphériques et photos des collecteurs adaptés aux dosages des (b) hydrocarbures et des (c) éléments métalliques (cas du site de Paris)

La finalité de cette collaboration est la caractérisation quantitative (flux) et qualitative (signatures) de la pollution en hydrocarbures et métaux apportée par le compartiment atmosphérique. Ces informations sont indispensables à la compréhension des phénomènes de ruissellements de surfaces urbaines et en particulier de toitures. Par exemple, l'estimation de la contribution de la toiture (phénomènes d'érosion sous l'effet de la pluie) à la pollution des

eaux de ruissellement n'est possible que dans la mesure où l'on connaît précisément la contribution des retombées atmosphériques.

Dans la suite de notre étude consacrée à la caractérisation des ruissellements de toitures, nous utiliserons exclusivement les données obtenues à Paris puisque ce site de collecte se situe à quelques centaines de mètres des 3 toitures expérimentales retenues dans le cadre de ce travail. Cependant, il nous a paru intéressant de faire figurer dans ce mémoire les principaux résultats issus de cette collaboration. En effet, les informations sur la variabilité spatiale et saisonnière de la pollution en hydrocarbures et métaux des retombées atmosphériques sont importantes. En fonction de la période et du site d'étude, l'apport atmosphérique en micropolluants peut quantitativement et qualitativement varier et cette variabilité doit être prise en compte dans l'étude des eaux de ruissellement de toitures.

Les principaux résultats de ces expérimentations figurent dans l'article suivant :

Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric depositions of an urban area (Paris, France). S. Azimi, V. Rocher, M. Muller, R. Moilleron, D. R. Thévenot, soumis à *the Science of the Total Environment*.

SOURCES, DISTRIBUTION AND VARIABILITY OF HYDROCARBONS AND METALS IN ATMOSPHERIC DEPOSITIONS OF AN URBAN AREA (PARIS, FRANCE)

(THE SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, SUBMITTED)

S Azimi, V Rocher, M Muller, R Moilleron, D.R Thévenot

Cereve, Université Paris XII, Faculté de Sciences et Technologie, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

Abstract

Total atmospheric depositions, i.e. both wet and dry depositions, were sampled during 11 months in the “Ile-de-France” region, France. Monthly fluxes of aliphatic hydrocarbons (AHs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals (HMs) were studied at three representative sites (2 urbanised and 1 semi-urban). A combination of spatial and temporal variability of total fluxes and pollutant fingerprints allows a better understanding of atmospheric pollutant dynamics over this region. In the whole studied area, aggregated total atmospheric fluxes of AHs, PAHs and HMs range from 19 to 33 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$, 99 to 161 $\text{g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ and 48 to 103 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$, respectively. The highest values are observed in Paris centre reflecting the importance of the urban centre as a source of pollutants and a decline in many atmospheric deposits when moving away from urban areas. The seasonal distribution of these pollutants suggests the impact of residential heating on urban atmospheric depositions of hydrocarbons, and the increase of dust loads containing HMs during summer. The qualitative study performed on atmospheric deposition data evidences the main sources of pollutants. Aliphatic fingerprints suggest a marked contribution of biogenic inputs to aliphatic contamination in the whole “Ile-de-France” region and slight petroleum inputs in urban areas. Aromatic fingerprints, characterised by the great predominance of phenanthrene, fluoranthene and pyrene, suggest that combustion process is the main formation mechanism for PAHs in atmospheric depositions. HM distribution shows the stationary sources (incinerators and plants) as a main introducing way of Si, S and Sb and a pollutant mix phenomenon in urban atmosphere.

Keywords

aliphatic hydrocarbon, PAH, heavy metal, fingerprint, origin

I INTRODUCTION

Atmospheric pollutants such as aliphatic hydrocarbons (AHs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals (HMs) have long been recognised as potential threats to the environment and human health. During the past decades, government efforts to control air pollution have achieved some positive effects and, as a result, atmospheric pollutants have been reduced significantly. In many locations, evidences of the decline in pollutant concentrations have been reported (Azimi *et al.*, 2003; Cortes *et al.*, 2000). However, air pollution is still a major problem and tighter emission controls are being enforced by many governments. The urban atmosphere is submitted to large inputs of anthropogenic contaminants produced by both stationary (power plants, industries and residential heating)

and diffuse sources (road traffic) (Bilos *et al.*, 2001; Schauer *et al.*, 1996). According to their different physical and chemical properties (vapor pressure, Henry's law constant), the size and composition of the source particles, these pollutants are partitioned between particulate and vapour phases and are subsequently transported to the earth surface through dry and wet depositions (Lawlor and Tipping, 2003). From a biogeochemical perspective, the characterisation of total atmospheric depositions is relevant in order to identify the variability and sources of the atmospheric pollutants.

Generally, studies performed on these kinds of pollutants, as PAHs or HMs, determine fluxes on only one site and compare their results with those from other works done in the same areas (Maneux *et al.*, 1999; Ollivon *et al.*, 2002). Such approaches allow an estimation of pollutant spatial variations but may induce many bias since the sampling and analysing techniques are not standardised from one study to another. In this present research program, we measured the hydrocarbon (both the particulate and the soluble fractions of the aliphatic and aromatic compounds) and the HM (the acid-soluble fraction) pollution in monthly bulk atmospheric depositions, i.e. dry and wet depositions sampled together. These depositions were sampled over 11 months at 3 stations situated in a residential area (Paris centre), an industrial suburb sector (Créteil) and a semi-urban sector of this region (Coulommiers). The first aim of this work is to determine atmospheric fallout fluxes in order to assess their spatial variability in this area and to estimate their seasonal changes. Secondly, pollutant fingerprints are investigated, using specific ratios, in order to assess their spatial and temporal variability and to elucidate the origin of atmospheric deposition pollutants.

II MATERIAL AND METHODS

II.1 Sites

This research was performed in the "Ile-de-France" region. This region which includes Paris city is the most industrialised and densely populated region of France (11 million inhabitants). It comprises many waste incinerators, power plants, various industrial plants and, especially, a heavy road traffic. In order to evaluate the impact of these pollutant sources, 3 sampling stations were established in a 60 km long NW-SE transect through this region (Figure 1).

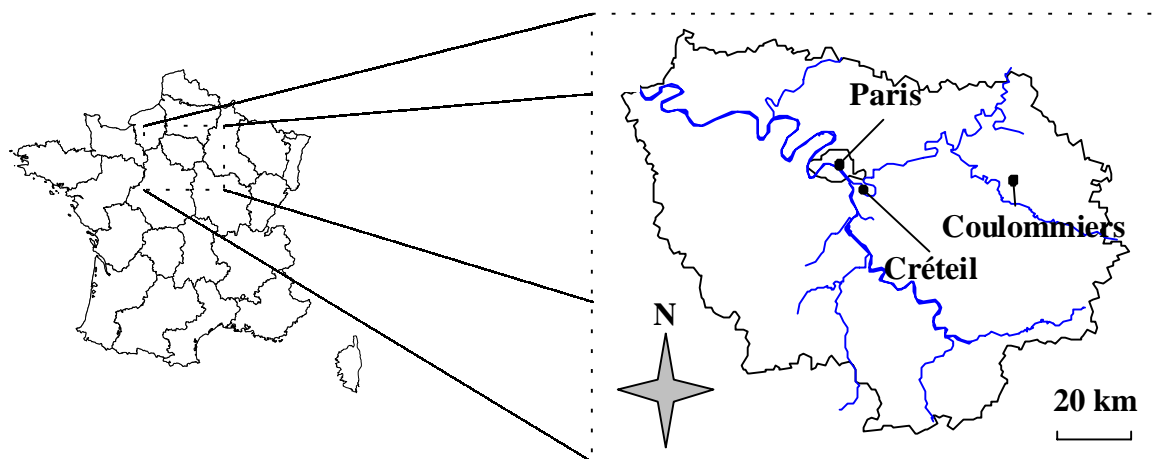


Figure 1. Location of the 3 sampling stations established in the "Ile-de-France" region

The first site, situated in the 4th district of Paris city (PAR, 48°52'N, 2°22'E), was placed on a building flat roof at 18 m height from the ground level. Two potential sources may mainly affect the atmospheric depositions in this place: a heavy urban traffic and the residential heating. The second site, situated at Créteil (CRE, 48°47'N, 2°28'E), was placed on the roof

of the Paris XII university building at 20 m height from the ground level. This area is very industrialised and presents many anthropogenic activities. Indeed, in addition to a heavy traffic highway (A86, 200 m, West, 60 000 vehicles / day), this site is near a power plant (1 900 m, West), 2 waste incinerators (5 700 m, North-West and 500 m, South) and an international airport (Orly, 8 400 m, South-West). The third site, situated 50 km away from Paris near the Coulommiers town (COU, 48°49'N, 3°05'E), was placed on a grassland near agricultural fields. This area, which is far from the main anthropogenic sources, is placed under the plume of the whole urbanised area (wind blows mainly from west in this region [Garnaud *et al.*, 2001]) and is defined as a semi-urban site.

II.2 Sampling procedures

Hydrocarbons. Bulk atmospheric depositions (wet and dry) were sampled from December 2001 to October 2002 using pyramid-shaped funnels (55x55x70 cm) made of stainless steel. These devices collected both dry depositions and precipitation continuously for 6-week periods. The depositions were collected in 25 l aluminium bottles. The whole equipment reached 150 cm height. At the end of each sampling period, the funnels were rinsed with 500 ml of purified water (Milli-Ro 5 Plus, Millipore) in order to release most sorbed particles from the funnel walls. The AHs and PAHs were determined separately in both particulate and dissolved fractions of each sample.

Heavy metals. The bulk deposition collectors for HMs consisted of Teflon funnels of collection areas of 113 cm² connected to polyethylene bottles (5 l). This equipment was placed inside PVC pipes at a height of 190 cm. The sampling period of the total atmospheric depositions was 28 days. The collection bottles were filled before each sampling period with 50 ml of 10 % acidified (HNO₃ 65% Suprapur, Merck) ultra pure water (18,2 MΩ Milli-Q water, Millipore SA). This water layer allowed the dissolution of most particles during the sampling period. At the end of each collection period, funnels were rinsed with 100 ml of 1 % acidified Milli-Q water, in order to collect particles deposited or sorbed on funnel walls, and both the funnel and the bottle were then replaced by clean ones. Such sampling procedures allowed the dissolution of the acid-soluble fraction of particles which mainly comes from anthropogenic activities (Colin *et al.*, 1990; Desboeufs *et al.*, 2001; Sandroni and Migon, 2002). The crustal elements which are contained in the insoluble fraction have not been considered in this paper.

II.3 Analysis procedures

For hydrocarbons, the particulate fraction was Soxhlet extracted by a CH₂Cl₂-MeOH mixture. The filtrated fraction (<0.45 μm) was liquid-liquid extracted with CH₂Cl₂. After a purification and a separation into aliphatic and aromatic fractions, both types of sub-samples were injected on a GC-MS (1800 A, Hewlett Packard). Hydrocarbons were quantified using a mixture of perdeuterated hydrocarbons added to the samples prior to extraction. For acid-soluble metal fraction, the acidified samples were filtered (<0.45 μm) and the filtrate was analysed with an ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000. A quality control was performed using test samples. The whole analysis procedure is described in details by Rocher *et al.* (2003) for hydrocarbons and by Azimi *et al.* (2003) for metals.

III RESULTS AND DISCUSSION

III.1 Pollutant fluxes

Hydrocarbon and metal pollutant fluxes presented in the next sections are calculated by summing pollutant fluxes collected both in the particulate and dissolved fractions for AHs and PAHs and in the acid-soluble fraction for HMs.

III.1.1 Spatial variability

Figure 2 shows the annual deposition fluxes ($\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$) of hydrocarbon and metal pollutants. For hydrocarbons, aliphatic and aromatic compounds are distinguished. Total AHs are the sum of more than 20 *n*-alkanes, i.e. from *n*-C8 to *n*-C33, and two isoprenoids pristane and phytane. Total PAHs are the sum of the 16 PAHs selected from the priority list of the US-EPA. For metallic pollutants, major heavy metals (MHMs) and trace heavy metals (THMs) are distinguished. MHM fluxes are calculated by the summation of Al and Fe fluxes. THM fluxes are the sum of the fluxes of the 13 following elements: Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb, Sb, Sr, V, Ti and Zn. For each type of pollutants, annual deposition fluxes are calculated by aggregating total deposition fluxes calculated over the whole sampling period.

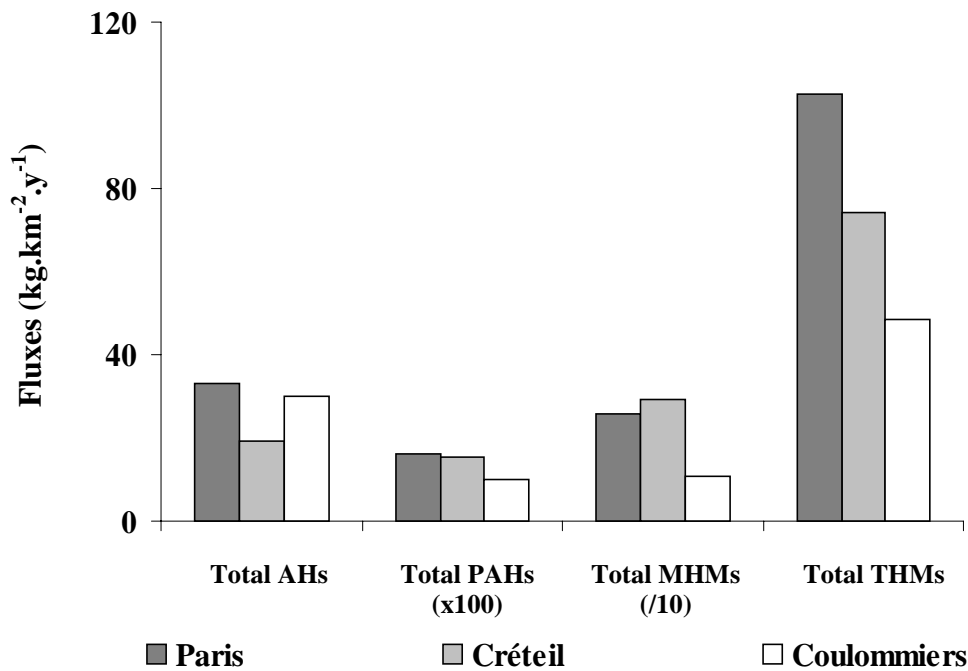


Figure 2. Annual atmospheric deposition fluxes ($\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$) of total AHs, total PAHs, total MHMs and total THMs measured at Paris, Créteil and Coulommiers

Total AHs. Fluxes measured at Paris, Créteil and Coulommiers reach 33, 19 and 30 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$, respectively (Figure 2). The Paris flux level is the highest among the 3 sites. This result underlines the impact of a densely populated area, including both residential heating and heavy road traffic, on total AH atmospheric depositions. A similar impact was observed in particulate fallout in Alexandria (Egypt) (Aboukassim and Simoneit, 1995) and in airborne particles in the La Plata area (Argentina) (Colombo *et al.*, 1999). The Coulommiers flux level is close to the Paris one. Nevertheless, we assume that, on the contrary to the Paris case, aliphatic hydrocarbons identified in this semi-urban site do not originate from anthropogenic activities. Surprisingly, the atmospheric depositions of total

AHs at the Créteil site are lower than those for Paris, though both sites are only 10 km far from each other.

Total PAHs. The total PAH levels show quite similar values at both urban sites since the annual deposition fluxes of these pollutants reach 161 and 153 $\text{g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ for Paris and Créteil, respectively (Figure 2). This deposition level appears to be within the same range than most of urban areas. Indeed, Manoli *et al.* (2000) reported total PAH fluxes ranged from 73 to 401 $\text{g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$, in 1997, in an urbanised site in Northern Greece. Similarly, deposition fluxes of 230 and 363 $\text{g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ were observed in Texas and Miami, respectively (Lang *et al.*, 2002; Park *et al.*, 2001). Therefore, total PAH deposition fluxes appear to present similar level in several urban areas of the north hemisphere. The annual deposition flux in the semi-urban site (Coulommiers) is 100 $\text{g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$, i.e. 40 % lower at 50 km from Paris and Créteil sites. This result reflects the importance of urban areas as a source of PAHs and the decline in PAH depositions outside of urban areas.

Total MHMs. Deposition fluxes of total MHMs are very close at both urban sites but lower at the semi-urban one (Figure 2). Values reach 258, 291 and 107 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Similar results were previously obtained in this urban site since Azimi *et al.* (2003) reported a total MHM flux of 234 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ at Créteil during a 6-month campaign in 2000. The flux determined at the remote site is also in good agreement with the data range reported in the literature, i.e. 33 to 139 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ (Azimi *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2000). Therefore, a constant atmospheric deposition flux is observed for at least a 3-year period. The increasing rate of 140 % between Coulommiers and Paris (170 % between Coulommiers and Créteil) suggests that acid-soluble Al and Fe mainly originate from anthropogenic activities. Moreover, the highest flux obtained at Créteil even suggests that these elements are mainly emitted by stationary sources, i.e. waste incinerators or power plants, and not by residential heating or road traffic, which are the main sources in Paris centre.

Total THMs. Total annual heavy metal flux at Paris centre is estimated at 103 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$. This flux is higher, by a factor of 1.5 and 2, than those for Créteil and Coulommiers (Figure 2). Similar flux values have been previously reported in urban areas, ranging from 28 to 131 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ (Golomb *et al.*, 1997; Guieu *et al.*, 1997). On the contrary, the flux measured at the Coulommiers site is higher than fluxes previously obtained at other rural areas. For examples, values ranged from 27 to 29 $\text{kg.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ were reported in the North Sea area (Belgium) and near the Great Lakes in the United-States of America (Injuk *et al.*, 1998; Sweet *et al.*, 1998). Differences between the 3 sites (Paris, Créteil and Coulommiers) are probably due to differences in their anthropogenic activities. Presumably, high density of urban and industrial sources in the Paris conurbation is responsible for the high fluxes measured at Paris, and, to a lesser extent, at Créteil. Moreover, it seems that the highest flux obtained at the Paris site indicates road traffic and/or residential heating as the main sources of these elements.

III.1.2 Seasonal variability

Figure 3 presents seasonal variations of total AHs, total PAHs, total MHMs and total THMs. Results obtained during 11 months are grouped by quarters as followed: winter period from December to early March, spring from March to June, summer from early July to September and fall include late September to early November. All quarterly fluxes are calculated for 3-month periods whatever the sampling duration. In the next sections, cold period refers to fall and winter quarters and warm period refers to spring and summer quarters.

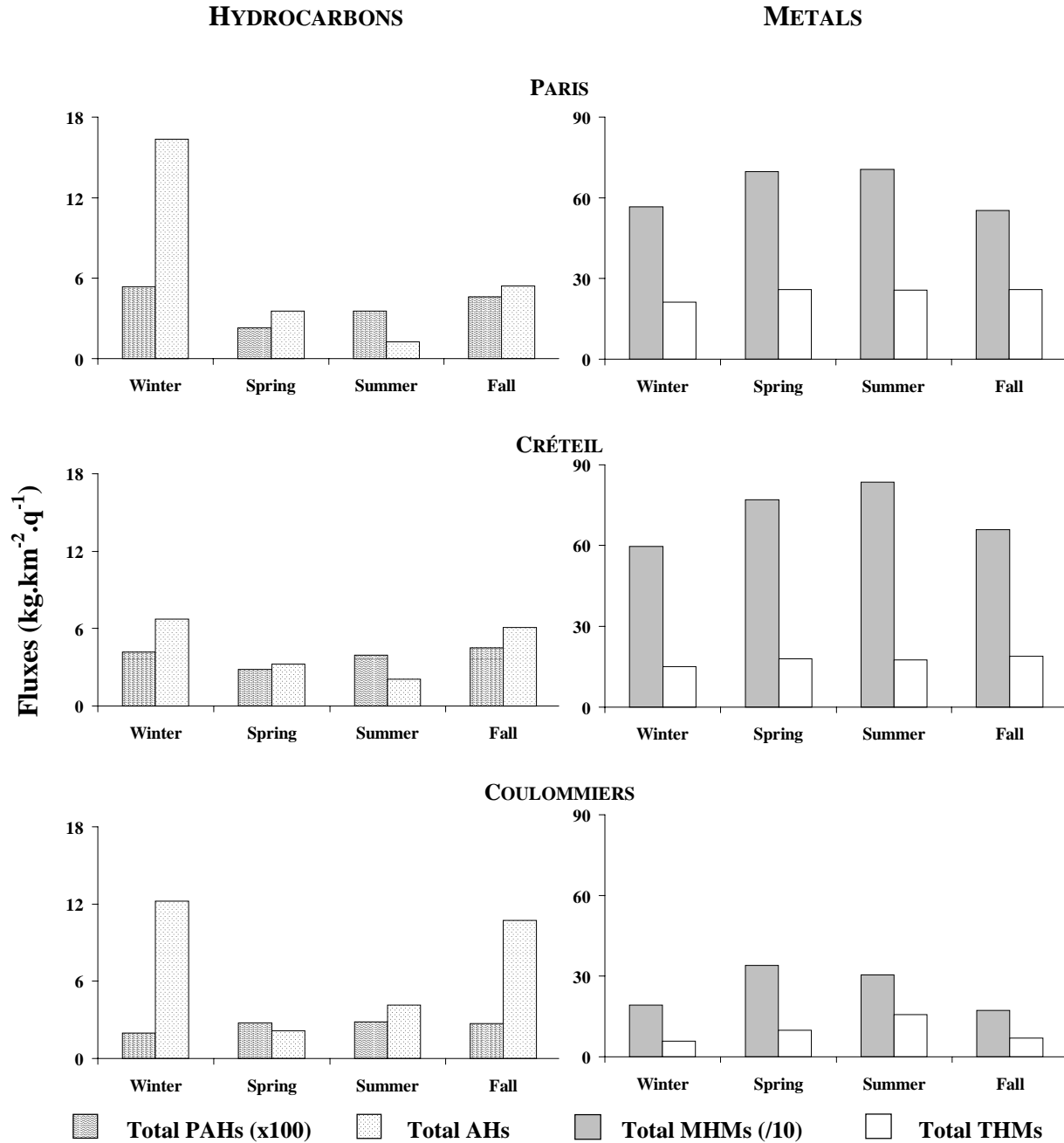


Figure 3. Quarterly atmospheric deposition fluxes ($\text{kg.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$) of total AHs, total PAHs, total MHMs and total THMs measured at Paris, Créteil and Coulommiers

Total AHs. Similar seasonal trends are observed everywhere in the Paris conurbation. For the 3 sites, quarterly total AH fluxes during cold period, which range from 5.3 to $16.1 \text{ kg.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$, are significantly greater (99 % confidence level) than those for warm period which range from 1.2 to $4.1 \text{ kg.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$ (Figure 3). Differences are found to be quite important since cold period fluxes are approximately 4.5, 2.5 and 3.6 times higher than those for warm period at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Such seasonal variations observed in the Paris area are in good agreement with previous studies carried out in other countries. For example, experiments performed in the metropolitan area of Miami (USA) showed that winter flux was nearly twice as high as summer one (Lang *et al.*, 2002).

Total PAHs. Similar seasonal trends are observed at both urban sites. Indeed, during warm period, total PAH fluxes range from 23 to 36 and from 28 to 39 $\text{g.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$ at Paris and Créteil respectively, whereas cold period fluxes range from 46 to 54 and from 42 to 45 $\text{g.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$ at the same sites (Figure 3). A seasonal difference is observed at both sites, since the cold period fluxes present total PAH values 1.5 greater than warm period ones. Our study confirms previous results reported for urban sites (Halsall *et al.*, 1997; Ollivon *et al.*, 2002). Since the warm flux is mainly due to vehicular traffic and industrial activities, and that this flux is nearly steady throughout the whole year, the increase of PAH load in winter - evaluated at 41 % at Paris and 22 % at Créteil - is attributed to residential heating in the Paris area. This result confirms data reported by Ollivon *et al.* (2002) and Baek *et al.* (1991) about the contribution of residential heating to atmospheric emissions of total PAHs estimated at: 41 % in France, 36 % in the USA, 26 % in Sweden and 21 % in Norway. The total PAH flux observed at the Coulommiers site shows no clear seasonal variation: the cold period flux ranged from 20 to 27 $\text{g.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$ and warm period one from 28 to 28.5. Thus, It appears that residential heating occurring at Coulommiers do not contribute significantly to hydrocarbon atmospheric depositions and urban heating influence from Paris do not reach this semi-urban site.

Total MHMs. Deposition fluxes of total MHMs range between 57-70, 60-84 and 19-34 $\text{kg.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$ at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively (Figure 3). For these 3 sites, a slight increase in Al and Fe depositions occurs during warm period. Indeed, the aggregated fluxes reach 110, 120 and 37 during cold period and 140, 160 and 63 kg.km^{-2} during warm period, at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Increasing factors during warm period are found to be nearly similar at both urban sites (1.27 and 1.33 at Paris and Créteil) and more important at semi-urban site (1.70 at Coulommiers). This increase is consistent with the observations established during 1990 at three Chesapeake Bay sites (Scudlark *et al.*, 1994) and during 1994 in the North Sea area (Injuk *et al.*, 1998). Higher concentrations of elements may be attributed to the higher loads of atmospheric dusts observed during spring and summer (Kaya and Tuncel, 1997). The rainfall amount and the higher surface moisture levels in fall and winter inhibit the generation of particles by resuspension of dusts. Although such crustal particles are not totally acid-soluble, they may release Al and Fe. Therefore, the greater increasing factor observed at Coulommiers should be associated with intensity of soil disturbance related to local agricultural practices.

Total THMs. Deposition fluxes of total THM range from 17 to 26 and from 15 to 26 $\text{kg.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$ during warm and cold periods respectively at both urban sites (Figure 3). THMs present a steady atmospheric quarterly flux throughout the year without any significant variations. These elements are mostly (>95 %) non crustal (Kim *et al.*, 2000). This result is induced by the fact that the major atmospheric sources of THMs, which are non ferrous metal refining, waste incineration and road traffic (Pacyna and Graedel, 1995), show quite constant emission fluxes throughout the year. At the semi-urban site, deposition fluxes of anthropogenic trace elements range from 10 to 16 and from 6 to 7 $\text{kg.km}^{-2}.\text{q}^{-1}$ during warm and cold periods, respectively. Thus, a seasonal variation appears, characterised by maximum deposition fluxes during warm period. Such behaviour confirms the soil disturbance at this location. Since anthropogenic activities are less important at Coulommiers, particles coming from resuspension of dust, which are an important source of many trace metals (Sweet *et al.*, 1998), have an important influence on atmospheric depositions.

III.2 Pollutant fingerprints

III.2.1 Hydrocarbon fingerprint variability

Considering that aliphatic and aromatic hydrocarbon distributions differ according to the production sources, investigation of the spatial and temporal variability of hydrocarbon fingerprints in bulk depositions allows to elucidate their origin. The aliphatic hydrocarbon indexes mainly allow the identification of biogenic and petrogenic sources, while PAH indexes are sensitive indicators of petrogenic and pyrogenic origins. In this section, spatial and temporal variability of hydrocarbon fingerprints is discussed by only taking into account the distribution of the particulate phases of bulk depositions in order to increase the graphic readability. This evicition does not induce any information loss because both particulate and dissolved phases show quite similar hydrocarbon fingerprints.

Aliphatic hydrocarbons. As previously mentioned, *n*-alkanes ranged from *n*-C8 to *n*-C33 and two isoprenoids, pristane and phytane, are quantified. Figure 4 presents the relative distribution of *n*-alkanes and isoprenoids in particulate atmospheric fallout collected at the 3 sites during the winter, spring, summer and fall periods.

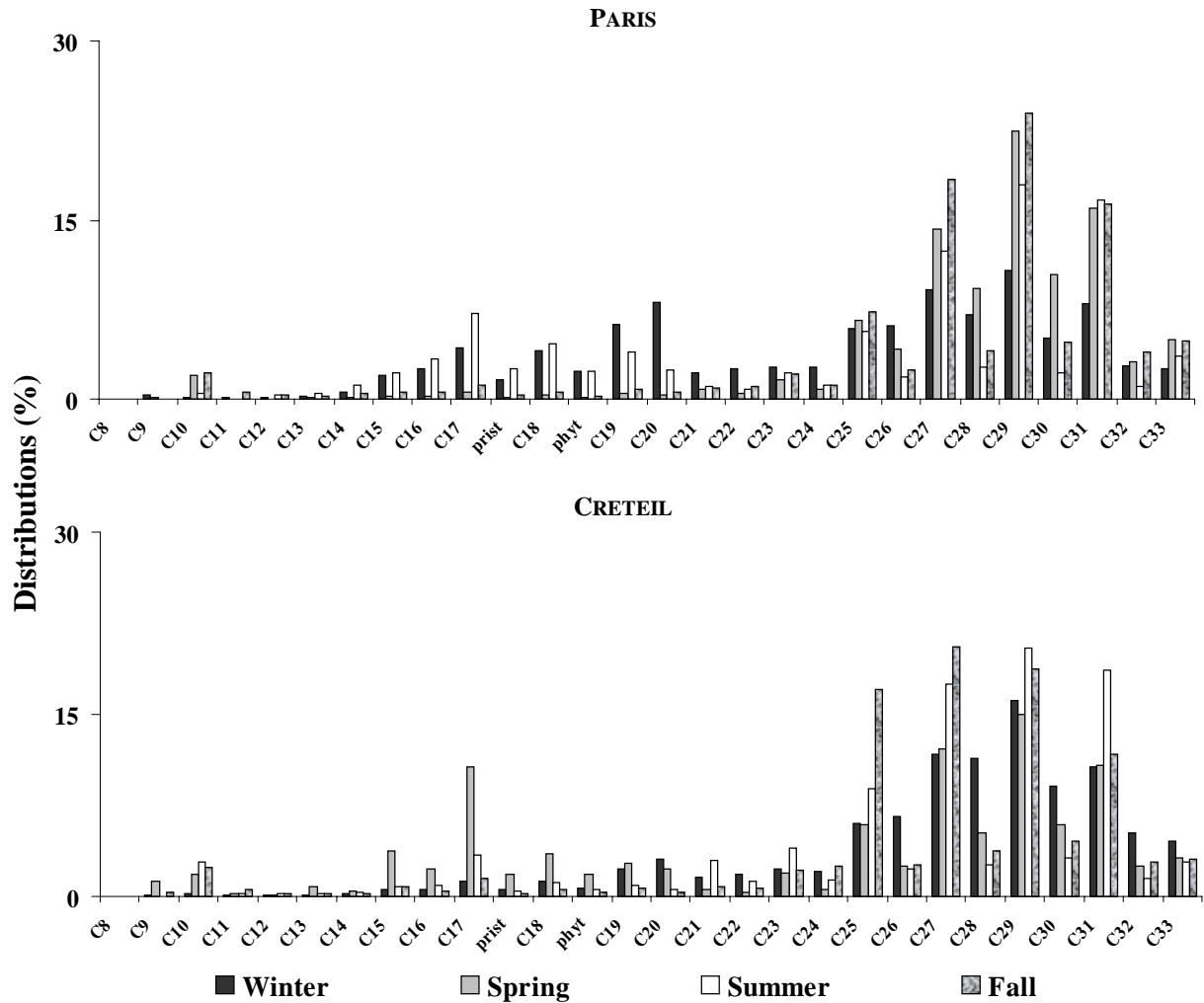


Figure 4. *N*-alkane distributions in particulate atmospheric depositions collected at Paris, Créteil and Coulommiers during each season

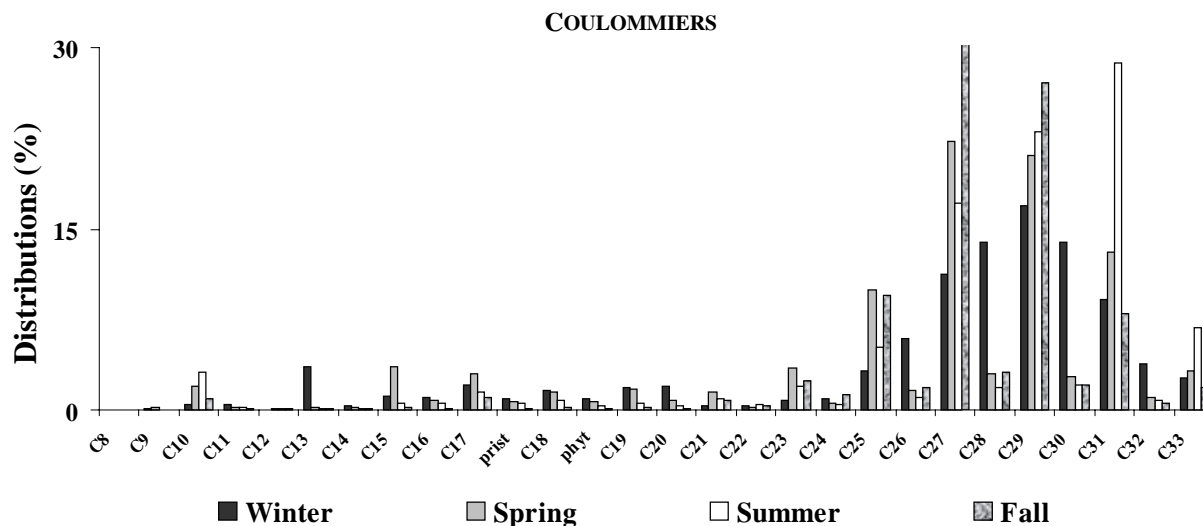


Figure 4 (continued)

Aliphatic distribution patterns are found to be quite similar at all sites: the distribution pattern is bimodal characterised by a very predominant hump peaked at around n -C27/ n -C29/ n -C31 - n -C29 being often the major hydrocarbon (Table 1) - and a minor hump centred on n -C17/ n -C18/ n -C20. Predominance of heavy n -alkanes (carbon number > 20) is also underlined by the light molecular weight (LMW) / high molecular weight (HMW) ratios which range from 0.04 to 0.5 (Table 1). Abundance of heavy n -alkanes and predominance of the n -C29, illustrated by n -C17/ n -C29 ratios ranging from 0.03 to 0.71 (Table 1), indicate an important biogenic contamination, i.e. terrestrial plants, at both urban and rural sites (Colombo *et al.*, 1989; Moreda *et al.*, 1998). Biogenic origins for aliphatic hydrocarbons can also be demonstrated using the odd/even n -alkane predominance. This odd/even predominance can be quantitatively formulated by different specific indexes such as the n -C16 ratio (sum of n -alkanes / n -C16) or the carbon preference index (CPI) defined as the weighted ratio of odd to even carbon-numbered n -alkanes in the n -C8 to n -C33 range. The n -C16 ratio is usually large (around 50) in biogenic samples, due to the dominance of odd n -alkanes, and is lower (around 15) in petrogenic samples (Colombo *et al.*, 1989). Values of CPI near unity are typical of petrogenic origin, while greater values (i.e. above 3 to 5) indicate a biogenic origin (Bomboi and Hernandez, 1991; Bouloubassi and Saliot, 1993; Wang *et al.*, 1997). Table 1 shows that all bulk deposition samples are characterised by great n -alkanes / n -C16 values, i.e. in the 30-201 range, and CPI values above unity. So, odd/even predominance confirms the marked contribution of biogenic inputs to aliphatic hydrocarbon contamination in atmospheric fallout collected at both urban and rural sites. This latter result is in good agreement with literature since many authors have identified the biogenic material - particularly cuticular waxes from vascular plants - as major component of aerosols collected in urban and rural areas (Gogou *et al.*, 1996; Simoneit *et al.*, 1991). Colombo *et al.* (1999) even estimated that, in urban area, plant material contributed as much as 34-96 % of the airborne particulate aliphatic hydrocarbons. Nevertheless, aliphatic distributions in bulk depositions collected in both urban sites also reveal an anthropogenic aliphatic hydrocarbon contamination. Indeed, atmospheric depositions sampled at Paris (winter and summer periods) and Créteil (spring period) exhibit a relatively elevated proportion of n -alkanes from n -C15 to n -C23 (Figure 4). Abundance of these compounds indicates that unburned lubricating oils from road traffic exhaust are a significant contributor to aliphatic hydrocarbon contamination (Colombo *et al.*, 1989; Simoneit, 1985) in atmospheric depositions.

Table 1. Values of alkane and PAH indexes obtained for Paris, Créteil and Coulommiers sites during each season

	PARIS				CRETEIL				COULOMMIERS				
	Winter	Spring	Summer	Fall	Winter	Spring	Summer	Fall	Winter	Spring	Summer	Fall	
Alkanes	MAH	C29	C29	C29	C29	C29	C29	C27	C29	C27	C31	C27	
	LMW/HMW	0,48	0,05	0,45	0,09	0,12	0,50	0,14	0,10	0,20	0,19	0,10	0,04
	UCM/R	10	2	3	7	6	2	5	6	1	2	3	2
	CPI	1.30	2.19	3.31	3.46	1.38	2.52	4.46	3.67	1.21	5.60	7.23	8.10
	Odd/R	0,54	0,68	0,73	0,77	0,57	0,69	0,81	0,78	0,54	0,84	0,87	0,89
	Prist/phyt	0,70	0,98	1,10	1,64	0,80	0,99	0,85	0,83	1,01	0,96	1,53	1,29
	C18/phyt	1,78	2,21	2,02	2,42	1,98	1,89	2,12	1,75	1,74	2,06	2,13	2,42
	<i>n</i> -alkanes/C16	38	443	28	166	168	43	109	208	89	114	156	577
	C17/C29	0,40	0,03	0,40	0,05	0,08	0,71	0,17	0,08	0,12	0,14	0,06	0,04
	MPAH	Pyr	Pyr	Pyr	P	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Fluo	Pyr	Fluo	Fluo
PAHs	LMW/HMW	0,48	0,20	0,45	1,04	0,51	0,30	0,52	0,23	0,42	1,06	0,44	0,04
	Alk./Par.	0,35	0,05	0,11	0,04	0,34	0,08	0,15	0	0	0	0,03	0

For alkanes: MAH=major aliphatic hydrocarbon; LMW/HMW=light molecular weight (≤ 20 carbons)/high molecular weight (> 20 carbons); UCM=GC-SM unresolved complex mixture. **For PAHs:** MPAH= major PAH; Pyr=pyrene; P=phenanthrene; Fluo=fluoranthene; LMW/HMW=light molecular weight (2-3 rings)/high molecular weight (4-6 rings); Alk./Par.=alkylated derivatives/parent compounds.

In addition to resolved *n*-alkanes, gas chromatographic traces of aliphatic hydrocarbons are also characterised by an Unresolved Complex Mixture (UCM), i.e. the hump under the baseline on a chromatographic trace. The UCM is a complex mixture, extremely resistant to biodegradation, composed of numerous structurally complex isomers and homologous of branched and cyclic alkanes (Aboukassim and Simoneit, 1995). The UCM is a common feature of the gas chromatograms of crude oils and certain refined products such as lubricating oils (Colombo *et al.*, 1989; Gough *et al.*, 1992; Gough and Rowland, 1990). Therefore, the relative importance of UCM, expressed as the ratio of unresolved to resolved compounds (UCM/R), is commonly used as a diagnostic criteria for pollutant origins. In this work, according to seasons, UCM/R ratio values range from 2 to 10, 2 to 7 and 1 to 3 at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively (Table 1). These results confirm that at Paris and, to a lesser extent, at Créteil, petroleum inputs contribute to the aliphatic hydrocarbon contamination of bulk depositions. On the contrary, as previously highlighted using *n*-alkane distributions, these petroleum inputs are negligible in the semi-urban area, at Coulommiers.

An evolution of the aliphatic hydrocarbon fingerprints throughout the year has also been observed at the 3 sites. This seasonal variability is illustrated by the fluctuation of (1) the odd carbon-numbered *n*-alkane predominance and (2) the UCM abundance. The odd predominance is quantitatively formulated by the odd/R ratio (Figure 5), i.e. the mass ratio of odd carbon-numbered *n*-alkanes to total resolved aliphatic hydrocarbons.

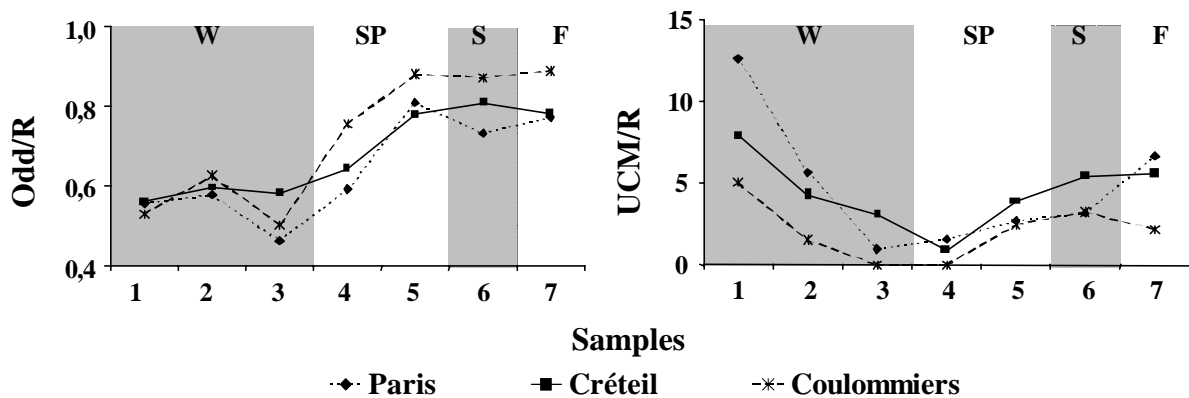
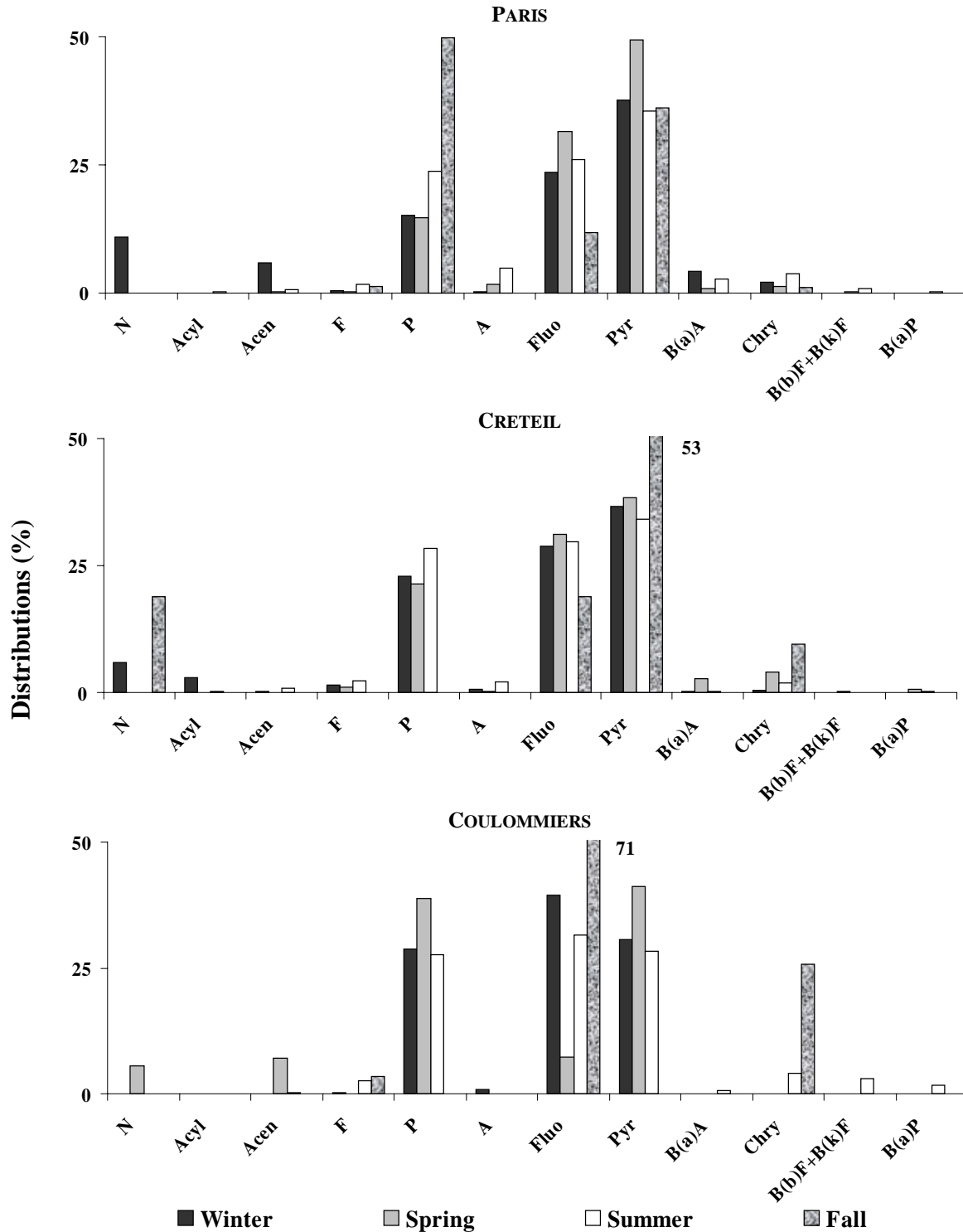


Figure 5. Temporal variation of odd/R and UCM/R ratios (see text for ratio definition) at Paris, Créteil and Coulommiers sites from December 2001 to October 2002. The number of sampling periods during each season depends on the rainfall amount of the considered seasons, which are presented by different layers (W = winter; SP = spring; S = summer; F = fall.).

For the 3 sites, the odd/R ratios display similar seasonal patterns. Values are low during winter period - ranged from 0.46 to 0.63 - reflecting the low relative contribution of biogenic sources during winter. These ratios strongly increase during spring until the values reach 0.78 to 0.88 and remain quite constant during summer and fall periods. This trend indicates a higher relative contribution of biogenic sources during spring, summer and fall seasons, when plants are more active. In urban areas, the relative abundance of UCM also exhibits seasonal patterns (Figure 5). The UCM/R ratios show quite high values during the cold period and lower values during the warm. High values obtained during winter (median values = 10 and 6 at Paris and Créteil, Table 1) and, to a lesser extent, during fall (median values = 7 and 6 at Paris and Créteil, Table 1) reflect a quite strong contribution of aliphatic hydrocarbons from petrogenic sources during cold period. Inversely, low values obtained during spring-summer seasons (median values = 2-3 and 6-2 at Paris and Créteil, Table 1) confirm the low contribution of petrogenic inputs compared to biogenic inputs during warm period.

Aromatic hydrocarbons. The 16 individual parent PAHs of the priority list of the US-EPA and their alkylated derivatives are determined in particulate atmospheric depositions. Distributions of parent PAHs in particulate atmospheric fallout collected at the 3 sites during the winter, spring, summer and fall quarters are illustrated in the Figure 6 and values of origin indexes are summarised in the Table 1.



N=naphthalene, Acyl=acenaphthylene, Acen=acenaphthene, F=fluorene, P=phenanthrene, A=anthracene, Fluo=fluoranthene, Pyr=pyrene, B(a)A=benzo[a]anthracene, Chry=chrysene, B(k)F=benzo[k]fluoranthene, B(b)F=benzo[b]fluoranthene, B(a)P=benzo[a]pyrene.

Figure 6. PAH distributions in particulate atmospheric depositions collected at Paris, Créteil and Coulommiers during each season

Firstly, whatever the site or the season considered, aromatic distribution patterns are characterised by a dominance of heavy PAHs (4 to 6 aromatic rings). Indeed, except for the cases of Paris in fall and Coulommiers in spring, all LMW/HMW PAH ratios are below 0.5 (Table 1). This predominance of heavy compounds indicates a pyrolytic origin for PAH pollution since many authors have reported that the petrogenic contamination is characterised by the abundance of lower molecular weight PAHs, while higher molecular weight PAHs dominate in the pyrolytic contamination distribution (Soclo *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 1998; Zheng and Wan, 1997). Secondly, phenanthrene (P), fluoranthene (Fluo) and pyrene (Pyr) are always identified as the most abundant compounds (Figure 6). According to the seasons, their sum accounts for 76 to 98 %, 72 to 92 % and 71 to 99 % of total PAHs at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Great predominance of these 3 compounds confirms the pyrolytic origin for aromatic pollutants in atmospheric depositions since they are commonly considered as typical pyrogenic products derived from high temperature condensation of lower molecular weight aromatic compounds (Khalili, 1995; Soclo *et al.*, 2000). Impact of pyrolytic contamination is also suggested by the presence of chrysene (Chry) and benzo[*a*]anthracene (BaA) which are considered as markers of combustion processes (Moreda *et al.*, 1998; Soclo *et al.*, 2000). Therefore, all over the year, combustion processes appear as the main formation mechanism for aromatic pollution in atmospheric depositions in the whole "Ile-de-France" region. Predominance of this pyrolytic origin in this region may be linked to the high density of combustion sources in the Paris conurbation. Indeed, Paris conurbation has a heavy road traffic and, consequently, diesel and gasoline-powered vehicles emit great quantities of PAHs in the environment. Besides these mobile sources, aromatic compounds are introduced in the environment through contamination by various kinds of fixed sources such as residential heating, industrial plants and industrial waste incinerators. Although the aromatic pollution reflects a major pyrolytic contamination, presence of alkylated derivatives in both urban sites, underlined by the alkylated derivative / parent compound ratios ranged from 0.04 to 0.35 and 0 to 0.34 at Paris and Créteil, suggests the contribution of petrogenic inputs to the atmospheric pollution. Indeed, PAHs from petrogenic inputs are generally abundant in alkylated homologues relative to their parent compounds, while combustion of fossil fuels yields PAHs generally poor in alkylated homologues (Yunker *et al.*, 1996; Zheng and Wan, 1997). Petrogenic contamination in atmospheric depositions may be linked to the emission of unburned lubricating oils by road traffic exhaust.

III.2.2 Metals fingerprint variability

MHMs. The distribution of Al and Fe shows that the Fe relative amount is the highest at Paris centre. Values of the Fe/Al ratio range from 1.99 to 2.10, from 1.36 to 1.82 and from 0.99 to 1.53 at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Fe/Al ratios in the earth's surface are variable, depending on chemical enrichments. Consequently, different ratios for the upper continental crust are reported. For example, Wedepohl (1995) found 0.40 for the Fe/Al ratio while Taylor and McLennan (1995) reported 0.84. However, Fe/Al ratios measured at Paris, Créteil and Coulommiers are higher than Fe/Al ratios of pure crustal sources, indicating the presence of anthropogenic sources with a higher Fe/Al ratio. At the Coulommiers site, the influence of crustal particles containing Al and Fe is enhanced since the ratios obtained at this location are closer to the earth crust ratio, i.e. 0.84 (Taylor and McLennan, 1995). Concerning the seasonal variation, an increase of Fe/Al ratios appears during fall and winter at both urban sites. Such changes indicate an increase of Fe atmospheric loads probably due to the occurrence of the residential heating in winter and, to a lesser extent, in fall.

THMs. Whatever the site or the season considered, THM relative abundance has the same global pattern (Figure 7).

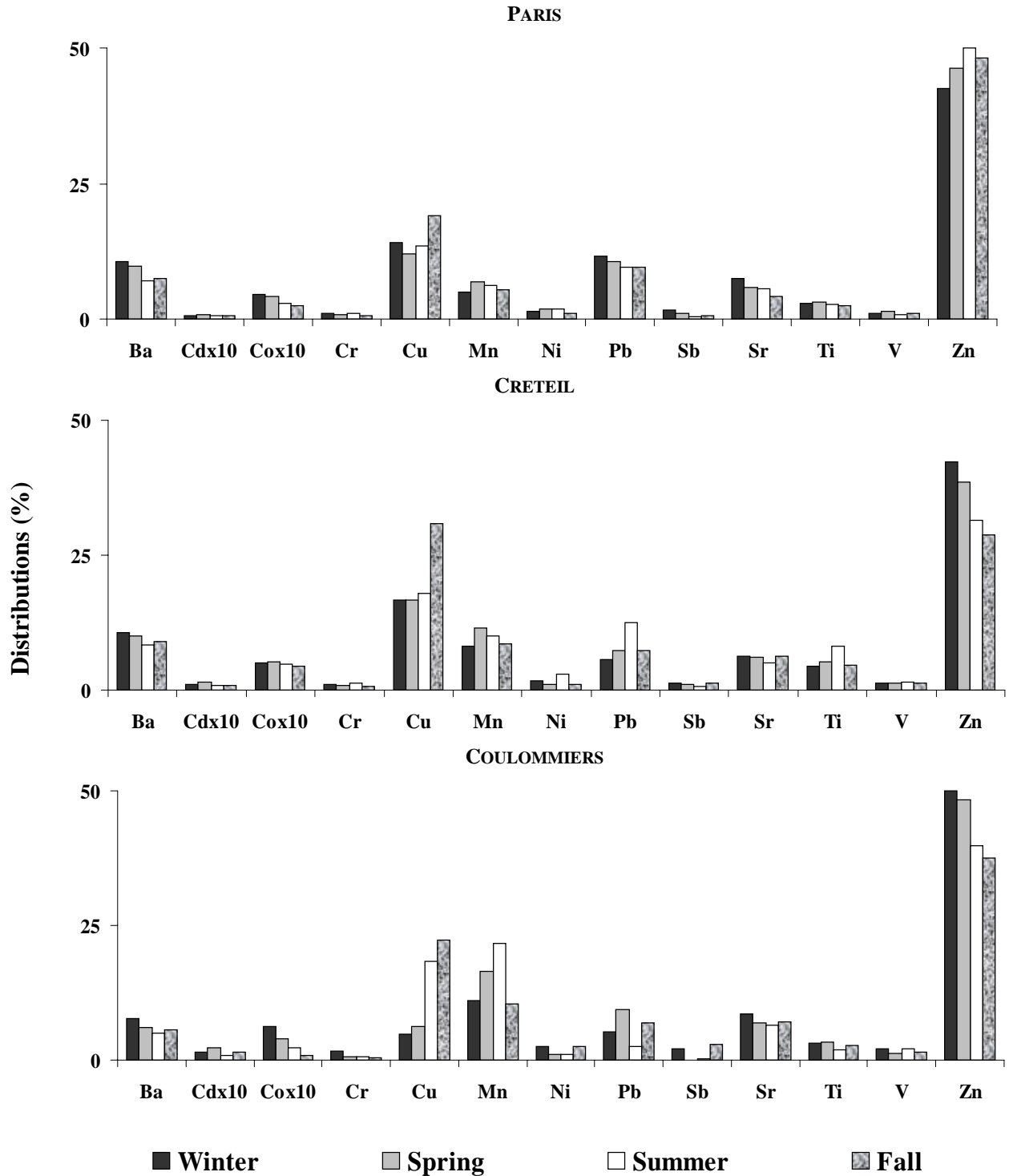


Figure 7. Trace heavy metal distributions in bulk deposition collected at Paris, Créteil and Coulommiers during each season

Indeed, Zn is identified as the most abundant element . Its relative abundance ranges from 42 to 51, 29 to 42 and 38 to 50 % at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Other main elements, which relative abundance range between 2 and 30 %, decrease in the following order $Cu \geq Mn > Pb \approx Ba \approx Sr > Ti$. The six remaining elements (Cd, Co, Cr, Ni, V and Sb) present a relative abundance below 2 %. The seasonal pattern of heavy metal distributions do

not show a clear difference at both urbanised sites. At the Coulommiers site, although the global pattern of the distribution do not change, the Mn relative distribution seems to increase during the spring and summer quarters and the Cu pattern shows an increase during the summer and fall quarters. Such HM distribution pattern is likely to reflect the occurrence of the same sources through the year in urban areas while in the semi-urban area, another source, most probably crustal, may contribute to Mn relative abundance during spring and summer.

To further identify common source for pollution-derived trace elements, principal components analysis (PCA) is performed with retention of principal components (PC) having eigenvalues >1. For each site, 6 factors are studied and Table 2 lists element loadings and explains variance for each factor. The loads <0.1 are discarded and the significant values (>0.5) are printed in bold characters. The PCA shows that 6 factors are needed to explain 89, 89 and 92 % of the total variance at Paris, Créteil and Coulommiers, respectively. Moreover, it appears that for several elements, 2 or 3 factors have loading values >0.1 and even >0.3 showing that generally, trace elements have several potential sources, making the origin investigation more difficult. The first factor that explains most of the variance (ranged between 36 and 39% for all sites) has high loadings for most of elements. At the Paris location, the latter comprises elements such as Ca, Ba, Ti, Cr, Mn, Fe, Al, Pb and, to a lesser extent, K, Rb, Sr, V, Co, Ni, Cd and P. At the Créteil site, the same result is obtained since the first factor has high loads for Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Zn, and Cd. It appears that a unique source specification for the first factor is not obvious. THMs may come from many different sources in urbanised areas, including vehicle emissions, industrial discharges and other activities. For example, Ba, Cd, Cu, Pb, Sb and Zn appear in gasoline, car components, oil lubricants, industrial and incinerator emissions (Alloway, 1990). Thus, a mix of numerous source rejects seems to occur in urban atmosphere since many elements are correlated to the same factor. The same result appears at the Coulommiers site which has less anthropogenic sources: the first factor has high loads for many elements (K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, V, Cr, etc.) This result, associated with the wind conditions of this region - wind mainly blowing from the west - shows that this location is placed under the plume of the Paris conurbation activities.

Surprisingly, at the Paris location, high loads are found for Si, S, Li, Ag, Sn, Cr and K in factor 3. Atmospheric Si is commonly considered as a crustal element but its current association with S and Cr suggests that emissions from incinerators and coal combustion may contribute to atmospheric Si in this region. At the Créteil site, these sources are represented by the factor 2 which has high loads in Si, S, Li, Sb, Ti, Ca and Na. At the Coulommiers site, the crustal influence of soil dust resuspension can be observed on the factor 2 which has significantly high loads for Si, Al and Fe. Thus atmospheric depositions of this area are under the influence of earth's dust resuspension as well as anthropogenic activities.

Table 2. Factor analysis on atmospheric bulk deposition fluxes data-set

	PARIS						CRETEIL						COULOMMIERS					
	Fac 1	Fac 2	Fac 3	Fac 4	Fac 5	Fac 6	Fac 1	Fac 2	Fac 3	Fac 4	Fac 5	Fac 6	Fac 1	Fac 2	Fac 3	Fac 4	Fac 5	Fac 6
Na	-	0,145	-	-	0,606	-	-	0,490	0,101	0,192	-	-	-	0,199	-	0,508	-	-
K	0,456	0,120	0,338	-	-	-	0,491	-	0,340	-	-	-	0,896	-	-	-	-	-
Rb	0,466	0,304	-	-	-	-	-	0,117	0,244	0,421	-	-	0,806	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	0,142	0,712	0,395	0,332	-	0,189	-	-	0,911	-	-	-	-	-
Ca	0,505	-	-	0,338	-	-	0,774	-	0,116	-	-	-	0,917	-	-	-	-	-
Sr	0,433	0,291	-	-	-	0,137	0,734	-	-	-	-	-	0,951	-	-	-	-	-
Ba	0,550	0,126	-	0,154	-	-	0,741	0,150	-	-	-	-	0,672	0,108	0,118	-	-	-
Ti	0,893	-	-	-	-	-	-	0,678	-	-	-	-	-	0,924	-	-	-	-
V	0,396	0,194	-	-	-	-	0,233	-	-	-	0,304	0,106	0,786	-	-	-	-	-
Cr	0,554	-	0,269	-	-	-	0,365	-	0,334	-	0,154	-	-	0,301	0,317	-	0,103	-
Mn	0,739	-	-	-	-	-	0,900	-	-	-	-	-	0,973	-	-	-	-	-
Fe	0,729	-	-	-	-	-	0,872	-	-	-	-	-	0,279	0,674	-	-	-	-
Al	0,770	-	-	-	-	-	0,276	0,472	-	0,102	-	-	-	0,869	-	-	-	-
Co	0,370	0,344	-	-	0,147	-	0,666	-	-	0,148	-	-	0,126	0,233	-	-	0,170	-
Ni	0,458	0,136	-	0,201	-	-	0,148	-	0,338	-	-	0,296	0,121	-	0,494	0,141	-	-
Cu	0,199	-	-	0,579	0,108	-	0,388	-	0,448	-	-	-	0,588	-	-	-	-	-
Zn	0,226	-	-	0,498	-	-	0,634	-	-	-	-	-	0,752	-	0,183	-	-	-
Sn	0,127	-	0,333	-	0,109	-	0,183	0,225	-	-	0,347	-	0,283	-	0,572	-	-	-
Sb	-	0,788	-	-	-	-	-	0,456	-	-	-	-	-	0,154	-	0,465	0,102	-
Zr	0,229	0,347	0,301	-	-	-	0,209	-	-	0,352	-	0,222	0,516	0,105	0,297	-	-	-
Pb	0,683	-	-	-	-	-	0,321	-	0,337	-	0,109	-	-	0,105	0,121	-	0,275	0,118
Cd	0,441	0,157	-	0,177	-	-	0,593	-	-	0,112	0,167	-	0,298	-	-	0,135	0,134	0,142
Ag	0,171	0,176	0,401	-	0,104	-	-	0,155	0,166	0,286	-	-	-	-	-	-	0,357	0,296
P	0,487	0,205	-	0,104	0,100	-	0,269	-	0,433	-	0,144	-	0,923	-	-	-	-	-
Li	0,224	0,350	0,396	-	-	-	-	0,561	-	0,241	-	-	0,739	-	-	-	0,101	-
S	0,240	0,127	0,499	-	-	-	-	0,858	-	-	-	-	0,856	-	-	-	-	-
Si	-	0,330	0,545	-	-	-	0,344	0,517	-	-	-	-	0,105	0,751	-	-	-	-
Eigenvalues	10,5	4,4	3,5	2,5	1,9	1,4	9,7	5,4	3,2	2,6	2,0	1,1	9,7	5,4	3,2	2,6	2,0	1,1
% Variance	39	16	13	9	7	5	36	20	12	10	7	4	36	20	12	10	7	4

IV CONCLUSION

Atmospheric bulk depositions were sampled at 3 sites in the Paris area during 11 months. Collected samples were analysed for 27 aliphatic hydrocarbons, 16 aromatic hydrocarbons and 15 heavy metals using a combination of GC-SM and ICP-AES methods. Quantitative data on atmospheric pollutants show the difference in atmospheric depositions between the urban and the semi-urban sites in the "Ile-de-France" region, France. Presumably, high density of urban and industrial sources in the Paris conurbation is responsible for the high atmospheric deposition fluxes of all measured pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs and heavy metals) even elements usually considered as crustal (Al and Fe). The seasonal variability shows the increase of hydrocarbons, i.e. both aliphatic and aromatic, during fall and winter while the Al and Fe present higher deposition fluxes during spring and summer. This latter is most probably induced by the increase of atmospheric dust loads, whereas the winter hydrocarbon increase is attributed to residential heating. Trace heavy metals present no significant seasonal trend, since their sources are relatively constant through the year. The qualitative study performed on atmospheric deposition data enlightens the main sources of these pollutants. Aliphatic fingerprints suggest a marked contribution of biogenic inputs to aliphatic contamination in the whole Paris region and slight petroleum inputs in urban areas. Whatever the site or season considered, aromatic fingerprints are characterised by a great dominance of P, Fluo and Pyr. This predominance, associated with the presence of Chry and BaA, suggests the impact of pyrolytic contamination in the whole "Ile-de-France" region. Major and trace heavy metal source investigation underlines the presence of an anthropogenic Al and Fe sources in urban areas and the atmospheric pollutant mix throughout the whole Paris area.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are grateful to E. Bon and M. Lachaud for their scientific support. This work was financially supported by the PIREN-Seine research program (CNRS GDR 1067). The cooperation of P. Ansart (Cemagref) and the headmistress of the Ste Geneviève school (Paris) is fully acknowledged.

V REFERENCES

- Aboukassim T., Simoneit B., 1995. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt: sources and applications. *Environmental Science and Technology*. 29, 2473-2483.
- Alloway B.J., 1990. *Heavy Metals in Soils: Their Origins, Chemical Behaviour and Bioavailability*. Wiley, John and Sons, London, 339 p.
- Azimi S., Ludwig A., Thévenot D.R., Colin J.L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *The Science of the Total Environment*. 308, 247-256.
- Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W.W., Lester J.N., Perry R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behaviour. *Water, Air and Soil Pollution*. 60, 279-300.
- Bilos C., Colombo J.C., Skorupka C.N., Rodriguez Presa M.J., 2001. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*. 111, 149-158.
- Bomboi M.T., Hernandez A., 1991. Hydrocarbons in urban runoff : their contribution to the wastewaters. *Water Research*. 25, 557-565.
- Bouloubassi I., Saliot A., 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*. 16, 145-161.
- Colin J.L., Jaffrezo J.L., Gros J.M., 1990. Solubility of major species in precipitation: factors of variation. *Atmospheric Environment*. 25, 537-544.
- Colombo J.C., Landoni P., Bilos C., 1999. Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina. *Environmental Pollution*. 104, 305-314.
- Colombo J.C., Pelletier E., Brochu C., Khalil M., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alcane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*. 23, 888-894.
- Cortes D.R., Basu I., Sweet C.W., Hites R.A., 2000. Temporal trends in and influence of wind on PAH concentrations measured near the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*. 34, 356-360.
- Desboeufs K., Losno R., Colin J.L., 2001. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. *Atmospheric Environment*. 35, 3529-3537.
- Garnaud S., Mouchel J.M., Chebbo G., Thévenot D.R., 2001. Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. *Techniques Sciences et Méthodes*. 5, 30-40.

- Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M., Stephanou E.G., 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*. 25, 79-96.
- Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J., Zemba S., 1997. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-I. Metals. *Atmospheric Environment*. 31, 1349-1359.
- Gough M.A., Rhead M.M., Rowland S.J., 1992. Biodegradation studies of unresolved complex mixture of hydrocarbons: model UCM hydrocarbons and aliphatic UCM. *Organic Geochemistry*. 18, 17-22.
- Gough M.A., Rowland S.J., 1990. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*. 344, 648-650.
- Guieu C., Chester R., Nimmo M., Martin J.M., Guerzoni S., Nicolas E., Mateu J., Keyse S., 1997. Atmospheric inputs of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Research*. 44, 655-674.
- Halsall C.J., Coleman P.J., Jones K.C., 1997. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. *Chemosphere*. 35, 1919-1931.
- Injuk J., Van Grieken R., De Leeuw G., 1998. Deposition of atmospheric trace elements into the North Sea : coastal, ship, platform measurements and model predictions. *Atmospheric Environment*. 32, 3011-3025.
- Kaya G., Tuncel G., 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*. 31, 3985-3998.
- Khalili N.R., 1995. PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*. 29, 533-542.
- Kim G., Scudlark J.R., Church T.M., 2000. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment*. 34, 3437-3444.
- Lang Q., Zhang Q., Jaffé R., 2002. Organic aerosols in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition. *Chemosphere*. 47, 427-441.
- Lawlor A.J., Tipping E., 2003. Metals in bulk deposition and surface water at two upland locations in northern England. *Environmental Pollution*. 121, 153-167.
- Maneux E., Grousset F.E., Buat-Ménard P., Lavaux G., Rimmelin P., Lapaquellerie Y., 1999. Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb: the Arcachon lagoon (France). *Water, Air, and Soil Pollution*. 114, 95-120.
- Manoli E., Vousta D., Samara C., 2002. Chemical characterisation and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*. 36, 949-961.
- Moreda J.M., Arranz A., Fdez De Betono S., Cid A., Arranz J.F., 1998. Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. *The Science of the Total Environment*. 220, 33-43.

- Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmospheric Environment*. 36, 2891-2900.
- Pacyna J.M., Graedel T.E., 1995. Atmospheric emissions inventories: status and prospects. *Annual Review of Energy and the Environment*. 20, 265-300.
- Park J.S., Wade T.L., Sweet S., 2001. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*. 35, 3241-3249.
- Rocher V., Azimi S., Moilleron R. et Chebbo G., 2003. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. *The Science of the Total Environment*. In press.
- Sandroni V., Migon C., 2002. Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs. *Chemosphere*. 47, 753-764.
- Schauer J.J., Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*. 30, 3837-3855.
- Scudlark J.R., Conko K.M., Church T.M., 1994. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD study year 1 results. *Atmospheric Environment*. 28, 1487-1498.
- Simoneit B.R.T., 1985. Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 22, 203-233.
- Simoneit B.R.T., Sheng G., Chen X., Fu J., Zhang J., Xu Y., 1991. Molecular markers study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment*. 25, 2111-2129.
- Soclo H.H., Garrigues P., Ewald M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*. 40, 387-396.
- Sweet C.W., Weiss A., Vermette S.J., 1998. Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the great lakes. *Water, Air and Soil Pollution*. 103, 423-439.
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Review of Geophysics*. 33, 241-265.
- Wang Z., Fingas M., Landriault M., Sigouin L., Feng Y., Mullin J., 1997. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds. *Journal of Chromatography*. 775, 251-265.
- Wang Z., Fingas M., Page D.S., 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography*. 843, 369-411.
- Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 59, 1217-1232.

Yang H.H., Lee W.J., Chen S.J., Lai S.O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials*. 60, 159-174.

Yunker M.B., Snowdon L.R., Macdonald R.W., Smith J.N., Fowler M.G., Skibo D.N., Mclaughlin F.A., Danyushevskaya A.I., Petrova V.I., Ivanov G.I., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents seas. *Environmental Science and Technology*. 30, 1310-1320.

Zheng M., Wan T., 1997. Characterisation of the non volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong: identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment*. 31, 227-237.

III. ETUDE DU RUISSELLEMENT DE TOITURES

Ce paragraphe est consacré à l'étude de la pollution en hydrocarbures et métaux introduite dans le réseau d'assainissement via les ruissellements de toitures. Ce travail a été mené sur le bassin versant expérimental du Marais (Paris, 4^{ème} arrondissement) au début de l'année 2003. Les gouttières de 3 toitures différentes (couvertures en ardoise, en zinc et en zinc+ardoise) ont été équipées de systèmes de piquage des eaux ruisselées (Figure 3). Grâce à ces dispositifs, les ruissellements de toitures ont été prélevés en continu sur des périodes plus ou moins longues (5 à 42 jours) en fonction des conditions climatiques (hauteurs d'eau précipitées).

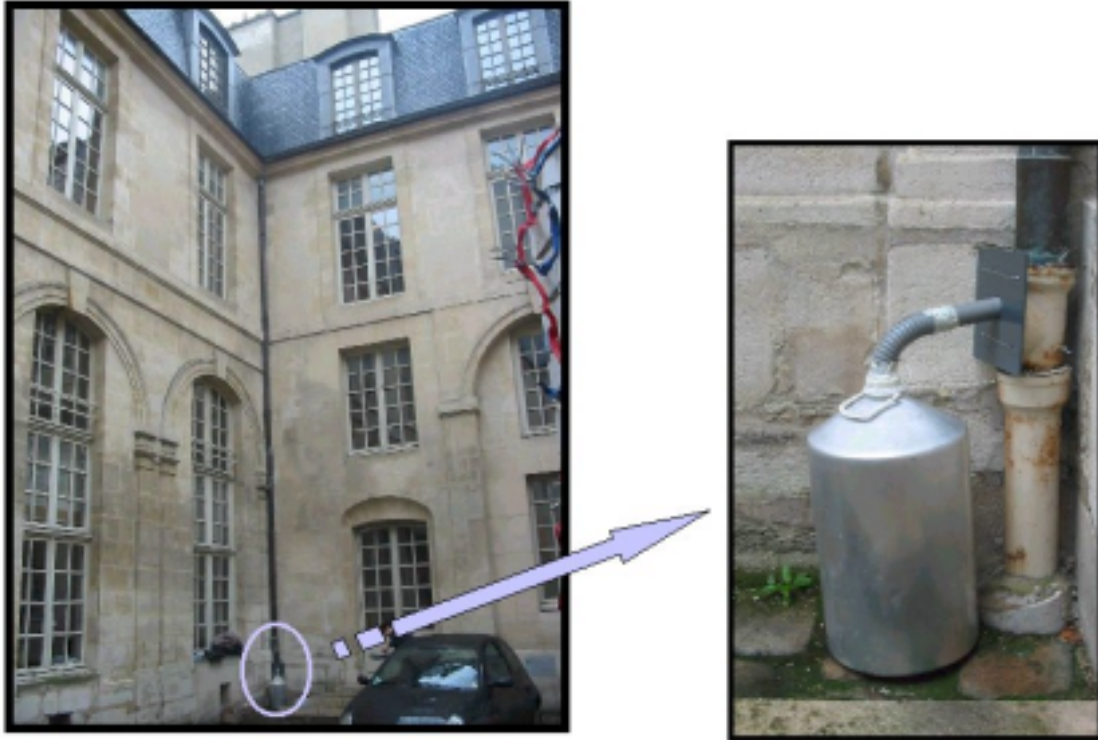


Figure 3 : système de piquage des eaux de ruissellement de toitures

Les principaux résultats de ces expérimentations sont présentés dans la publication suivante :

Hydrocarbons and metals in atmospheric depositions: comparison with roof runoff. V. Rocher, S. Azimi, J. Gaspéri, L. Beuvin, M. Muller, R. Moilleron, G. Chebbo, soumis à *Water, Air and Soil Pollution*.

Cet article est scindé en 3 parties. L'objectif de la première partie est de caractériser, quantitativement et qualitativement, l'apport atmosphérique en hydrocarbures et métaux à Paris. Dans cette optique, les résultats obtenus sur le site parisien du réseau de collecte sont présentés. La seconde partie est consacrée à l'évaluation des flux de micropolluants pénétrant dans le réseau d'assainissement via les ruissellements de toitures. Et la troisième partie consiste en une comparaison de la pollution en micropolluants associée aux retombées atmosphériques et aux ruissellements de toitures. Cette comparaison qualitative et quantitative vise à cerner le rôle de la toiture dans le transfert des micropolluants de l'atmosphère au réseau d'assainissement.

HYDROCARBONS AND METALS IN ATMOSPHERIC DEPOSITIONS: COMPARISON WITH ROOF RUNOFF

(WATER, AIR AND SOIL POLLUTION, SUBMITTED)

V Rocher*, S Azimi*, J Gaspéri*, L Beuvin*, M Muller*, R Moilleron*, G Chebbo*****

*Cereve, Université Paris XII, Faculté de Sciences et Technologie, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

**Cereve, ENPC, Cité Descartes, 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

***Faculté de Génie, Université Libanaise, Route de l'Aéroport, Beirut, Lebanon.

Abstract

Hydrocarbons (aliphatic and aromatic) and metals (heavy metals and major elements) were measured in both atmospheric depositions and roof runoff in central Paris (France). Atmospheric depositions (wet and dry) were collected from December 2001 to October 2002 and roof runoff was sampled on 3 buildings with different covering materials, i.e. slate tiles and zinc sheets. This paper gives an overview of the results on the flux and distribution points of view for both atmospheric depositions and roof runoff. Results show that atmospheric fluxes of hydrocarbons and major elements increase during cold seasons, due to residential heating occurrence, while heavy metals, which major sources have constant emission fluxes, exhibit steady atmospheric loads throughout the year. Moreover, hydrocarbon fingerprints reveal mainly biogenic and pyrolytic origins for aliphatic and aromatic hydrocarbons, respectively. The results about roof runoff contamination suggest that the scavenging processes for hydrocarbons and metals are dependent on rainfall amount rather than the rain event characteristics (number, intensity, duration), and dry depositions weakly contribute to the pollutant loads in roof runoff. Results also highlight that both metallic and slate roofs do not act as a source of hydrocarbons and major elements - exclusively originating from atmospheric depositions - while they act as a source of some heavy metals. Zinc covered roofs largely release Zn and Ti, while slate roofs mainly release Pb, Ti and Cu. Whatever the material used for roof covering, roof runoff presents high Ni and V loads due to flue boiler proximity.

Keywords

Atmospheric depositions; metal; *n*-alkane; origin; PAH; roof runoff

I INTRODUCTION

Growing urbanisation along with the increase of anthropic activities in the last decades has made urban runoff, i.e. roof and street runoff, a major problem both from the point of view of the flow quantities and from their quality. The importance of urban storm water runoff pollution loads and their acute impact on receiving waters (river, lake or sea) have been largely demonstrated (Chebbo, 1992; Gromaire-Mertz *et al.*, 1999). Today, reduction of urban storm water pollution has become a major concern for many municipalities both in order to

recover the quality of the receiving water bodies and in order to meet the new European regulations. However, the elaboration of urban storm water management strategies requires an improved knowledge on the characteristics, the origins and the transport of pollution during a storm event.

This work concerns roof runoff which can play an important role in the contaminant pathway from a source (the atmosphere) to a receptor (an urban stream or lake), as they are efficient collectors of atmospheric depositions and efficient deliverers of those contaminants to urban runoff during storms (Förster, 1999). Roofs themselves also can be a source of contamination through the leaching and disintegration of roofing materials. Most studies of contamination in roof runoff have focused on the occurrence of some trace metals (Zn, Cu, Cd) in runoff samples with the objective of determining roof runoff toxicity, but only a few studies consider simultaneously the occurrence of metallic elements and hydrocarbon pollutants. The present work focuses on the metallic (major elements and heavy metals) and hydrocarbon (alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs]) pollutants in atmospheric depositions and in slate and metallic roof runoff. The study is designed to address three questions: (1) What are the fluxes and profiles of hydrocarbon and metallic pollutants in atmospheric depositions throughout the year in Paris? (2) What are the pollutant fluxes entering the combined sewer by way of roof runoff and to what the pollutant scavenging processes dependent on? (3) What are the relative yields of hydrocarbons and metallic elements in roof runoff from atmospheric depositions and from roofing materials?

II EXPERIMENTAL PROCEDURES

II.1 Sites and sampling procedures

This research was performed on the “Le Marais” district situated in the historical centre of Paris (France). It is a densely populated residential area (295 inhabitants per hectare) with small business and almost no industrial activities. According to Gromaire (1998), the catchment area can be divided into roof surfaces (54.4 %), streets (22.4 %), courtyards (mainly impervious) and public squares and gardens (23.2 %). On this catchment, atmospheric depositions were collected on a school flat roof at 18 m height and roof runoff was sampled on 3 buildings with different types of roof covering material, i.e. slate tiles, zinc sheets and a combination of zinc sheets and slate tiles. These roofs were selected because zinc and slate roofs are mostly represented on the “Le Marais” catchment (77 % of the total roof surface) and, especially, because they are typical of the architecture of some big cities in Europe (Gromaire, 1998).

Bulk atmospheric depositions (wet and dry) were sampled from December 2001 to October 2002. For hydrocarbons, collection was performed using a pyramid-shaped funnel (55x55x70 cm) made of stainless steel. This open device collected both dry depositions and precipitation continuously for a 6-week period. Depositions were collected in a 25-l aluminium bottle. The whole equipment reached 150 cm height. At the end of each sampling period, the funnel was rinsed with 500 ml purified water (Milli-Ro 5 Plus, Millipore) to release any sorbed particles on the funnel walls. The bulk deposition collector for metals consisted of a Teflon[®] funnel of 113 cm² collection area connected to a polyethylene bottle (5 l). This collector was placed inside a PVC pipe at 190 cm height to avoid the collection of re-suspended particles. The sampling period of the total atmospheric depositions was 28 days. The collection bottle was filled before each sampling period with 50 ml of 10 % acidified (HNO₃ 65 % Suprapur, Merck) ultra pure water (18,2 MΩ Milli-Q water, Millipore). This water layer allowed the dissolution of particles during the sampling period. At the end of the

collection period, funnel was rinsed with 100 ml of 1 % nitric acid Milli-Q water in order to collect metal contaminated particles deposited or adsorbed on funnel walls, and both the funnel and the bottle were replaced by clean ones.

Roof runoff was sampled, from February to May 2003, by diverting a percentage of the flow from the bottom of the roof gutter into a 25-l container. Roof runoff sample was taken as soon as the volume caught in the container enabled the pollutant analysis (volume superior to 10 l corresponding to a mass of suspended solids superior to 200 mg). Since the filling times depended on the atmospheric conditions (number and intensity of rain events), the sampling periods varied from 5 to 42 days. The characteristics of the sampling periods for each site are summarized in Table 1.

Table 1 : characteristics of the sampling periods for the 3 experimental roofs

Site	1			2			3	
Roof covering materials	Slate roof (lead fittings)			Combination of zinc sheets and slate tiles			Zinc sheets	
Roof surfaces (m ²)	70			95			45	
Sampling periods (d)	8	21	42	8	21	42	5	6
Total rain depths (mm)	15	17	5	15	17	5	15	16
Mean daily rain intensities (mm.d ⁻¹)	1.85	0.81	0.12	1.85	0.81	0.12	2.6	3

II.2 Analysis procedures

II.2.1 Hydrocarbon analysis

All samples were filtered by using a succession of pre-combusted and pre-extracted filters, from 2.7 µm (GF/F, Whatman) to 0.45 µm (Millipore), in an all-glass filtration unit in order to separate dissolved and particulate phases. Particulate matter was dried to a constant weight at 40°C. Before the extraction stage of the procedure, internal perdeuterated standards were added in both phases, i.e. dodecane D₂₆, tetracosane D₅₀, triacontane D₆₂, naphthalene D₈, phenanthrene D₁₀, pyrene D₁₀ and benzo[*a*]pyrene D₁₂.

The filtered samples were extracted by simple liquid-liquid extraction in a separation funnel using 4 successive 30 ml additions of methylene chloride (Merck). Before the last extraction, sample pH was adjusted to 2 using concentrated sulfuric acid (Merck). Each of the four portions was shaken with the filtered sample for 10 min. The extracts were then combined, dried using calcium chloride (Prolabo) and concentrated to *ca* 5 ml using a rotary evaporator at room temperature under vacuum. This fraction was further evaporated to dryness under nitrogen flux (N5.0, Linde Gaz). Then, 500 µl of hexane (Merck) were added. This aliquot was fractionated into two fractions on a chromatographic column of 2 g of silica gel (Aldrich, 5.5 mm ID x 30 cm in length) with (1) 4 ml hexane and (2) 6 ml methylene chloride-hexane (80/20, v/v). Aliphatic hydrocarbons were eluted with hexane (F1) and aromatic hydrocarbons with the methylene chloride-hexane mixture (F2). Silica gel (Aldrich, 70-230 mesh, 60 Å) was preactivated at 450°C for 2 h and stored at 100°C prior to use. F1 and F2 were evaporated to *ca* 50-100 µl under nitrogen flux before quantification.

The dried particulate matter was Soxwave[®] (Prolabo) extracted for 10 min with a methylene chloride-methanol mixture (35 ml / 5 ml). The extract was concentrated to dryness under nitrogen flux and 500 µl of hexane were added. Then, this aliquot was eluted on a chromatographic column as previously described.

Aliphatic and aromatic hydrocarbons were determined by GC-MS (GCD 1800 A, Hewlett Packard) using a PONA fused silica capillary column, 50 m x 0.20 mm ID x 0.1 µm film thickness (Hewlett Packard). The carrier gas was helium at 1.0 ml.min⁻¹. The injector temperature was set to 300°C and 1 µl was injected. The column temperature was programmed from 70 to 300°C, at 5°C.min⁻¹, and held for 24 min. System control and data acquisition were achieved with a HP ChemStation software. The GCD apparatus was operating in the scan mode. Identification was completed by using a NIST database (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database, Hewlett Packard). The whole analytical procedure was validated using certified samples such as marine sediment SRM1941a (NIST), whose values for aromatic hydrocarbons were certified whereas the aliphatic concentrations were given as non-certified, i.e. indicative (Gonzalez *et al.*, 1999).

II.2.2 Metal analysis

For atmospheric depositions, bottle was weighted to determinate sample volume. Concentrated nitric acid was added to have a final pH of 1. Indeed, experiments have shown that digestion of total depositions, with concentrated perchloric and nitric acids, yields similar metal concentrations than pH 1 acidification with nitric acid (Garnaud, 1999). Then, sample was kept in a dark room at 5°C during one week to dissolve most of the particles. After this period, sample was filtered under a class 100 laminar hood with 0.45 µm porosity filters (cellulose nitrate, Sartorius). The 60 ml sub-sample obtained was kept at 5°C before quantification.

For roof runoff, sample was filtered under a class 100 laminar hood as previously described. 50 ml of the filtrate were acidified at pH 1 with concentrated nitric acid and stored at 5°C before analysis. Particulate fraction was digested in a Teflon cup with concentrated nitric acid (18 ml) and concentrated perchloric acid (2 ml). The liquid was evaporated to dryness in a sand bath at 100°C. The final residue was dissolved using 30 ml of 1N nitric acid. After a 15-min centrifugation at 3500 rpm, the supernatant was stored at 5°C before analysis.

Metals were analysed by ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3000) with an ultrasonic nebuliser and an axial slit. These two devices combined together enhance the sensitivity and the detection limits for trace metal analysis. A quality control has been performed using the following test samples which were treated like the field samples: (1) acidified water blanks to check the contamination during sample treatment in laboratory; (2) acidified water blanks to check the contamination during field collection; (3) two certified samples in trace metals presenting similar concentrations and matrices than atmospheric depositions: (a) NIST 1643d: "Trace elements in water", U.S. Department of commerce; (b) SPS - SW1 batch 105: "Surface water", Spectra pure standards. Results of the validation procedure are presented in details by Azimi *et al.* (2003).

III RESULTS AND DISCUSSION

III.1 Atmospheric depositions

III.1.1 Pollutant fluxes

For hydrocarbons, aliphatic and aromatic compounds are distinguished. Total aliphatic hydrocarbons (TAHs) are the sum of more than 20 *n*-alkanes, i.e. from *n*-C8 to *n*-C33, and two isoprenoids pristane and phytane. Total PAHs are the sum of the 16 PAHs selected from the priority list of the US-EPA. For metallic pollutants, heavy metals (HMs) and major elements (MEs) are distinguished. HM group is composed of the 13 following elements: Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, V, Ti and Zn, while ME group is composed of Ca, K, Mg, Na, P and S. For each kind of pollutants, fluxes are expressed as daily fluxes. Table 2 presents seasonal variations of TAH, total PAH, total HM and total ME fluxes. In the next sections, cold period refers to fall and winter quarters and warm period refers to spring and summer quarters.

Table 2 : seasonal atmospheric deposition fluxes of TAHs, total PAHs, total HMs and total MEs measured at Paris

	Winter	Spring	Summer	Fall
TAHs (mg. ha ⁻¹ .d ⁻¹)	1790	390	140	590
Total PAHs (mg.ha ⁻¹ .d ⁻¹)	5.9	2.5	3.9	5.1
Total heavy metals (mg. ha ⁻¹ .d ⁻¹)	2300	2800	2800	2800
Total major elements (g. ha ⁻¹ .d ⁻¹)	116	100	78	109

Hydrocarbons fluxes. TAH fluxes during cold period, ranged from 590 to 1790 mg.ha⁻¹.d⁻¹, are nearly 4 times greater than warm period fluxes which range from 140 to 390 mg.ha⁻¹.d⁻¹. Our results are comparable to those obtained in the metropolitan area of Miami (USA), where winter flux was nearly twice as high as summer one (Lang *et al.*, 2002). Similar trends are observed for PAHs. During cold and warm periods, total PAH fluxes range from 5.1 to 5.9 and from 2.5 to 3.9 mg.ha⁻¹.d⁻¹, respectively. Our study confirms previous results reported for urban sites (Halsall *et al.*, 1997; Ollivon *et al.*, 2002). Since the warm flux is mainly due to vehicular traffic and industrial activities, and that their fluxes are nearly steady throughout the whole year, the increase of PAH load in winter - evaluated at 41 % - is attributed to residential heating occurring in Paris city. This result is in accordance with data reported by Ollivon *et al.* (2002) and Baek *et al.* (1991) about the contribution of residential heating to atmospheric emissions of total PAHs estimated at: 41 % in France, 36 % in the USA, 26 % in Sweden and 21 % in Norway.

Metal fluxes. HMs show steady atmospheric loads throughout the year without any significant variations. Deposition fluxes of total HMs range from 2300 to 2800 mg.ha⁻¹.d⁻¹. This result is induced by the fact that the major atmospheric sources of HMs, which are non ferrous metal refining, waste incineration, coal and fuel burning and road traffic (Pacyna and Graedel, 1995), show quite constant emission fluxes throughout the year. Atmospheric deposition fluxes of MEs range between 78 and 116 g.ha⁻¹.d⁻¹ (Table 2). More surprisingly, cold period fluxes are 25 % higher than those for warm period, whereas it is generally

reported that, during spring and summer, the higher atmospheric dust load induces an increase of crustal inputs of MEs and, consequently, an increase of ME fluxes (Güllü *et al.*, 2000; Kaya and Tuncel, 1997). Therefore, seasonal behaviour, observed in our urban site, seems to indicate that ME fluxes are dominated by anthropogenic rather than crustal components. Moreover, assuming vehicular traffic and industrial activities are quite constant over the year, the ME flux increase of 21 % can be attributable to the residential heating only occurring during cold period.

III.1.2 Hydrocarbon fingerprints

Considering that aliphatic and aromatic hydrocarbon distributions differ according to the production sources, investigation of the temporal variability of hydrocarbon fingerprints in bulk depositions allows to elucidate the hydrocarbon origins. The aliphatic hydrocarbon indexes mainly allow to discriminate biogenic from petrogenic sources while PAH indexes are sensitive indicators of petrogenic and pyrogenic origins. The temporal variability of hydrocarbon fingerprints is discussed by only taking into account the particulate phases of bulk depositions in order to increase the graphic readability. This evicition does not induce any information loss because both particulate and dissolved phases show quite similar hydrocarbon fingerprints.

Aliphatic hydrocarbons. Figure 1 illustrates the distributions of *n*-alkanes and isoprenoids in particulate atmospheric depositions collected at Paris during the winter, spring, summer and fall periods.

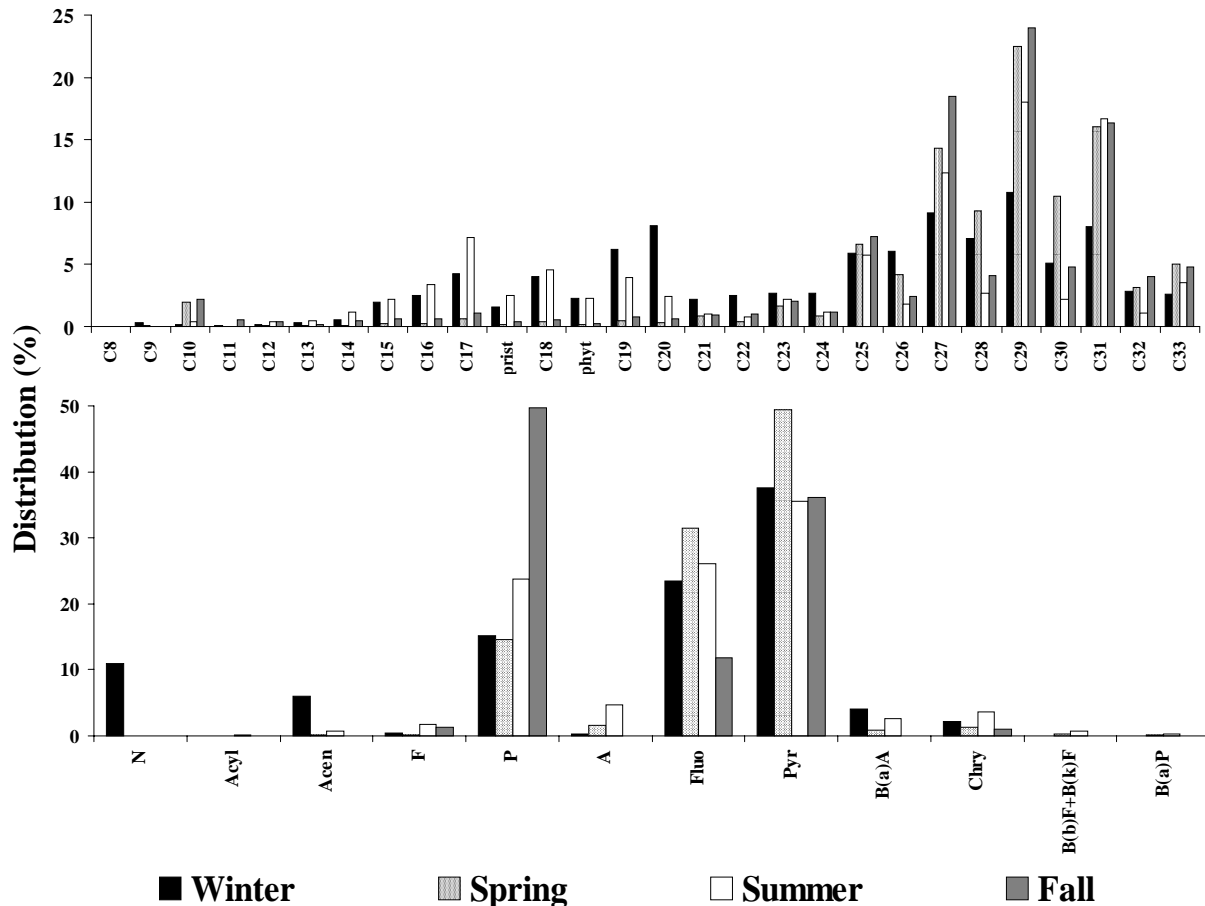


Figure 1 : N-alkane and PAH distributions in particulate atmospheric depositions collected at Paris during each season

The distribution pattern is bimodal characterised by a very predominant hump peaked at around n -C27 / n -C29 / n -C31 - n -C29 being often the major hydrocarbon (Table 3) - and a minor hump centred on n -C17 / n -C18 / n -C20.

Table 3 : values of n -alkane and PAH indexes obtained for atmospheric depositions collected at Paris during each season

	Winter	Spring	Summer	Fall	
Alkanes	MAH	C29	C29	C29	
	LMW/HMW	0.48	0.05	0.45	0.09
	UCM/R	10	2	3	7
	CPI	1.30	2.19	3.31	3.46
	Odd/R	0.54	0.68	0.73	0.77
	n -alkanes/C16	38	443	28	166
	n -C17/ n -C29	0.40	0.03	0.40	0.05
PAHs	MPAH	Pyr	Pyr	P	
	LMW/HMW	0.48	0.20	0.45	1.04
	Alk./Par.	0.35	0.05	0.11	0.04

For alkanes: MAH=major aliphatic hydrocarbon; LMW/HMW=light molecular weight (≤ 20 carbons)/high molecular weight (>20 carbons); UCM=unresolved complex mixture. **For PAHs:** MPAH= major PAH; LMW/HMW=light molecular weight (2-3 rings)/high molecular weight (4-6 rings); Alk./Par.=alkylated derivatives/parent compounds

Predominance of heavy n -alkanes (carbon number > 20) is also underlined by the light molecular weight (LMW) / high molecular weight (HMW) ratios which all range from 0.05 to 0.48 (Table 3). Both the abundance of heavy n -alkanes and the predominance of the n -C29, illustrated by n -C17/ n -C29 ratios ranged from 0.03 to 0.4 (Table 3), indicate an important biogenic contamination, i.e. from terrestrial plants, in this urban area (Colombo *et al.*, 1989; Moreda *et al.*, 1998). Biogenic origins for aliphatic hydrocarbons can also be discovered using the odd / even n -alkane predominance. This odd / even predominance can be quantitatively formulated by different specific indexes such as the n -C16 ratio (sum of n -alkanes / n -C16) or the carbon preference index (CPI) defined as the weighted ratio of odd to even carbon-numbered n -alkanes in the range n -C8 to n -C33. The n -C16 ratio is usually large (around 50) in biogenic samples due to the dominance of odd n -alkanes and is lower (around 15) in petrogenic samples (Colombo *et al.*, 1989). Values of CPI near unity are typical of petrogenic origin, while greater values (i.e. > 3 -5) indicate a biogenic origin (Bomboi and Hernandez, 1991; Bouloubassi and Saliot, 1993; Wang *et al.*, 1997). Table 3 shows that all bulk deposition samples are characterised by great n -alkanes / n -C16 values, i.e. in the 28-443 range, and CPI values above unity. So, odd / even predominance confirms the marked contribution of biogenic inputs to aliphatic hydrocarbon contamination in atmospheric depositions. This latter result is consistent with literature since many authors have identified the biogenic material - particularly cuticular waxes from vascular plants - as major component of aerosols collected in urban and rural areas (Gogou *et al.*, 1996; Simoneit *et al.*, 1991). Colombo *et al.* (1999) even estimated that, in urban area, plant material contributed to 34-96 % of the airborne particulate aliphatic hydrocarbons. Nevertheless, aliphatic distributions in bulk depositions also reveal an anthropogenic aliphatic hydrocarbon contamination. Indeed, atmospheric depositions, sampled in winter and summer periods, exhibit a relatively elevated proportion of n -alkanes from n -C15 to n -C23. These compounds, considered by many authors as indicators of petroliferous contamination (Colombo *et al.*, 1989; Simoneit, 1985), derive from unburned lubricating oils. Therefore, road traffic exhausts are also a significant contributor to aliphatic hydrocarbon contamination in atmospheric depositions. In addition to

resolved *n*-alkanes, gas chromatographic traces of aliphatic hydrocarbons are also characterised by an Unresolved Complex Mixture (UCM), i.e. the hump under the baseline on a chromatographic trace. The UCM is a common feature of the gas chromatograms of crude oils and certain refined products such as lubricating oils (Colombo *et al.*, 1989; Gough *et al.*, 1992; Gough and Rowland, 1990). Therefore, the relative importance of UCM, expressed as the ratio of unresolved to resolved compounds (UCM / R), is commonly used as a diagnostic criteria for pollutant origins. In this study, according to seasons, UCM / R ratio values, ranged from 2 to 10 (Table 3), confirm that petroleum inputs contribute to the aliphatic hydrocarbon contamination of bulk depositions.

Aromatic hydrocarbons. The 16 individual parent PAHs of the US-EPA and their alkylated derivatives are determined in atmospheric depositions. Distributions of parent PAHs in particulate atmospheric depositions collected at Paris during each season are illustrated by Figure 1 and values of origin indexes are summarised in Table 3. Firstly, except for fall, aromatic distribution patterns are characterised by a dominance of HMW compounds (4-6 rings). The predominance of HMW PAHs indicates a pyrolytic origin since many authors have reported that petrogenic contamination is characterised by the abundance of LMW PAHs, while higher molecular weight PAHs dominate in pyrolytic contamination distributions (Soclo *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 1998; Zeng and Vista, 1997). Secondly, phenanthrene (P), fluoranthene (Fluo) and pyrene (Pyr) are always identified as the most abundant compounds (Figure 1). According to the season, their sum accounts for 76 to 98 % of total PAHs. This distribution behaviour is typical of the industrialised cities since P, Fluo and Pyr are the most frequently detected PAHs by Halsall *et al.* (1997) at Manchester (UK), by Polkowska *et al.* (2000) at Gdansk area (Poland) and by Golomb *et al.* (2001) at Nahant (USA). Great predominance of these 3 compounds confirms the pyrolytic origin for aromatic pollutants in atmospheric depositions since they are commonly considered as typical pyrogenic products derived from high temperature condensation of lower molecular weight aromatic compounds (Khalili, 1995; Soclo *et al.*, 2000). Impact of pyrolytic contamination is also suggested by the presence of chrysene (Chry) and benzo[*a*]anthracene (BaA) which are considered as markers of combustion processes (Figure 1) (Moreda *et al.*, 1998; Soclo *et al.*, 2000). Therefore, throughout the year, combustion processes appear as the main formation mechanism for aromatic pollution in the atmosphere. Predominance of pyrolytic origin may be linked to the high density of combustion sources in the Paris conurbation. Indeed, Paris conurbation has a heavy road traffic and, consequently, diesel and gasoline-powered vehicles emit great quantities of PAHs to the environment. Besides these mobile sources, aromatic compounds are introduced to the environment through contamination by various kinds of fixed sources such as residential heating, industrial plants and industrial waste incinerators. Although the aromatic pollution reflects a major pyrolytic contamination, presence of alkylated derivatives, underlined by the alkylated derivative / parent compound ratios ranged from 0.04 to 0.35 (Table 3), suggests the contribution of petrogenic inputs to the atmospheric pollution. Indeed, PAHs from petrogenic inputs are generally abundant in alkylated homologues relative to their parent compounds, while combustion of fossil fuels yields PAHs generally devoid of alkylated homologues (Yunker *et al.*, 1996; Zheng and Wan, 1997). It can be assumed that petrogenic contamination in atmospheric depositions may be linked to the emission of unburned lubricating oils by road traffic exhausts.

III.2 Roof runoff

III.2.1 Flux calculation mode

The following calculation method was used to assess the pollutant fluxes (F), expressed in $\text{mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, entering the combined sewer by way of roof runoff.

$$F = \frac{M_{part} + M_{diss}}{T_{coll} \times S_{roof}} \times \frac{V_{tot}}{V_{coll}} \times 10 \quad (1)$$

Where M_{part} and M_{diss} represent the masses of particulate and dissolved pollutants of the sample (μg); T_{coll} , V_{coll} and V_{tot} are the duration of the sampling period (days), the collected volume (l) and the total volume of roof runoff (l), respectively; S_{roof} corresponds to the roof surface (m^2).

III.2.2 Hydrocarbon fluxes

The aim of this part is to estimate the TAH and PAH fluxes, generated by roof runoff, entering the combined sewer. Figure 2 shows the flux values and the mean daily rain intensities (MDRI) - marked by crosses on the various figures - for the different roofs and campaign duration (Table 1). MDRI (in $\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$) is defined as the water height (in mm) related to the campaign duration (in d) rather than the storm event duration as usually used.

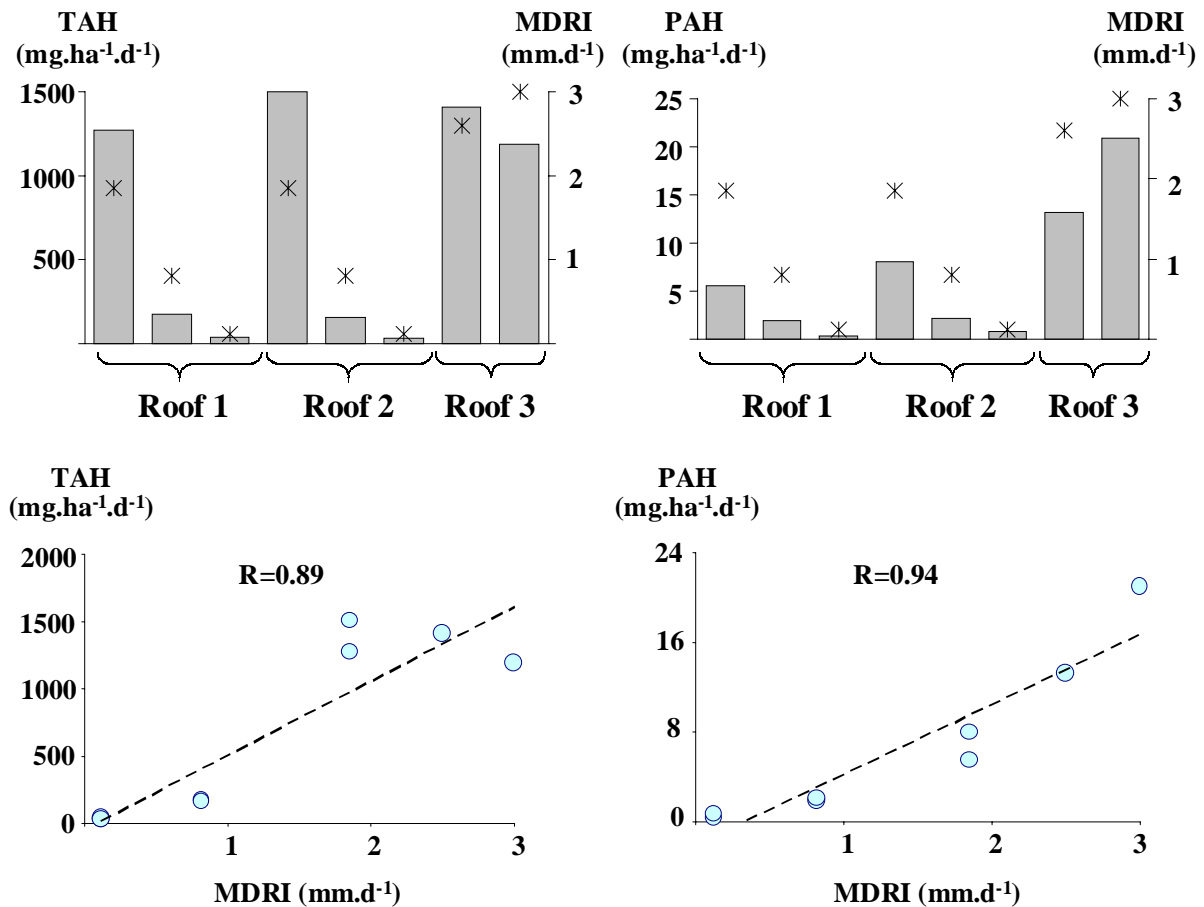


Figure 2 : TAH and PAH fluxes ($\text{mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) entering the combined sewer by way of roof runoff and correlation between hydrocarbon fluxes and MDRI ($\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$)

It clearly appears that both TAH and PAH fluxes vary with MDRI whatever the roof. Moreover, for a same MDRI, hydrocarbon fluxes are of the same order of magnitude whatever the roof covering material. Thus, for the 3 roofs, TAH fluxes are about 1500, 170 and 40 mg.ha⁻¹.d⁻¹ for MDRI ≥ 1.85, of 0.81 and of 0.12 mm.d⁻¹ respectively, and PAH fluxes are about 15, 7, 2 and 0.6 mg.ha⁻¹.d⁻¹ for MDRI ≥ 2.6, of 1.85, of 0.81 and of 0.12 mm.d⁻¹ respectively. Since no correlation is found between fluxes and the usual rain event intensities, the MDRI-dependence of hydrocarbon fluxes is examined. This comparison is accomplished by plotting TAH and PAH fluxes against the MDRI (Figure 2). This plot reveals positive relationships between fluxes and MDRI that are statistically significant at 99 % (R=0.89) and 99.9 % (R=0.94) levels for TAHs and PAHs, respectively. Thus, hydrocarbon fluxes are linear relationships that can be modelled with the two following equations: (1) $F_{TAH} = 553 \times MDRI - 45$ and (2) $F_{PAH} = 6.3 \times MDRI - 2.1$. This result is of a prime importance since these equations provide an estimation of the winter hydrocarbon fluxes for all the kinds of roofs in Paris city by only measuring the rainfall amount. It can even be assumed that these relationships may be applied to other big cities showing quite similar activity (London, Berlin, etc.). Moreover, establishment of this correlation proves that (1) hydrocarbon fluxes, estimated for a several-day periods (5 to 42 days in this work), are mainly dependent on the rainfall amount (mm) rather than on the rain event characteristics (number of rain events, rain event duration, intensity, etc.), and (2) dry depositions contribute very weakly to hydrocarbon fluxes in roof runoff. As example, spring 2003 was remarkably dry for Paris - the 1968 historical record for dryness was equalled - and fluxes estimated during the last two campaigns for roof 1 and 2, with the longest dry-weather periods (42 days), are lower than 50 and 1 mg.ha⁻¹.d⁻¹ for TAHs and PAHs, respectively.

III.2.3 Metal fluxes

As described for hydrocarbons, metal fluxes, generated by roof runoff, are estimated. Figure 3 presents the metal fluxes and the MDRI for the different roofs and campaign duration (Table 1). Since it is difficult to clearly present results obtained for the 19 metallic elements, 3 HMs (Pb, Ti and V) and 1 ME (Mg) are selected.

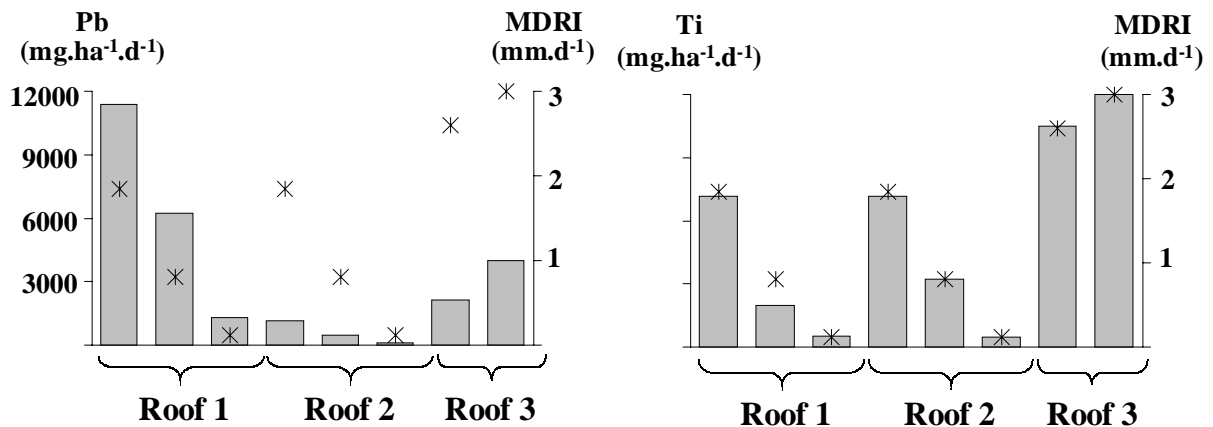


Figure 3 : Pb, Ti, V and Mg fluxes (mg.ha⁻¹.d⁻¹) entering the combined sewer by way of roof runoff

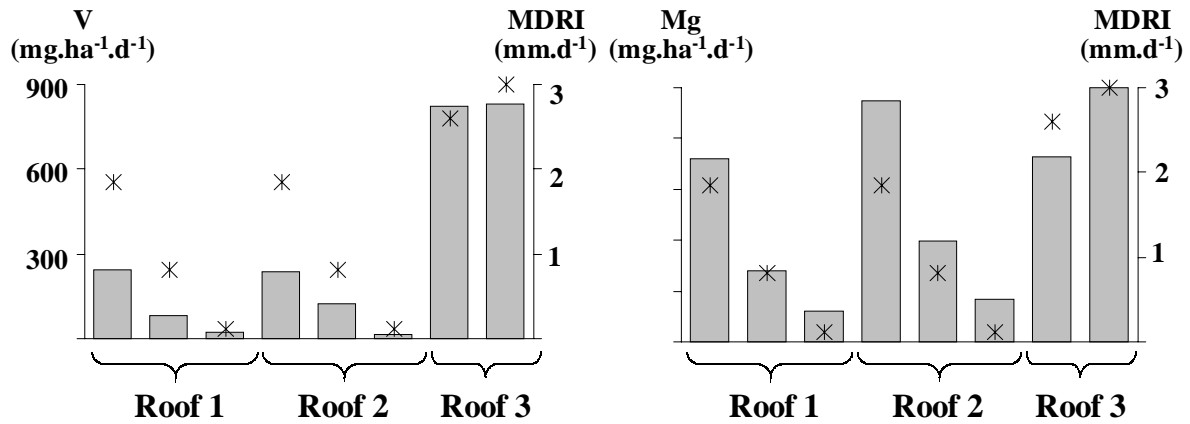


Figure 3 (continued)

Figure 3 illustrates that metal fluxes vary with MDRI whatever the roof considered. For Ti, V and Mg, fluxes are of the same order of magnitude whatever the roof covering material. As an example, for the 3 roofs, Ti fluxes are about 4000, 2400, 900 and 200 $\text{mg.ha}^{-1}.\text{d}^{-1}$ for $\text{MDRI} \geq 2.6$, of 1.85, of 0.81 and of 0.12 mm.d^{-1} , respectively. On the contrary, Pb fluxes depend on the roof considered since, for a same MDRI, fluxes measured on the roof 1 are about 10 times greater than for roof 2. As it will be described in the next section, these variations are linked to the differences of the roof covering and fitting materials. Nevertheless, whatever the metal, fluxes are correlated to the MDRI. The plot of Ti, V and Mg against the MDRI (Figure 4) reveals positive relationships that are statistically significant at 99.9 % ($R=0.99$), 99 % ($R=0.91$) and 99.9 % ($R=0.94$) levels for Ti, V and Mg, respectively.

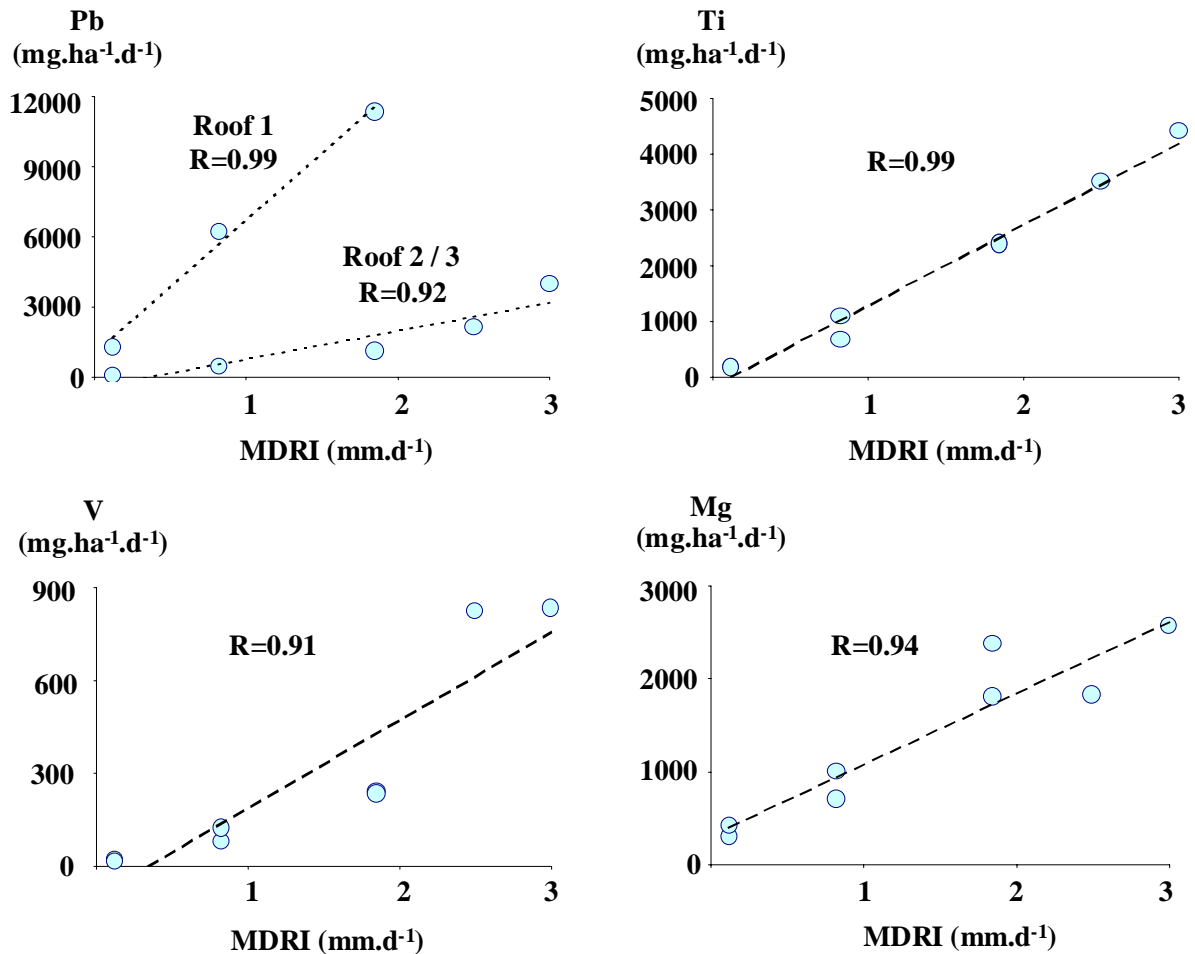


Figure 4 : correlation between V, Pb, Ti and Mg fluxes ($\text{mg.ha}^{-1}.\text{d}^{-1}$) and MDRI (mm.d^{-1})

For Pb, the MDRI-dependence of fluxes are examined separately for slate (roof 1) and metallic (roof 2 / 3) roofs. For these two kinds of roofs, there is significant positive correlation at 95 % level between MDRI and fluxes.

As for hydrocarbons, these results emphasise that (1) scavenging processes for metals are dependent on rainfall amount (mm) rather than on the rain event characteristics, and (2) dry depositions weakly contribute to metal pollution in roof runoff.

III.3 Comparison between atmospheric deposition and roof runoff pollution

As previously demonstrated, roof runoff fluxes, for both hydrocarbons and metals, correlate well with the MDRI. Therefore, to compare atmospheric depositions, which were assessed during winter 2002, to roof runoff, which was mainly assessed during winter 2003, roof runoff fluxes were evaluated using the MRDI of the winter 2002 campaign, i.e. $1.7 \text{ mm}\cdot\text{d}^{-1}$, according to the following equation : $F (\text{mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}) = a_i \times \text{MRDI} (\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}) + b_i$. The a_i and b_i coefficients depend on the pollutants considered and also, in the metallic pollutant case, to the roof considered.

III.3.1 Case of hydrocarbons

Hydrocarbon fluxes. For all kinds of roofs, TAHs and PAHs fluxes are estimated at 900 and $8.6 \text{ mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, respectively. These two fluxes are not significantly different to atmospheric depositions (95 % confidence level), which were previously estimated at 1800 and $5.9 \text{ mg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ for TAHs and PAHs respectively (Table 2), indicating that both slate and metallic roofs do not contribute to hydrocarbon loads in roof runoff. Surprisingly, TAH runoff fluxes are found to be 50 % lower than atmospheric depositions. Degradation occurring on the roof surface only partly explains this difference since, as previously shown, dry deposits weakly contribute to runoff pollution. So, it may be supposed that TAH atmospheric depositions in 2002 were slightly higher than in 2003 - probably due to a variation of the residential heating intensity.

Hydrocarbon fingerprints. As previously explained for atmospheric depositions, hydrocarbon fingerprints are discussed by only taking into account the particulate phase of roof runoff. Figure 5 presents the distribution of *n*-alkanes and isoprenoids in particulate roof runoff collected on the 3 experimental roofs in central Paris. Whatever the roof, the distribution patterns are identical for both TAHs and PAHs.

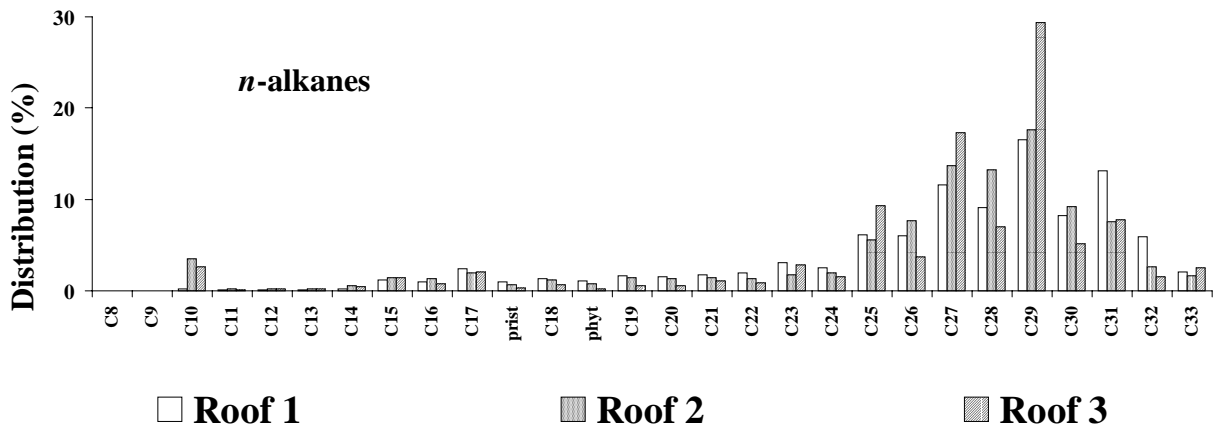


Figure 5 : *n*-alkane and PAH distributions in particulate roof runoff collected on the 3 experimental roofs

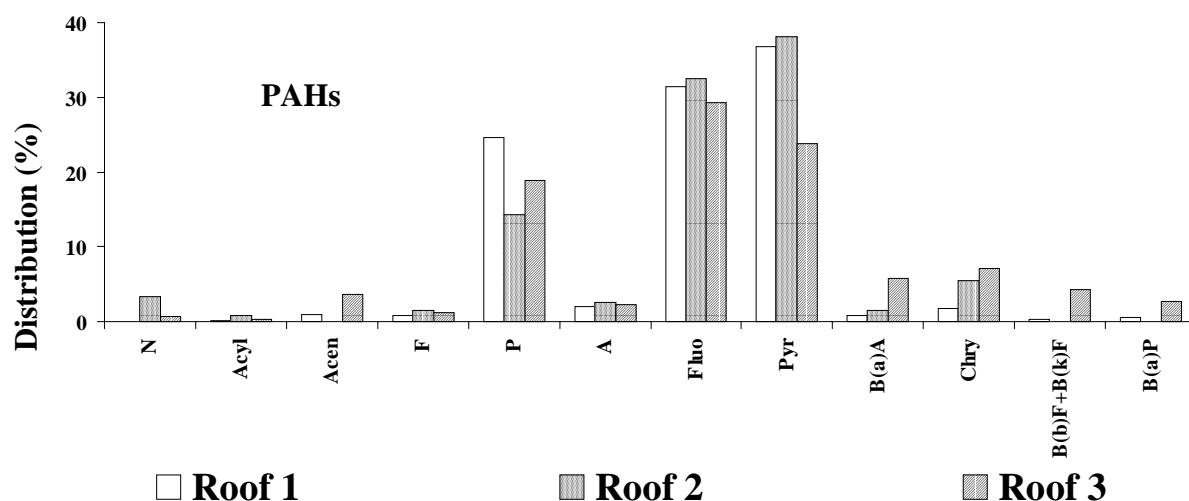


Figure 5 (continued)

Global distribution pattern of aliphatic hydrocarbons is found to be similar than that for the atmospheric depositions. *N*-alkane distributions are characterised by a very important hump centred on *n*-C27 / *n*-C29 - *n*-C29 always being the major compound. This heavy compound predominance is also illustrated by the LMW / HMW ratio ranged from 0.11 to 0.17 (Table 4).

Table 4 : values of *n*-alkane and PAH indexes obtained for the 3 experimental roofs in central Paris

	Roof 1	Roof 2	Roof 3	
Alkanes	MAH	C29	C29	
	LMW/HMW	0.13	0.17	0.11
	UCM/R	9	5	3
	CPI	1.6	1.2	3.0
	Odd/R	0.60	0.54	0.74
	<i>n</i> -alkanes/C16	99	78	132
	<i>n</i> -C17/ <i>n</i> -C29	0.15	0.11	0.07
PAHs	MPAH	Pyr	Pyr	Fluo
	LMW/HMW	0.40	0.29	0.37
	Alk./Par.	0.09	0.39	0.18

For alkanes: MAH=major aliphatic hydrocarbon; LMW/HMW=light molecular weight (≤ 20 carbons)/high molecular weight (> 20 carbons); UCM=unresolved complex mixture. **For PAHs:** MPAH= major PAH; LMW/HMW=light molecular weight (2-3 rings)/high molecular weight (4-6 rings); Alk./Par.=alkylated derivatives/parent compounds

As for atmospheric depositions, heavy *n*-alkane abundance and predominance of *n*-C29, underlined by *n*-C17 / *n*-C29 ratios ranged from 0.07 to 0.15, suggest an important biogenic contamination. This latter is confirmed by the dominance of odd *n*-alkanes showed by the large *n*-C16 ratio, i.e. between 99 and 132, and the CPI above unity, i.e. between 1.2 and 3.0 (Table 4) (Bomboi and Hernandez, 1991; Bouloubassi and Salot, 1993; Colombo *et al.*, 1989; Wang *et al.*, 1997). Petrogenic inputs also contribute to the aliphatic hydrocarbon contamination of roof runoff. Indeed, the relative abundance of UCM, illustrated by an UCM / R ranged from 3 to 9 (Table 4), indicates the presence of petrogenic hydrocarbons. Distribution of parent PAHs in roof runoff is also similar to that for atmospheric fallout. Aromatic distribution is characterised by a dominance of heavy PAHs - LMW / HMW ranged from 0.29 to 0.40 (Table 4) - and, especially, an abundance of PAHs considered as pyrolytic

products: P, Fluo and Pyr (Khalili, 1995; Soclo *et al.*, 2000). According to the roof considered, the sum of these 3 major compounds accounts for 72 to 93 % of total PAHs. Nevertheless, like for atmospheric depositions, presence of alkylated derivatives is noticed for all roofs - alkylated derivatives / parent compounds ratios ranged from 0.09 to 0.39 (Table 4) - underlining the contribution of petrogenic inputs to the roof runoff pollution (Yunker *et al.*, 1996; Zheng and Wan, 1997).

This comparison between atmospheric and roof runoff pollution (fluxes and fingerprints) highlights that metallic and slate roofs do not act as a source of hydrocarbon pollutants. Hydrocarbons exclusively originate from atmospheric depositions. This result is of a prime importance because, in previous experimentation carried out on the same types of roofs, Moilleron *et al.* (2002) speculated that hydrocarbon contents in roof runoff might be driven by the roof material.

III.3.2 Case of metals

Figure 6 presents the metal fluxes measured on the roof runoff and the winter metallic depositions - individually marked by black dots. Metal fluxes are compared between the two kinds of roofs: slate tiles with lead fittings (roof 1) and combination of zinc sheets and slate tiles (roof 2) (Table 1).

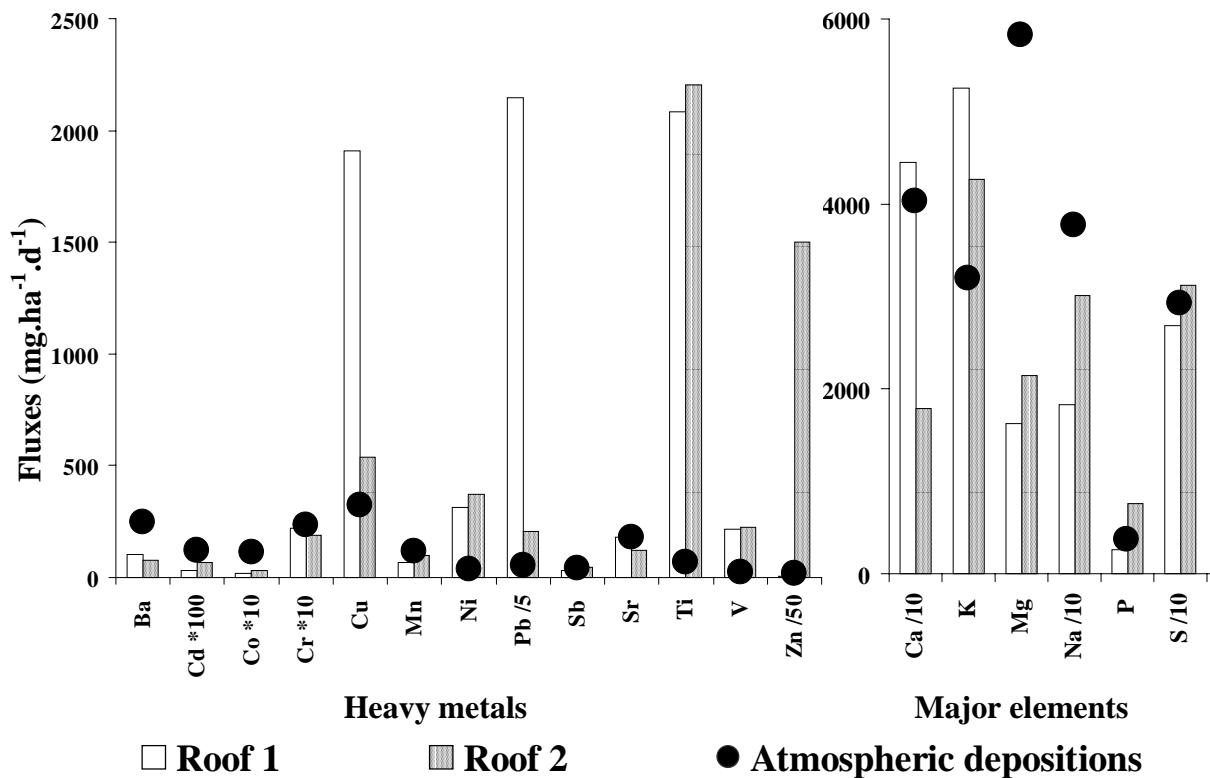


Figure 6 : comparison between roof runoff and winter atmospheric deposition fluxes of HMs (mg.ha⁻¹.d⁻¹) and MEs (mg.ha⁻¹.d⁻¹)

No difference in ME fluxes is observed between these both roofs. Roof runoff fluxes are of the same order of magnitude as atmospheric depositions suggesting that erosion of roof material does not contribute to the roof runoff pollution; atmospheric compartment being the sole source of these pollutants. In contrast, some HM fluxes strongly vary with the sampling site. These variations are related to the roofing material. Extremely high Zn flux, i.e. 75000 mg.ha⁻¹.d⁻¹ (80 times higher than atmospheric depositions), is estimated for the Zn-

covered roof. This phenomenon, which has been noticed by Daub *et al.* (1994), Förster (1996) and Van Meter *et al.* (2003), is linked to the erosion of Zn from roofing material and, to a lesser extent, from gutters. Very high Cu and Pb fluxes, i.e. 1900 and 11000 mg.ha⁻¹.d⁻¹ respectively (6 and 40 times higher than atmospheric depositions), are measured on the slate roof. These elevated fluxes, which have already been reported in the literature (Bannerman *et al.*, 1993; Yaziz *et al.*, 1989), can be explained by the use of Cu and Pb on this type of roofs, for window frames and roof tops. Surprisingly, elevated Ti fluxes, i.e. about 2100 mg.ha⁻¹.d⁻¹ (30 times higher than atmospheric depositions), are measured on both roofs. These high Ti loads can be related to the use of these elements in most of the roof fittings in order to increase their rigidity. At last, an increase of Ni and V loads in roof runoff compared to atmospheric depositions is noticed. Mean runoff fluxes of Ni and V, calculated at 340 and 220 mg.ha⁻¹.d⁻¹ respectively, are both 9 times greater than atmospheric depositions. These high fluxes cannot be attributable to roof surface erosion since any covering material is made of Ni and V. It can be assumed that this enrichment is linked to the presence of flue boilers on the roofs. Indeed, Ni and V being mainly originated from the combustion of heavy fuel oil (Gao *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 1999; Pakkanen *et al.*, 2001), particulate emissions from flue boilers may induce a local accumulation of Ni and V on the roof surface.

In conclusion, these results emphasise that metallic but also slate roofs act as sources of some HMs. Zinc covered roofs largely release Zn and Ti, while slate roofs mainly release Pb, Ti and Cu. Whatever the material used for roof covering, roof runoff presents high Ni and V loads due to the flue boiler proximity.

IV CONCLUSION

Hydrocarbon and metallic pollutants were measured in both atmospheric depositions and roof runoff in central Paris. Atmospheric depositions (wet and dry) were collected from December 2001 to October 2002, and roof runoff was sampled on 3 buildings with different roofing types, i.e. slate tiles and zinc sheets, from February to May 2003.

Atmospheric fluxes of hydrocarbons, i.e. both TAHs and PAHs, and MEs increase during cold seasons, probably due to the residential heating occurrence. On the contrary, HMs show steady atmospheric loads throughout the year because their major sources (road traffic, waste incineration, etc.) have quite constant emission fluxes during the year. The qualitative study performed on hydrocarbon depositions provides information about the contamination origins. Aliphatic fingerprints reveal a marked contribution of biogenic inputs to aliphatic contamination while aromatic distributions, characterised by the great dominance of P, Fluo and Pyr, suggest the impact of pyrolytic contamination.

The results obtained from the measurement of hydrocarbons and metals in roof runoff suggest that fluxes depend on the rainfall amount rather than on the rain event characteristics (number of rain events, rain event duration, etc.) and dry depositions weakly contribute to the pollutant loads in roof runoff. The relative yields of hydrocarbons and metallic elements in roof runoff from atmospheric depositions and from roofing materials were assessed. Results highlight that both metallic and slate roofs do not act as sources of hydrocarbons and MEs - exclusively originating from atmospheric depositions - while they act as sources of some HMs. Zinc-covered roofs largely release Zn and Ti, while slate roofs mainly release Pb, Ti and Cu. Whatever the material used for roof covering, roof runoff presents high Ni and V loads due to the flue boiler proximity.

V REFERENCES

- Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R. and Colin, J.L.: 2003, 'Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas', *Science Total Environ.* 308, 247-254.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N. and Perry, R.: 1991, 'A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior', *Water, Air and Soil Pollut.* 60, 279-300.
- Bannerman, R.T., Owens, D.W., Dodds, R.B. and Hornewer, N.J.: 1993, 'Sources of pollutants in Wisconsin stormwater', *Water Sci. Technol.* 28, 241-259.
- Bomboi, M.T. and Hernandez, A.: 1991, 'Hydrocarbons in urban runoff: their contribution to the wastewaters', *Water Res.* 25, 557-565.
- Bouloubassi, I. and Saliot, A.: 1993, 'Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)', *Oceanol. Acta.* 16, 145-161.
- Chebbo, G.: 1992, 'Solides des rejets pluvieux urbains: caractérisation et traitabilité', Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 413 pp.
- Colombo, J.C., Landoni, P. and Bilos, C.: 1999, 'Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina', *Environ. Pollut.* 104, 305-314.
- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C. and Khalil, M.: 1989, 'Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina.', *Environ. Sci. Technol.* 23, 888-894.
- Daub, J., Förster, J., Herrmann, R., Robien, A. and Striebel, T.: 1994, 'Chemodynamics of trace pollutants during snowmelt on roof and street surfaces', *Water Sci. Technol.* 30, 73-85.
- Förster, J.: 1996, 'Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and local infiltration', *Water Sci. Technol.* 33, 39-48.
- Förster, J.: 1999, 'Variability of roof runoff quality', *Water Sci. Technol.* 39, 137-144.
- Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R.M., Gigliotti, C.L., Van Ry, D.A., Glenn, T.R. and Eisenreich, S.J.: 2002, 'Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary', *Atmos. Environ.* 36, 1077-1086.
- Garnaud, S.: 1999, 'Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain', Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 395 pp.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M. and Stephanou, E.G.: 1996, 'Organic aerosols in eastern mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories', *Org. Geochem.* 25, 79-96.

Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakul, P., Koleda, M. and Rooney, T.: 2001, 'Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters', *Atmos. Environ.* 35, 6245-6258.

Gonzalez, A., Garnaud, S., Carpentier, S., Moilleron, R. and Thévenot, D.: 1999, 'Significance of dissolved and particulate metal and hydrocarbon determinations in urban runoff samples', *Proceedings of the 8th international conference on urban storm drainage, Sydney, Australia*, pp. 1816-1824.

Gough, M.A., Rhead, M.M. and Rowland, S.J.: 1992, 'Biodegradation studies of unresolved complex mixtures of hydrocarbons and aliphatic UCM', *Org. Geochem.* 18, 17-22.

Gough, M.A. and Rowland, S.J.: 1990, 'Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum', *Nature*. 344, 648-650.

Gromaire, M.C.: 1998, 'La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques', Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 pp.

Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A. and Chebbo, G.: 1999, 'Characterization of urban runoff pollution in Paris', *Water Sci. Technol.* 39, 1-8.

Güllü, G.H., Olmez, I. and Tuncel, G.: 2000, 'Temporal variability of atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean Sea', *Spectrochim. Acta Part B.* 55, 1135-1150.

Halsall, C.J., Coleman, P.J. and Jones, K.C.: 1997, 'Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities', *Chemosphere.* 35, 1919-1931.

Huang, S., Rahn, K.A. and Arimoto, R.: 1999, 'Testing and optimizing two factor analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island', *Atmos. Environ.* 33, 2169-2185.

Kaya, G. and Tuncel, G.: 1997, 'Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey', *Atmos. Environ.* 31, 3985-3998.

Khalili, N.R.: 1995, 'PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions', *Atmos. Environ.* 29, 533-542.

Lang, Q., Zhang, Q. and Jaffé, R.: 2002, 'Organic aerosols in the Miami area, USA: temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition', *Chemosphere.* 47, 427-441.

Moilleron, R., Gonzalez, A., Chebbo, G. and Thévenot, D.R.: 2002, 'Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre', *Water Res.* 36, 1275-1285.

Moreda, J.M., Arranz, A., Fdez De Betono, S., Cid, A. and Arranz, J.F.: 1998, 'Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge', *Science Total Environ.* 220, 33-43.

Ollivon, D., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A. and Garban, B.: 2002, 'Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France', *Atmos. Environ.* 36, 2891-2900.

- Pacyna, J.M. and Graedel, T.E.: 1995, 'Atmospheric emissions inventories: status and prospects', *Annu. Rev. Energy Environ.* 20, 265-300.
- Pakkanen, T.A., Loukkola, K., Korhonen, C.H., Aarnio, P., Koskentalo, T. and Maenhaut, W.: 2001, 'Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area', *Atmos. Environ.* 35, 5381-5391.
- Polkowska, Z., Kot, A., Wiergowski, M., Wolka, L., Wolowska, K. and Namiesnik, J.: 2000, 'Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland', *Atmos. Environ.* 34, 1233-1245.
- Simoneit, B.R.T.: 1985, 'Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliation', *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 22, 203-233.
- Simoneit, B.R.T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J. and Xu, Y.: 1991, 'Molecular markers study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China', *Atmos. Environ.* 25A, 2111-2129.
- Soclo, H.H., Garrigues, P. and Ewald, M.: 2000, 'Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas', *Mar. Pollut. Bull.* 40, 387-396.
- Van Metre, P.C. and Mahler, B.J.: 2003, 'The contribution of particles washed from rooftops to contaminant loading to urban streams', *Chemosphere.* 52, 1727-1741.
- Wang, Z., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Feng, Y. and Mullin, J.: 1997, 'Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds', *J. Chromatogr.* 775, 251-265.
- Wang, Z., Fingas, M. and Page, D.S.: 1999, 'Oil spill identification', *J. Chromatogr.* 843, 369-411.
- Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J. and Lai, S.O.: 1998, 'PAH emission from various industrial stacks', *J. Hazard. Mater.* 60, 159-174.
- Yaziz, M.I., Gunting, H., Sapri, N. and Ghazali, A.W.: 1989, 'Variations in rain water quality from roof catchments', *Water Res.* 23, 761-765.
- Yunker, M.B., Snowdon, L.R., Macdonald, R.W., Smith, J.N., Fowler, M.G., Skibo, D.N., Mclaughlin, F.A., Danyushevskaya, A.I., Petrova, V.I. and Ivanov, G.I.: 1996, 'Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents seas', *Environ. Sci. Technol.* 30, 1310-1320.
- Zeng, E.Y. and Vista, C.L.: 1997, 'Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California .1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons', *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 179-188.
- Zheng, M. and Wan, T.: 1997, 'Characterisation of the non volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong: identification, abundance and origin', *Atmos. Environ.* 31, 227-237.

IV. ETUDE DU RUISSELLEMENT DE CHAUSSEES

Ce paragraphe est consacré à l'étude de la principale voie d'introduction de micropolluants dans le réseau d'assainissement : le ruissellement de chaussées. Ce paragraphe est scindé en 2 parties. La première d'entre elles est focalisée sur la pollution en micropolluants pénétrant dans le réseau via les eaux de ruissellement des axes routiers majeurs (voies périphériques et voies sur berges). La seconde partie concerne la pollution entrant dans le réseau d'assainissement via les eaux de lavage de la voirie.

IV.1. Etude des sédiments de stations de relevage

Lors des événements pluvieux, les eaux de ruissellement de chaussées sont entraînées via les avaloirs dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Dans les tunnels routiers, où les conditions topographiques ne permettent pas cet écoulement gravitaire, des systèmes de pompage des eaux de ruissellement sont implantés. Ces structures, appelées Stations de Relevage (SR), sont constituées d'une chambre de collecte et d'une salle de pompage (Figure 4).

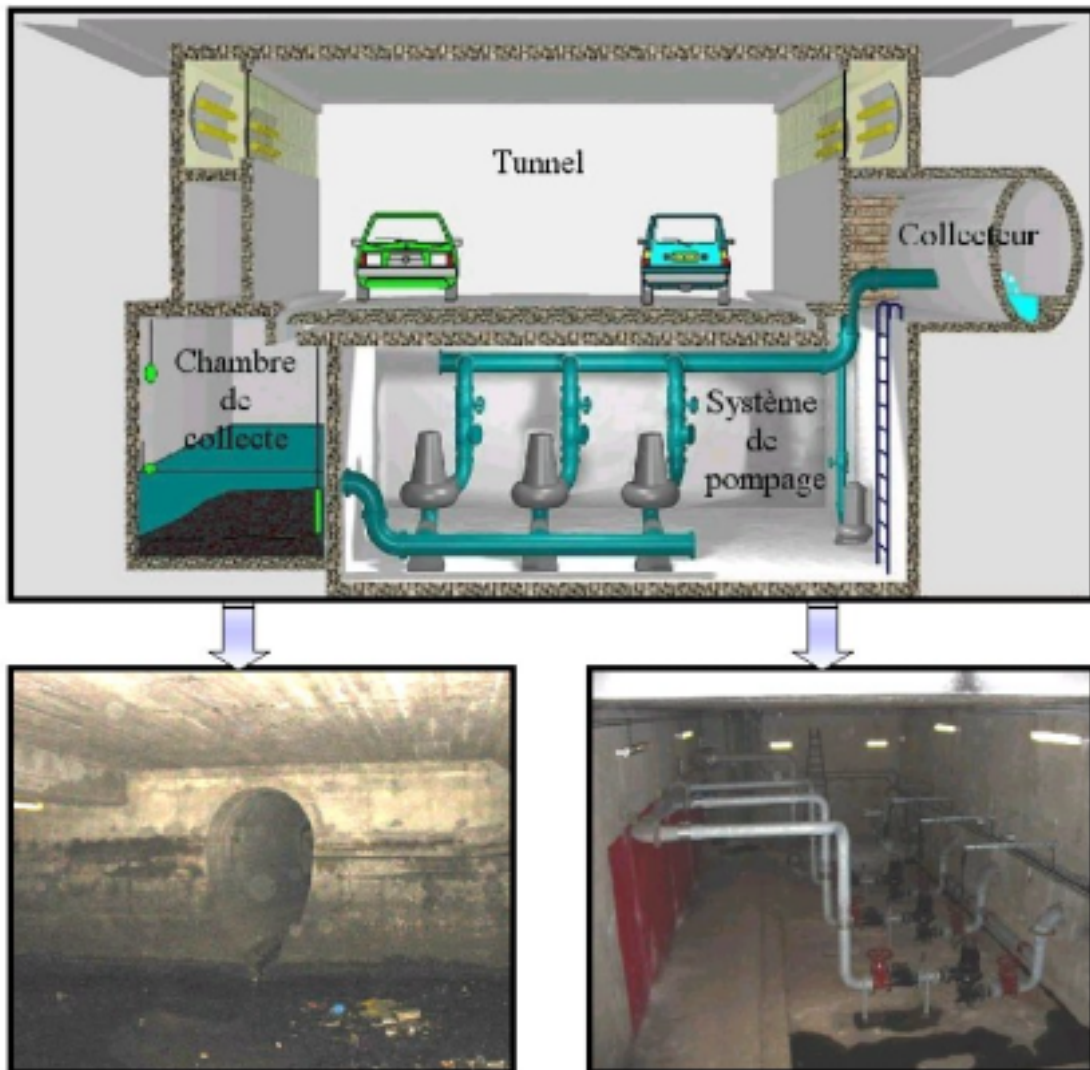


Figure 4 : schéma d'une station de relevage

Les eaux de ruissellement sont récupérées par gravité dans la chambre de collecte. Le fonctionnement du système de pompage, assurant l'injection des eaux ruisselées dans les collecteurs du réseau, est asservi à la hauteur d'eau présente dans la chambre de collecte. Les pompes se déclenchent lorsque le niveau d'eau atteint un capteur situé à quelques mètres de hauteur et s'arrêtent lorsque le capteur situé à quelques dizaines de centimètres du sol dépasse le niveau d'eau.

La finalité de cette étude est de caractériser la pollution en hydrocarbures et métaux lourds associée aux ruissellements de chaussées en s'appuyant sur le réseau de Stations de Relevage (SR) de l'agglomération parisienne. Dans ce but, en collaboration avec la Direction de la Voirie et des Déplacements, des campagnes de prélèvements de sédiments ont été menées dans un grand nombre de SR. Sur tous les échantillons, les teneurs en eau et matière organique ont été mesurées et les hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux lourds (Fe, Zn, Pb, Cu et Cd) ont été dosés. Les objectifs sont, d'une part, d'évaluer les niveaux de contamination de ces ruissellements et, d'autre part, de déterminer, par l'étude des distributions, l'origine des contaminations.

Les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont présentés dans l'article suivant :

Hydrocarbures et métaux lourds associés aux sédiments de stations de relavage du réseau d'assainissement parisien. V. Rocher, J. Gaspéri, S. Azimi, T. Célaudon, R. Moilleron et G. Chebbo, *La Houille Blanche*, sous presse.

IV.2. Etude des eaux de lavage de la voirie

L'étude de la pollution en hydrocarbures et métaux associée aux eaux de lavage de la voirie a été menée en collaboration avec le Service Technique de la Propreté de la ville de Paris. Dans le cadre de nos expérimentations, les équipes de ce service ont reproduit le lavage qu'elles effectuent habituellement dans le cadre de leurs fonctions. Ainsi, des portions de chaussées comprenant le trottoir, le caniveau et une demi-route ont été nettoyées sur une longueur de 5 m (Figure 5).

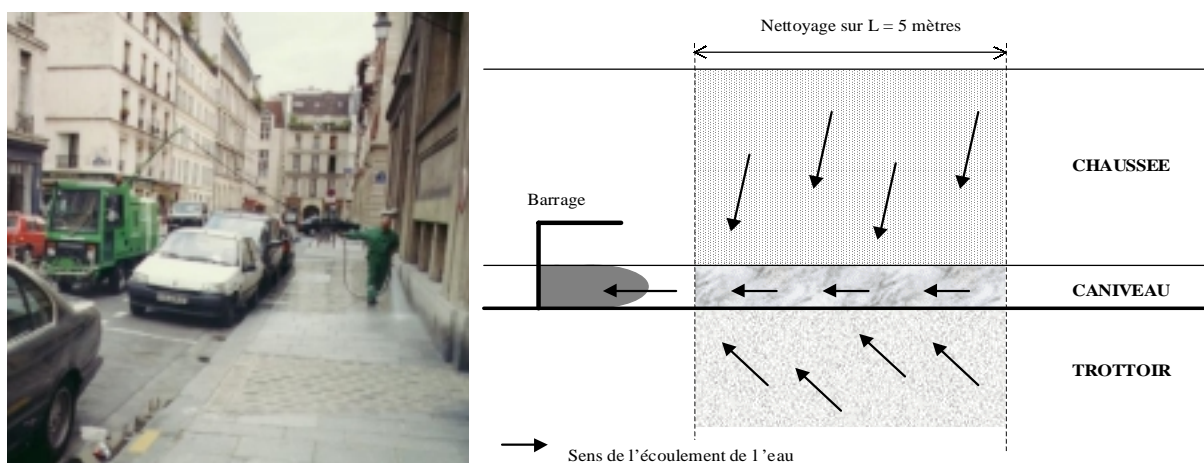


Figure 5 : (a) lavage au jet d'eau sous pression effectué sur la voirie du bassin versant du Marais à Paris et (b) schéma de principe du nettoyage des rues au jet

Les eaux de ruissellement produites par ce lavage ont été collectées, au niveau de l'avaloir, et les hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et les métaux (métaux lourds et éléments

majeurs) ont été dosés dans les phases dissoutes et particulaires de ces échantillons. Les campagnes de prélèvement ont été menées sur 2 sites distincts : dans le quartier du Marais (4^{ème} arrondissement de Paris) et autour de la Place d'Italie (13^{ème} arrondissement de Paris).

Les objectifs de cette étude sont de caractériser quantitativement et qualitativement la pollution en hydrocarbures et métaux introduite dans le réseau d'assainissement lors du lavage de la voirie. En effet, dans les grandes agglomérations, les municipalités consacrent d'importants moyens humains et financiers au lavage de la voirie et nous supposons que ce lavage quotidien et intense est susceptible d'introduire des quantités importantes de micropolluants dans le réseau.

Les principaux résultats obtenus sont présentés sous la forme d'un article. Ce dernier, en préparation, devrait être soumis à la Revue des Sciences de l'Eau :

Hydrocarbures et métaux associés aux eaux de lavage de la voirie : cas de la ville de Paris. V. Rocher, S. Azimi, R. Moilleron, G. Chebbo, *La Revue des Sciences de l'Eau*, en préparation.

HYDROCARBURES ET METAUX LOURDS ASSOCIES AUX SEDIMENTS DE STATIONS DE RELEVAGE DU RESEAU D'ASSAINISSEMENT PARISIEN

(LA HOUILLE BLANCHE, SOUS PRESSE)

V Rocher*, J Gaspéri*, S Azimi*, T Célaudon**, R Moilleron*, G Chebbo*****

*Cereve, Université Paris XII, Faculté de Sciences et Technologie, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

**Mairie de Paris, Direction de la Voirie et des Déplacements, 33-34 rue Jean-Jacques Rousseau, 94200 Ivry sur Seine, France.

***Cereve, ENPC, Cité Descartes, 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

****Faculté de Génie, Université Libanaise, Route de l'Aéroport, Beyrouth, Liban.

Résumé

Lors d'événements pluvieux, de grandes quantités d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et de métaux lourds pénètrent dans le réseau d'assainissement suivant deux voies d'introduction principales : les ruissellements de toitures et de chaussées. La diminution de ces entrées, nécessaire à la réduction des rejets urbains de temps de pluie, suppose que l'on dispose de données précises sur la nature et l'origine des polluants. Ce travail, focalisé sur les sédiments de stations de relevage, a pour objectif de caractériser quantitativement (teneurs) et qualitativement (distributions) la pollution associée aux ruissellements de chaussées. Les niveaux de pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, respectivement estimés à 80 et 24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms, sont comparables à ceux rapportés par la littérature. De la même manière, les niveaux de pollution en métaux sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans les études antérieures. Cependant, une diminution des teneurs en Pb, conséquence positive de la récente limitation des émissions automobiles, et une augmentation des teneurs en Cu, probablement liée à l'utilisation intensive des systèmes de freinage sur les axes routiers considérés, ont été notées. L'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux sédiments de stations de relevage a, quant à elle, souligné l'existence de contaminations d'origines diverses. La pollution en composés aliphatiques provient, en effet, de la combinaison d'apports biologiques (organes végétaux) et pétroliers (huiles lubrifiantes, carburants, etc.) alors que la pollution en composés aromatiques est majoritairement pyrolytique (particules d'échappement) avec des traces de contaminations pétrolières.

I INTRODUCTION

Au sein des zones urbaines, on dénombre une quantité très importante de sources d'hydrocarbures et de métaux (trafic automobile, industries, chauffage résidentiel, etc.). Une partie substantielle de ces polluants se retrouve au sein du réseau d'assainissement, engendrant des problèmes de gestion, particulièrement lors des événements pluvieux. En effet, par temps de pluie, les réseaux d'assainissement des villes mènent aux stations d'épuration des volumes d'effluents trop importants qui ne peuvent être traités. Ainsi, des déversements, communément appelés rejets urbains de temps de pluie, ont lieu dans le milieu naturel

(rivières, lacs, mer). Ces déversements ont des impacts très négatifs sur les milieux récepteurs : désoxygénation du milieu due aux apports de matière organique fortement biodégradable, pollution microbiologique liée à l'apport d'agents pathogènes et effets toxiques produits par les micropolluants organiques (hydrocarbures, produits phytosanitaires, etc.) et minéraux (métaux lourds).

Afin de résoudre ces problèmes, la politique, mise en place actuellement sur l'agglomération parisienne, consiste à compléter la gestion dite en aval (bassin de rétention, etc.) par une gestion préventive exercée plus en amont. Ce type de gestion suppose que l'on dispose de données précises, d'une part, sur les sources de micropolluants et, d'autre part, sur les Voies d'Introduction des polluants dans le Réseau d'Assainissement (VIRA). Ainsi, un programme de recherche visant à comprendre le transfert des micropolluants en milieu urbain depuis l'émission jusqu'à leur pénétration dans le réseau d'assainissement a été initié en 2000 (Equipe de recherche du Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement, sous la direction de G. Chebbo et R. Moilleron). La Figure 1 schématise le parcours des polluants en milieu urbain considéré dans ce programme.

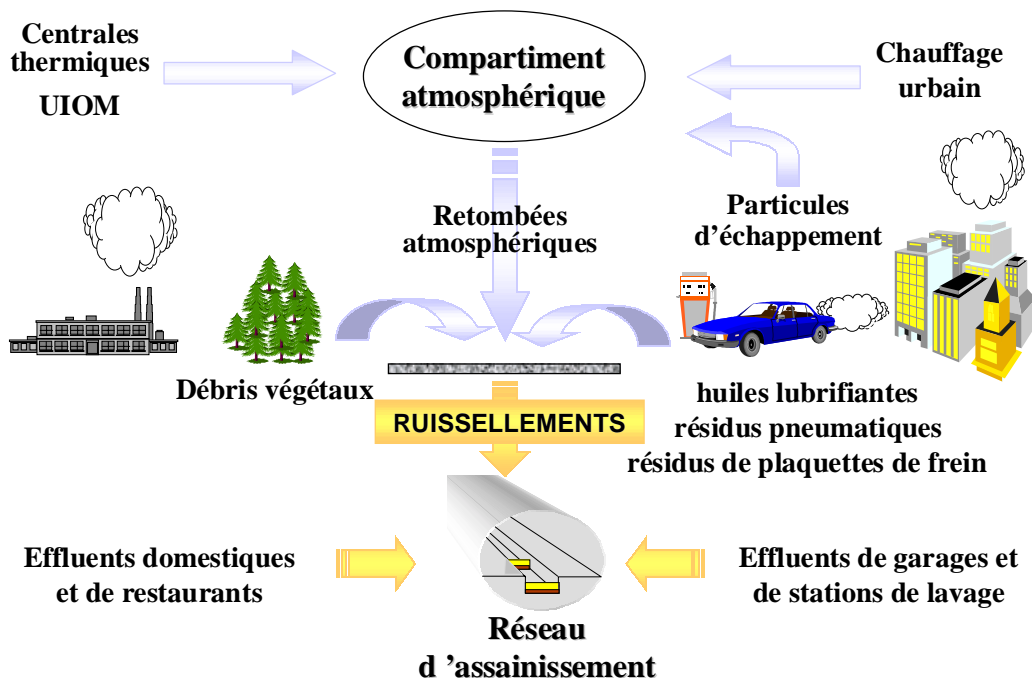


Figure 1 : transfert des micropolluants en milieu urbain

Les polluants émis par les diverses sources peuvent être introduits dans le compartiment atmosphérique ou directement déposés sur les surfaces urbaines. Quel que soit leur mode d'introduction dans l'environnement, ces polluants seront, en partie, introduits dans le réseau lors des événements pluvieux. En effet, la pluie, avant de pénétrer dans le réseau d'assainissement, lessive l'atmosphère, corrode les différentes surfaces urbaines (toitures et façades de bâtiments) et entraîne les dépôts accumulés par temps sec sur les surfaces imperméables (toitures, chaussées, trottoirs). Outre les ruissellements de surfaces, les apports directs dans le réseau (effluents domestiques, industriels, de garages, etc.) constituent la seconde VIRA possible.

Ce travail, qui s'inscrit dans ce programme, est focalisé sur l'étude des VIRA et, plus précisément, des ruissellements de chaussées. Sa finalité est de caractériser la pollution en hydrocarbures et métaux lourds associée aux ruissellements de chaussées en s'appuyant sur le

réseau de Stations de Relevage (SR) de l'agglomération parisienne. Ainsi, en collaboration avec la direction de la voirie et des déplacements, des campagnes de prélèvements de sédiments ont été menées dans un grand nombre de SR. Sur tous les échantillons, les teneurs en eau et matière organique ont été mesurées et les hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux lourds (Fe, Zn, Pb, Cu et Cd) ont été dosés. Les objectifs sont, d'une part, d'évaluer les niveaux de contamination de ces ruissellements et, d'autre part, de déterminer, par l'étude des distributions, l'origine des contaminations.

II MATERIEL ET METHODE

II.1 Sites et procédures d'échantillonnage

Lors d'événements pluvieux, les eaux de ruissellement de chaussées sont entraînées via les avaloirs dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Dans les tunnels routiers, où les conditions topographiques ne permettent pas cet écoulement gravitaire, des systèmes de pompage des eaux de ruissellement sont implantés. Ces structures, communément appelées Stations de Relevage (SR), sont constituées d'une chambre de collecte et d'une salle de pompage (Figure 2).

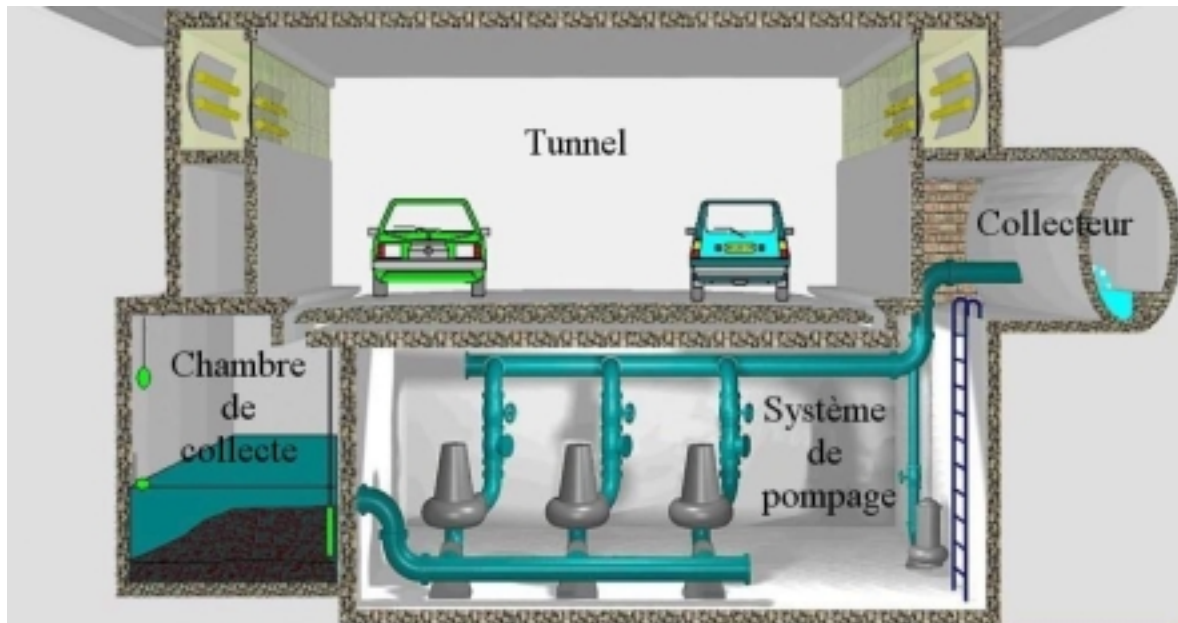


Figure 2 : schéma de fonctionnement d'une station de relevage

Les eaux de ruissellement sont récupérées par gravité dans la chambre de collecte. Le fonctionnement du système de pompage, assurant l'injection des eaux ruisselées dans les collecteurs du réseau, est asservi à la hauteur d'eau présente dans la chambre de collecte. Les pompes se déclenchent lorsque le niveau d'eau atteint un capteur situé à quelques mètres de hauteur et s'arrêtent lorsque le capteur situé à quelques dizaines de centimètres du sol dépasse le niveau d'eau. Dans les SR, les chambres de collecte agissent comme de véritables pièges à sédiments. Les conditions hydrauliques – faible débit induit par le volume important des chambres (volume médian de 80 m³) – sont, en effet, favorables à la décantation d'une grande partie des particules présentes dans les eaux de ruissellement. La comparaison entre les flux entrant de matière en suspension (MES) – calculés en se basant sur des travaux antérieurs qui ont montré que la charge en MES des ruissellements de chaussées parisiennes était de 1.3 g.l⁻¹

(Muller, 2002) – et la cinétique d'accumulation de sédiments dans les SR a permis d'estimer à approximativement 70 % la fraction de MES piégée dans les SR.

Dans le cadre de cette étude, des sédiments accumulés dans les SR ont été collectés. Pour l'ensemble des campagnes de prélèvement, une procédure d'échantillonnage identique a été suivie : (1) évacuation de la lame d'eau résiduelle par le déclenchement manuel des pompes, (2) prélèvement en surface (10 cm de profondeur), à l'aide d'une pelle en PVC (250 ml), d'échantillons en 3 points distincts de la chambre de collecte, (3) mélange et stockage des 3 prélèvements dans un flacon en PVC (1 l).

On dénombre, sur l'ensemble de la ville de Paris, 49 SR qui drainent une surface totale de 42 ha. Ces SR sont principalement réparties autour des axes majeurs de circulation c'est-à-dire les voies périphériques et les voies sur berges. La Figure 3 présente les positions des SR considérées dans le cadre de notre étude.

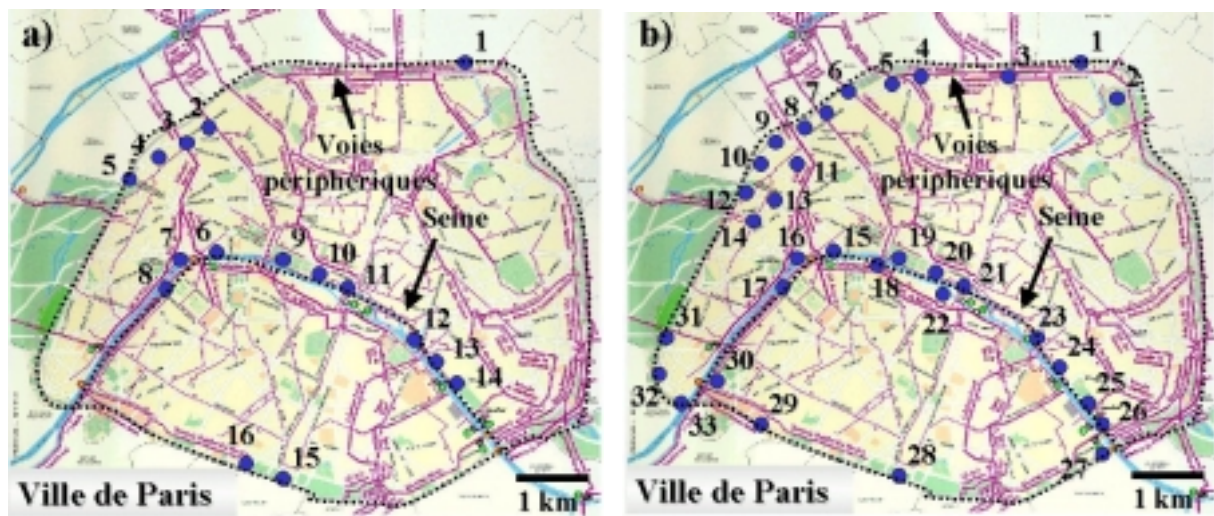


Figure 3 : localisation des stations de relevage utilisées pour l'étude de la pollution organique (a) et métallique (b)

Les caractérisations de la pollution organique (teneur en matière organique et hydrocarbures) et de la pollution métallique ont respectivement été réalisées en s'appuyant sur 16 SR (surface drainée de 8 ha) et 33 SR (surface drainée de 35 ha).

II.2 Procédures analytiques

II.2.1 Mesure des paramètres physico-chimiques

Une caractérisation de la nature physico-chimique des sédiments de SR a été effectuée. L'humidité et les teneurs en matière organique (MO) ont été mesurées sur les échantillons provenant des 16 SR présentées en Figure 3a. Les mesures des teneurs en eau ont été réalisées par séchage dans une étuve à 40°C jusqu'à poids constant. Les mesures des teneurs en MO ont été réalisées par calcination à 480°C selon la norme AFNOR NFU-44-160.

II.2.2 Analyse des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques

Conditionnement du matériel d'extraction. Afin d'éviter toute contamination de la verrerie utilisée lors de l'extraction des hydrocarbures, plusieurs précautions ont été respectées. L'ensemble des solvants organiques (CH_2Cl_2 , CH_3OH , C_6H_{14}) a été purifié par distillation

avant usage. La verrerie a été traitée comme suit : (1) nettoyage dans une solution de Decon (Prolabo) à 5 % avec de l'eau osmosée (Milli-Ro 5 Plus, Millipore), (2) rinçage à l'eau osmosée, (3) grillage dans un four à 450°C pour éliminer toute trace d'impuretés organiques.

Extraction et séparation des hydrocarbures particulaires. Les sédiments frais sont placés dans une étuve à 40°C jusqu'à poids constant. Une masse sèche d'environ 500 mg est prélevée. Avant d'extraire les hydrocarbures dans cette matrice, des étalons internes deutériés sont ajoutés. Pour les hydrocarbures aromatiques, le naphthalène D8, le phénanthrène D10, le pyrène D10, le benzo[a]pyrène D12, le benzo[ghi]pérylène D12, et pour les hydrocarbures aliphatiques, le dodécane D26, le tétracosane D50 et le triacontane D62. Les 500 mg de matière sèche sont alors extraits par extraction micro-ondes (Soxwave) dans un mélange constitué de 35 ml de CH₂Cl₂ et 5 ml de CH₃OH. La fraction organique est ensuite concentrée à 5 ml avec un évaporateur rotatif (Büchi) à température ambiante sous vide. La fraction ainsi obtenue est évaporée à sec sous flux d'azote (N5.0, Linde Gaz). L'extrait sec est repris dans 500 µl de C₆H₁₄. La séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques contenus dans cet aliquote est réalisée sur une colonne de verre (5.5 mm de diamètre par 30 cm de longueur) contenant 2 g de silice activée (Aldrich, 70-230 mesh, 60 Å), en éluant, après conditionnement, respectivement avec 4 ml de C₆H₁₄ puis 6 ml d'un mélange C₆H₁₄/CH₂Cl₂ (80/20, v/v). Les hydrocarbures aliphatiques sont élués avec le C₆H₁₄ (F1) et les hydrocarbures aromatiques avec le mélange C₆H₁₄-CH₂Cl₂ (F2). F1 et F2 sont ensuite évaporés jusqu'à un volume de 50-100 µl sous flux d'azote avant quantification.

Analyse chromatographique par CG-SM. Les hydrocarbures, aliphatiques et aromatiques, sont quantifiés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) sur un appareil GCD 1800 A (Hewlett Packard). La colonne utilisée est une colonne capillaire PONA (50 m x 0.20 mm DI). Le gaz vecteur est de l'hélium (qualité 5.6, Linde Gaz) à un débit de 1.0 ml/min. L'injecteur est à 300°C et le volume injecté est de 1 µl. La température est programmée de 70 à 300°C avec une rampe de température de 5°C/min. La température du détecteur est fixée à 280°C. La quantification des hydrocarbures est réalisée par l'intermédiaire des étalons standards internes suivant l'équation :

$$\text{équation (1)} \quad C_x = \frac{A_D}{A_x} \cdot C_D$$

où C_x, A_x et C_D, A_D sont les concentrations et les aires des pics correspondant respectivement à l'hydrocarbure à quantifier et à l'étalon interne deutérié. L'utilisation de plusieurs étalons internes deutériés permet de prendre en compte la variation de sensibilité d'un hydrocarbure à l'autre. L'extraction et la procédure de quantification ont été validées par l'utilisation d'un échantillon certifié : le sédiment marin SRM1941a (NIST) (Gonzalez *et al.*, 1999).

II.2.3 Analyse des métaux lourds

Sur l'ensemble des échantillons, le Fe, le Zn, le Pb, le Cu et le Cd ont été dosés. Ces éléments métalliques ont été mesurés par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction selon la norme AFNOR NF-ISO 11 885. L'ensemble des analyses a été effectué par des laboratoires agréés par le Ministère de l'Environnement, c'est à dire par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC).

III RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractéristiques des sédiments de station de relevage

III.1.1 Nature physico-chimique

Le Tableau 1, qui regroupe les paramètres physico-chimiques mesurés dans 16 SR, met en exergue une certaine variabilité de la nature du sédiment d'une SR à l'autre.

Tableau 1 : paramètres physico-chimiques (humidité et MO) et teneurs en hydrocarbures aliphatiques (HA) et aromatiques (HAP) mesurés dans les sédiments issus de 16 SR

Sites	Paramètres physico-chimiques (%)		Teneurs en hydrocarbures ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ms}$)	
	Humidité	MO	HA totaux	HAP totaux
1	50	13.7	311	23.5
2	68	25.6	145	23.6
3	70	16.6	35	55.6
4	35	5.5	45	29.7
5	67	22.2	41	43.3
6	67	22.9	125	15.2
7	79	36.8	216	17.3
8	23	1.4	36	12.4
9	82	29.7	230	31.1
10	53	13.6	78	4.6
11	53	22.4	111	41.9
12	47	11.3	25	19.7
13	75	25.8	569	26.4
14	59	31.5	81	46.4
15	65	23.5	77	19.5
16	54	17.8	76	19.3
Min	23	1.4	25	4.6
d10	41	8.4	35	13.8
d50	62	22.3	79	23.5
d90	77	30.6	270	44.9
Max	82	36.8	569	55.6

Les 1^{er} (d10), 5^{ème} (d50) et 9^{ème} (d90) déciles, calculés pour les 16 valeurs de teneurs en eau et en MO, témoignent de cette hétérogénéité. Ce constat est particulièrement prononcé pour les teneurs en MO qui sont comprises entre 1 et 37 % et pour lesquelles le rapport d90/d10 atteint 3,6. Les différences notées entre les SR semblent être en partie corrélées à la présence plus ou moins marquée de sources biologiques à proximité immédiate des tunnels. Ainsi par exemple, la SR n°9, située en face du jardin des Tuileries, est soumise à une forte contamination biologique et présente des sédiments fortement organiques (MO \approx 27 %). Inversement, la SR n°4, isolée de toute source biologique, présente des sédiments peu organiques (MO \approx 5 %). Nos résultats soulignent aussi le caractère local des contaminations biologiques. On observe, par exemple, que la SR n°10 (MO \approx 14 %), géographiquement proche de la SR n°9, n'est pas ou peu contaminée par les apports végétaux du jardin des Tuileries. De la même manière, le site n°7 (MO \approx 37 %) est largement contaminé par les débris végétaux alors que le site n°8 (MO \approx 1 %), situé à proximité, est exempt de tout apport biologique.

III.1.2 Teneurs en hydrocarbures

Le Tableau 1 synthétise les niveaux de contamination en Hydrocarbures Aliphatiques totaux (HA totaux) et Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques totaux (HAP totaux) mesurés dans les sédiments de 16 SR (Figure 3a). HA totaux désigne la somme des 24 *n*-alcanes compris entre *n*-C10 et *n*-C33 et de 2 isoprénoïdes (pristane et phytane). HAP totaux désigne la somme des 16 composés aromatiques de la liste prioritaire de l'US-EPA (Agence pour la Protection de l'Environnement Américaine).

Hydrocarbures aliphatiques. La teneur médiane en HA totaux est d'environ 80 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms (Tableau 1). De la même manière que pour les paramètres physico-chimiques, les niveaux de contamination varient fortement d'une SR à l'autre. Les valeurs minimale et maximale respectivement de 25 et 570 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms et le rapport d90/d10 proche de 8 témoignent de cette variabilité. Le caractère fluctuant des teneurs en HA totaux des sédiments urbains mis en évidence dans ce travail a été rapporté par de nombreux auteurs. Par exemple, Gavens *et al.* (1982) et Colombo *et al.* (1999) ont montré que la contamination en hydrocarbures aliphatiques de sédiments contaminés par des ruissellements urbains variait respectivement de 43 à 224 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms et 0.1 à 240 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms. Outre la variabilité, nous notons que les niveaux de contamination rapportés par ces auteurs sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans les sédiments de SR. Par ailleurs, les teneurs en HA totaux mesurées dans les sédiments de SR semblent être légèrement inférieures à celles observées dans les eaux de ruissellement de chaussées collectées au niveau des avaloirs. Lors des travaux menés dans le quartier du « Marais » (4^{ème} arrondissement, Paris), les niveaux de pollution en HA totaux de la fraction particulaire des eaux ruisselées ont, en effet, été estimés à 400-600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms (Gonzalez, 2001 ; Moilleron *et al.*, 2002). Cette différence est probablement la conséquence des phénomènes de dégradation auxquels sont soumises les molécules organiques au cours de leur stockage dans la chambre de collecte.

Hydrocarbures aromatiques. La teneur médiane en HAP totaux mesurée dans les sédiments de SR est de 24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms (Tableau 1). Contrairement aux HA, les niveaux de contamination sont relativement homogènes sur l'ensemble des SR puisque le rapport d90/d10 est proche de 3. La pollution en HAP des sédiments de SR semble comparable à celle des eaux de ruissellement de chaussées des axes routiers hautement fréquentés puisque Xanthopoulos et Hermann (1992) et Krein et Schorer (2000), dont les travaux concernaient des tronçons d'autoroutes, ont évalué les teneurs en HAP de la fraction particulaire des eaux de ruissellement à, respectivement, 17 et 16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms. Dans le cas de chaussées moins fréquentées, les niveaux de pollution en HAP sont moindres. En effet, les expérimentations menées dans le quartier résidentiel du « Marais » (4^{ème} arrondissement, Paris) ont montré que les teneurs en HAP de la fraction particulaire des eaux de ruissellement de rues mineures (rue Duval et Vieille du Temple) étaient comprises entre 1 et 5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms (Gonzalez *et al.*, 2000).

III.1.3 Teneurs en métaux lourds

Le Tableau 2 présente les teneurs en métaux lourds mesurées dans les sédiments prélevés dans 33 SR (Figure 3b). Les teneurs médianes en Fe, Zn, Pb, Cu et Cd ont respectivement été calculées à 27800, 1630, 770, 790 et 2,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms. Les fluctuations autour de ces valeurs médianes sont relativement faibles puisque, pour tous les métaux, les rapports d90/d10 sont inférieurs ou égaux à 3,5.

Tableau 2 : teneurs métalliques ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms) mesurées dans les sédiments issus de 33 SR

	Fe	Zn	Pb	Cu	Cd
Min	10546	237	161	114	0.8
d10	21353	798	420	330	1.6
d50	27842	1629	767	787	2.7
d90	36308	2824	1331	1141	4.6
Max	41000	4371	1614	2180	11.4

Les niveaux de pollution mesurés dans les sédiments de SR sont comparables à ceux des ruissellements de chaussées. Xanthopoulos et Hermann (1992) et Wüst *et al.* (1994) ont, en effet, rapporté que les teneurs en Zn, Pb et Cu dans la phase particulaire des eaux de ruissellement de chaussées étaient, respectivement, de 1720/1770, 1050/1220 et 540/570 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms. Nous notons cependant, qu'à l'exception du Zn pour lequel il existe une similarité entre notre teneur médiane (1630 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms) et celles de ces 2 études, nos teneurs en Pb et en Cu sont légèrement différentes de celles obtenues par ces 2 auteurs. Les niveaux de contamination en Pb des sédiments de SR (770 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms), plus faibles que ceux mesurés en 1992 et 1994, sont probablement la conséquence positive de la mise en place, ces 10 dernières années, d'une politique visant à diminuer les émissions de Pb par le parc automobile. Inversement, nos niveaux de pollution en Cu (790 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms) dépassent légèrement ceux rapportés par Xanthopoulos et Hermann (1992) et Wüst *et al.* (1994). Ce surplus de Cu est vraisemblablement lié aux caractéristiques du trafic automobile des voies sur berges et voies périphériques. La haute fréquentation et surtout la saturation quotidienne de ces 2 axes induisent une utilisation intensive des systèmes de freinage. Or, de nombreuses études, focalisées sur les émissions métalliques du trafic routier, ont montré que l'abrasion des plaquettes de frein génère localement de grandes quantités de Cu (Sternbeck *et al.*, 2002 ; Weckwerth, 2001).

III.2 Signatures des hydrocarbures associés aux sédiments de stations de relevage

Ce paragraphe est consacré à l'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux sédiments de SR. L'objectif est de déterminer l'origine des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques en combinant différents outils (identification de molécules spécifiques, ratios, etc.).

III.2.1 Hydrocarbures aliphatiques

Hydrocarbures aliphatiques résolus. Plus de 20 composés aliphatiques résolus (*n*-C10 à *n*-C33) et 2 isoprénoïdes (pristane et phytane) ont été identifiés dans les sédiments de SR. La Figure 4 représente les distributions relatives en HA pour chacune des SR. Cette figure met clairement en évidence le profil bimodal des distributions avec une première bosse centrée autour des composés pristane, *n*-C18 et phytane et une seconde bosse située autour des composés *n*-C27 et *n*-C29. L'abondance de *n*-C18 est indicative d'une contamination pétrolière (huiles moteurs) (Colombo *et al.*, 1989) tandis que celle des *n*-C27 et *n*-C29 est le reflet d'une contamination d'origine biologique et plus particulièrement végétale (Aboukassim et Simoneit, 1995 ; Moreda *et al.*, 1998). Cependant, bien que l'ensemble des distributions présente des profils bimodaux, les importances relatives de chacune des 2 bosses varient d'une SR à l'autre. Dans certaines SR, la bosse axée autour de *n*-C18 est prépondérante (cas des SR n°1, 8, 13, 16), témoignant de la prédominance des apports pétroliers, alors que pour d'autres, la bosse centrée autour de *n*-C27 et *n*-C29 est plus importante (cas des SR n°2, 5, 6, 11, 15) reflétant la prédominance des apports biologiques.

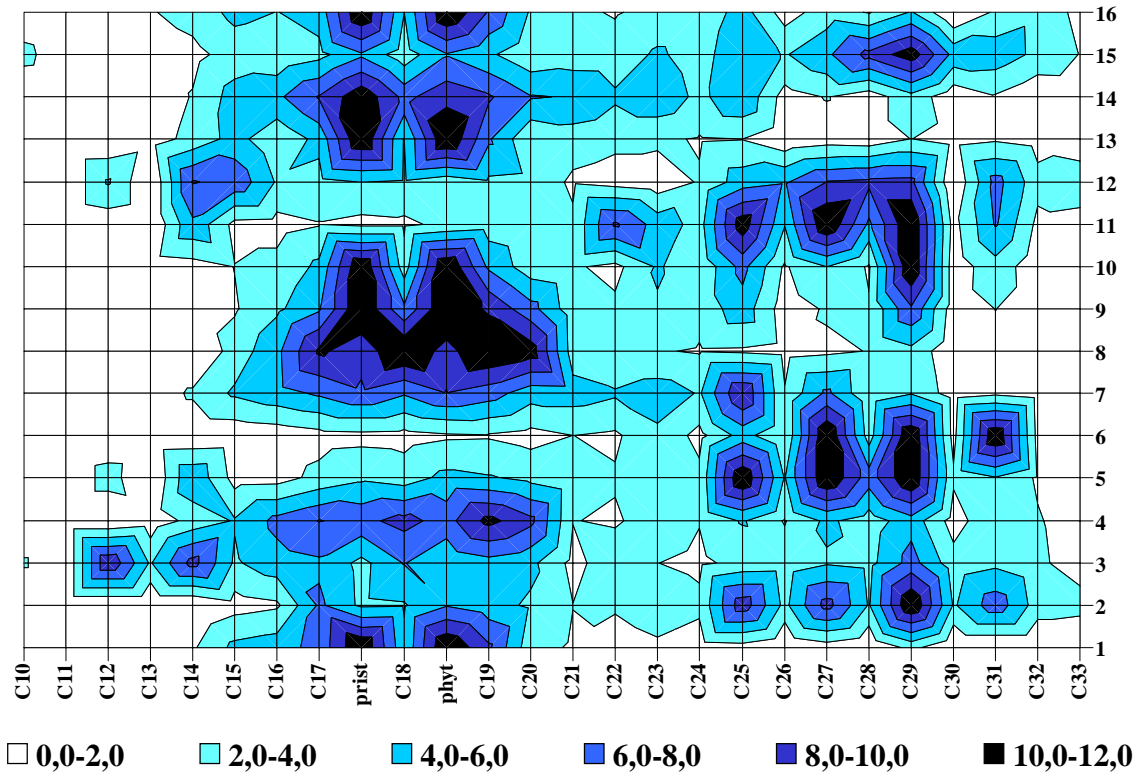


Figure 4 : distribution (%) des hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments de 16 SR

Afin de déterminer le type d'apport majoritaire en HA, le ratio entre les composés de bas poids moléculaire (≤ 20 carbones) et les composés de haut poids moléculaire (> 20 carbones) est communément utilisé (BPM/HPM). Il est admis qu'un rapport BPM/HPM inférieur à l'unité est le témoin d'une contamination biologique prédominante alors qu'un rapport supérieur à cette valeur indique que l'origine de la pollution est majoritairement pétrolière (Colombo *et al.*, 1989 ; Moreda *et al.*, 1998). Les valeurs de ces ratios et, en particulier, l'écart important entre les d10 et d90 respectivement calculés à 0,38 et 3,8 ($d90/d10 = 10$) mettent en exergue la variabilité de l'origine des HA d'une SR à l'autre (Tableau 3). Pour certaines SR (groupe 1 constitué des sites n°1, 8, 13 et 16), le ratio est compris entre 2,3 et 8,6, confirmant le caractère majoritairement pétrolier de la contamination en HA alors que pour d'autres (groupe 2 constitué des sites n°2, 5, 6, 11, 15), caractérisés par des ratios inférieurs à 0,6, la contamination biologique semble prédominante. Pour d'autres sites (n°7, 10, 12), les ratios proches de l'unité témoignent d'un équilibre entre les apports biologique et pétrolier en composés aliphatiques.

La détermination de l'origine de la contamination en HA peut aussi s'appuyer sur la proportion de composés aliphatiques à chaînes carbonées impaires. Ces derniers, largement majoritaires dans les végétaux, constituent, en effet, des traceurs de la pollution biologique. Des outils tels que le rapport Σn -alcanes/ n -C16 ou l'indice du carbone préférentiel (CPI : Carbon Preference Index), correspondant au rapport entre les n -alcanes impairs et les n -alcanes pairs, ont été définis. Il est admis que les valeurs du ratio Σn -alcanes/ n -C16 sont importantes (≈ 50) dans le cas d'une contamination biologique et plus faible (≈ 15) dans le cas d'une pollution pétrolière (Colombo *et al.*, 1989). De même, des valeurs de CPI proches de l'unité sont typiques des pollutions pétrolières alors que des valeurs plus importantes, de l'ordre de 4-5, sont révélatrices d'une contamination d'origine biologique (Bomboi et

Hernandez, 1990 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Wang *et al.*, 1997). Le Tableau 3 met en évidence l'hétérogénéité des valeurs de ces indices entre les différents SR.

Tableau 3 : indices aliphatiques et aromatiques calculés pour les sédiments de 16 SR

	Indices aliphatiques					Indices aromatiques			
	BPM/HPM	UCM	UCM/R	CPI (>20)	Σ alc/C16	BMP/HPM	P/A	Fluo/Pyr	BaA/Chry
1	8.6	10515	34	3.8	20	0.4	120	1.4	0.7
2	0.5	2659	18	2.7	60	0.1	55	0.7	0.5
3	1.8	338	10	1.3	20	1.3	0.1	0.5	1.1
4	1.8	731	16	1.9	15	0.2	86	0.4	0.5
5	0.5	2192	53	2.4	81	1.2	0.2	0.5	0.9
6	0.1	1998	16	7.3	135	0.4	57	0.7	3.5
7	1.2	6711	31	2.2	19	0.4	7	0.9	0.5
8	3.8	682	19	1.7	18	0.1	24	0.9	0.5
9	1.9	11485	50	2.5	28	1.1	0.2	0.5	1.1
10	1.2	3272	42	4.4	40	1.3	0.2	0.5	0.8
11	0.3	4397	40	2.2	77	0.2	26	0.6	0.5
12	0.9	1732	70	1.7	27	0.2	23	0.8	0.5
13	3.8	29382	52	1.6	41	0.2	40	0.7	0.4
14	1.8	3544	44	2.3	18	1.2	0.3	0.6	0.9
15	0.6	4751	62	1.4	42	0.9	0.3	0.5	1.3
16	2.3	2884	38	1.9	26	0.2	3	0.7	0.5
min	0.1	338	10	1.3	15	0.1	0.1	0.38	0.42
d10	0.4	707	16	1.5	18	0.2	0.2	0.46	0.46
d50	1.5	3078	39	2.2	28	0.4	15.1	0.65	0.62
d90	3.8	11000	57	4.1	79	1.2	71.4	0.89	1.18
max	8.6	29382	70	7.3	135	1.3	120.4	1.42	3.50

Pour les indices aliphatiques : BPM = Bas Poids Moléculaire (≤ 20 carbones) ; HPM = Haut Poids Moléculaire (> 20 carbones) ; UCM = Unresolved Complex Mixture (composés aliphatiques non résolus) ; R = Resolved (composés aliphatiques résolus) ; CPI = Carbon Preference Index (indice du carbone préférentiel) ; Σ alc = somme des *n*-alcanes. **Pour les indices aromatiques :** BPM = Bas Poids Moléculaire (2, 3 cycles) ; HPM = Haut Poids Moléculaire (4 à 6 cycles) ; P = Phénanthrène ; A = Anthracène ; Fluo = Fluoranthène ; Pyr = Pyrène ; BaA = Benzo[a]Anthracène ; Chry = Chrysène.

Ainsi, les valeurs du ratio Σn -alcanes/*n*-C16 sont assez faibles dans les SR du groupe 1 (20 à 40) et plus élevées dans celles du groupe 2 (40 à 140). De la même manière, si l'on excepte la SR n°1, les CPI des SR du groupe 1 sont relativement proches de l'unité (1,6 à 1,9) alors que ceux du groupe 2 sont compris entre 1,4 et 7,3. Ces résultats tendent à confirmer les informations apportées par le rapport BPM/HPM, à savoir que la pollution en HA provient de la combinaison d'apports biologiques et pétroliers et que, d'une SR à l'autre, les contributions relatives de ces 2 types d'apports varient.

Hydrocarbures aliphatiques non résolus. La chromatographie gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse ne résout pas et n'identifie donc pas une proportion substantielle des hydrocarbures présents dans les échantillons. On fait généralement référence à l'ensemble de ces composés sous le nom d'UCM (Unresolved Complex Mixture) (Gough et Rowland, 1990). La présence de ces hydrocarbures détectés mais non résolus est à l'origine d'une enveloppe ou bosse dont l'aire est délimitée dans sa partie inférieure par la ligne de base du solvant et dans sa partie supérieure par la courbe définissant la ligne de base des pics résolus (Figure 5). L'UCM est un moyen d'identification des contaminations pétrolières. En effet, contrairement aux chromatogrammes d'hydrocarbures biologiques caractérisés par l'absence de bosse, nous notons sur les chromatogrammes des échantillons d'origine pétrolière la présence d'une bosse. Des travaux antérieurs ont montré que cette enveloppe était particulièrement prononcée pour les échantillons contaminés par des produits pétroliers

biodégradés ou certaines fractions plus raffinées telles que les huiles lubrifiantes (Gough et Rowland, 1990 ; Wang *et al.*, 1999). Afin de quantifier l'importance de l'UCM, des indices ont été élaborés par différents auteurs. Un des indices les plus utilisés est le rapport UCM / hydrocarbures Résolus (UCM/R).

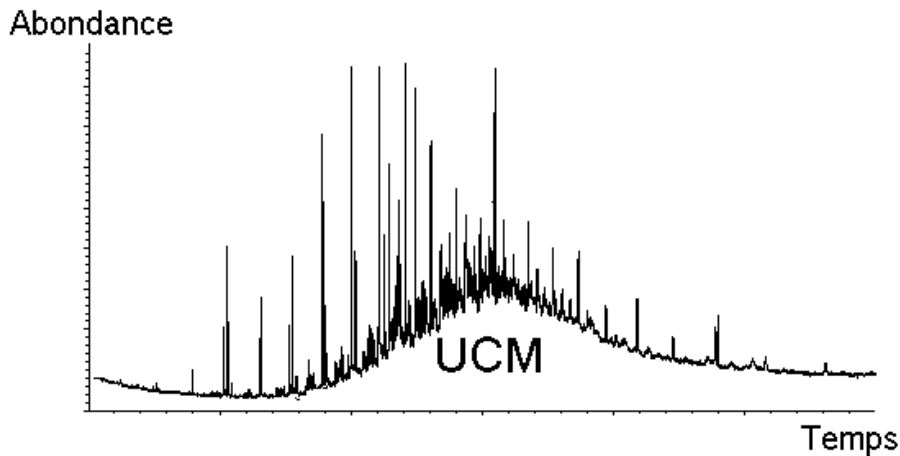


Figure 5 : chromatogramme présentant un UCM

Pour tous les sédiments de SR, l'UCM est la composante majoritaire de la fraction aliphatique totale (composés résolus + UCM). Selon la SR considérée, l'UCM varie de 340 à 29400 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms et représente de 91 à 99 % de la fraction aliphatique totale (Tableau 3). Cette prédominance des hydrocarbures non résolus est illustrée par les ratios UCM/R compris entre 10 et 70 (Tableau 3). Ces valeurs élevées soulignent la contribution marquée des apports pétroliers à la pollution en hydrocarbures de toutes les SR puisque, selon la littérature, des UCM/R supérieurs à 2 sont caractéristiques des pollutions pétrolières (Aboukassim et Simoneit, 1995 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Simoneit, 1989).

III.2.2 Hydrocarbures aromatiques

L'étude de la distribution en composés aromatiques constitue une source d'informations intéressante dans l'optique de l'identification de l'origine de la pollution et, en particulier, de la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières.

La répartition globale des HAP constitue un premier outil efficace pour la discrimination des sources d'hydrocarbures. Elle est fondée sur le principe de base selon lequel la distribution en HAP est dominée par des composés lourds (4 à 6 cycles) dans le cas de contaminations pyrolytiques et par des composés plus légers (2 et 3 cycles) dans le cas de pollutions pétrolières (Soclo *et al.*, 2000 ; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Ainsi, les valeurs du rapport BPM/HPM inférieures à l'unité dans près de 70 % des sites ainsi que la valeur médiane calculée à 0,4 témoignent de la contribution marquée des sources pyrolytiques à la pollution en HAP des sédiments de SR (Tableau 3).

La détermination de l'origine de la pollution peut s'appuyer sur l'identification de composés caractéristiques, voire spécifiques, de certaines sources. La Figure 6, qui présente les distributions en HAP de 16 SR, met en exergue l'homogénéité des distributions dans l'ensemble des sites. Dans toutes les SR, le Phénanthrène (P), le Fluoranthène (Fluo) et le Pyrène (Pyr) sont majoritaires. Ces 3 composés représentent de 25 à 70 % des HAP totaux, la valeur médiane étant de 47 %. La présence dans ce groupe du Fluo et du Pyr témoigne de l'importance des apports pyrolytiques puisque ces composés sont considérés, par de nombreux auteurs, comme des produits provenant de la condensation à haute température de

composés aromatiques de faibles poids moléculaires (Colombo *et al.*, 1989 ; Khalili, 1995; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Certains auteurs vont au-delà et considèrent le Fluo comme un indicateur de la combustion liée aux sources mobiles (Dorr *et al.*, 1996 ; Yang *et al.*, 1998).

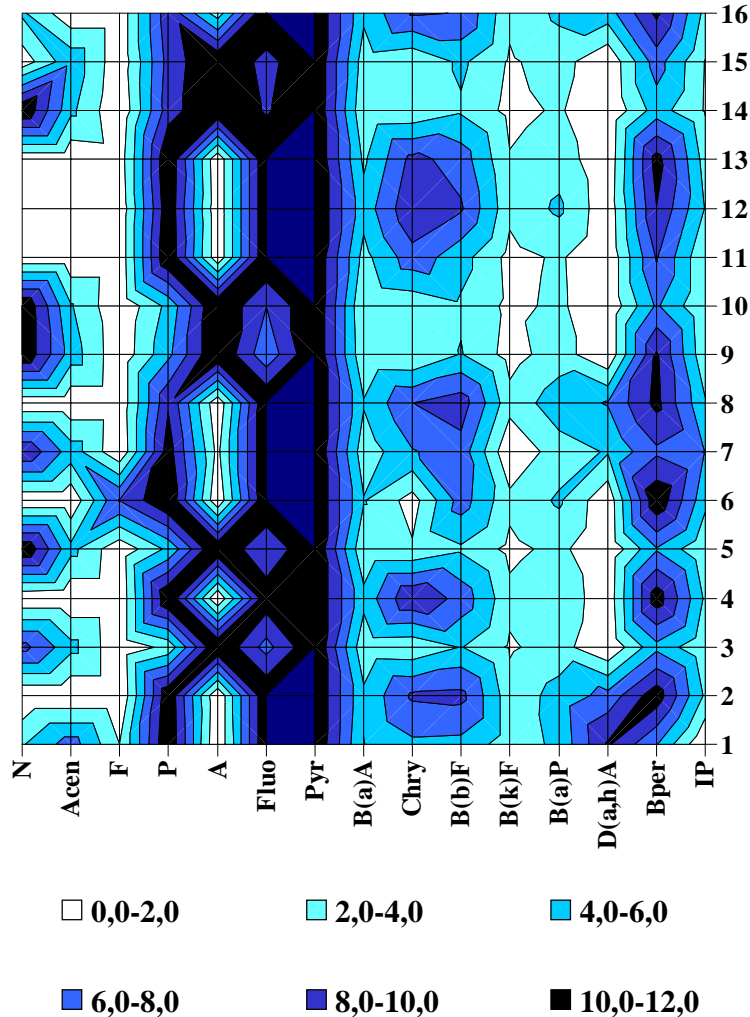


Figure 6 : distribution (%) des HAP dans les sédiments de 16 SR

Outre la prédominance de ce groupe de HAP, la Figure 6 met en relief les abondances en Chrysène (Chry) (6 % des HAP totaux) et en Benzo[ghi]pérylène (Bper) (9 % des HAP totaux). Le Chry est lui aussi un composé caractéristique de la contamination par les sources pyrolytiques. Selon Zeng et Vista (1997) les échantillons contaminés par des hydrocarbures émanant de processus de combustion présentent une abondance en Chry alors que ceux contaminés par des hydrocarbures autres (pétroliers + biologiques) ont une concentration en Chry moindre. La présence marquée de Bper, unanimement reconnu comme étant un traceur des échappements automobiles (Cass, 1998 ; Fraser *et al.*, 1998 ; Freeman et Cattel, 1990 ; Sharma *et al.*, 1997), permet, quant à elle, d'identifier les particules d'échappements comme une source prépondérante de contamination en HAP des sédiments de SR.

Afin de déterminer l'origine des contaminations en HAP, un certain nombre d'indices a été établi. Parmi les plus fréquemment utilisés, figurent les ratios Phénanthrène / Anthracène (P/A), Fluoranthène / Pyrène (Fluo/Pyr) et Benzo(a)Anthracène / Chrysène (BaA/Chry). Le rapport P/A est faible (4 à 10) pour les HAP émis lors des processus de combustion, alors

qu'il est assez important pour les HAP d'origine pétrolière (Budzinski *et al.*, 1997 ; Zeng et Vista, 1997). Ainsi Budzinski, dans le cadre de son étude sur des sédiments marins (Budzinski *et al.*, 1997), a défini deux classes. La première d'entre elles correspond aux entrées pétrolières et est caractérisée par un $P/A > 10$. La seconde correspond aux origines pyrolytiques et est caractérisée par un $P/A < 10$. Le ratio Fluo/Pyr semble, au regard de la littérature, pouvoir être aussi utilisé pour la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières. Une valeur inférieure à l'unité étant le témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur supérieure à 1 serait la conséquence d'une contamination pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997 ; Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999). De la même manière, le rapport $B(a)A/Chry$ est plus faible pour des HAP d'origine pétrolière que pour ceux d'origine pyrolytique (Zeng et Vista, 1997). Le Tableau 3 synthétise les valeurs de ces 3 ratios pour les sédiments de SR. Nous observons que, dans 50 % des SR, le ratio P/A est supérieur à 10 (valeur médiane de 15,1) et que, dans la quasi-totalité des sites, les rapports Fluo/Pyr et $BaA/Chry$ sont inférieurs à l'unité (valeurs médianes respectivement de 0,65 et 0,62). La contamination pyrolytique mise en évidence précédemment n'est donc pas exclusive puisque les valeurs de ces ratios soulignent la contribution des sources pétrolières, telles que les huiles lubrifiantes et graisses automobiles, à la pollution en HAP des SR.

IV CONCLUSION

En 2000, un programme de recherche visant à améliorer notre connaissance du transport des hydrocarbures et des métaux, depuis leur émission jusque leur introduction dans le réseau d'assainissement, a été initié au Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement. Cette étude, intégrée dans ce programme, a pour but de caractériser la pollution pénétrant dans le réseau via l'une des principales VIRA : les ruissellements de chaussées.

Les niveaux de pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques des ruissellements de chaussées, respectivement estimés à 80 et 24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ms}$, sont comparables à ceux rapportés par la littérature. De la même manière, les niveaux de pollution en métaux sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans les études antérieures. Cependant, une diminution des teneurs en Pb, conséquence positive de la récente limitation des émissions automobiles, et une augmentation des teneurs en Cu, probablement liée à l'utilisation intensive des systèmes de freinage sur les axes routiers considérés, ont été notées. De plus, l'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux sédiments de SR a souligné l'existence de contaminations d'origines diverses. La pollution en composés aliphatiques provient, en effet, de la combinaison d'apports biologiques (organes végétaux) et pétroliers (huiles lubrifiantes, carburants, etc.) alors que la pollution en composés aromatiques a une origine majoritairement pyrolytique (particules d'échappement) avec des traces de contaminations pétrolières.

La caractérisation fine de la pollution introduite dans le réseau d'assainissement via les VIRA est indispensable à la compréhension des phénomènes de transfert et de stockage de polluants dans le réseau. Il semble donc primordial d'étendre notre champ de prospection à l'ensemble des VIRA c'est-à-dire de s'intéresser aux ruissellements de toitures et aux apports directs (effluents domestiques, industriels, etc.). La connaissance de l'ensemble des voies d'introduction des polluants dans le réseau permettra, en effet, la mise en place de systèmes de prévention ou de lutte contre la pollution dans le réseau.

V REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABOULKASSIM T. et SIMONEIT B. (1995). "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt : sources and applications". *Environmental Science and Technology* 29, 2473-2483.

BOMBOI M.T. et HERNANDEZ, A. (1990). "Hydrocarbons in urban runoff : their contribution to the wastewaters". *Water Research* 25, 557-565.

BOULABASSI I. et SALIOT A. (1993). "Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)". *Oceanologica Acta* 16, 145-161.

BUDZINSKI H., JONES I., BELLOCQ C., PIERARD P. et GARRIGUES, P. (1997). "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary". *Marine Chemistry* 58, 85-97.

CASS G.R. (1998). "Organic molecular tracers for particulate air pollution sources". *Trends in Analytical Chemistry* 17, 356-366.

COLOMBO J.C., LANDONI P. et BILOS C. (1999). "Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in "La Plata" area, Argentina". *Environmental Pollution* 104, 305-314.

COLOMBO J.C., PELLETIER E., BROCHU C. et KHALIL M. (1989). "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina". *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.

DORR G., HIPPELEIN M., KAUPP H. et HUTZINGER O. (1996). "Baseline contamination assessment for a new resource facility in Germany .6. Levels and profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in ambient air". *Chemosphere* 33, 1569-1578.

FRASER M., CASS G., SIMONEIT B. et RASMUSSEN R.A. (1998). "Air quality model evaluation data for organics. C6-C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds". *Environmental Science and Technology* 32, 1760-1770.

FREEMAN D.J. et CATTEL C.R. (1990). "Woodburning as source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons". *Environmental Science and Technology* 24, 1581-1585.

GAVENS A., REVITT D.M. et ELLIS J.B. (1982). "Hydrocarbon accumulation in freshwater sediments of an urban catchment". *Hydrobiologia* 91, 285-292.

GONZALEZ A. (2001). "Transport et distribution des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans le bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris". Thèse de doctorat, Université de Paris XII. 313 p.

GONZALEZ A., GARNAUD S., CARPENTIER S., MOILLERON R. et THEVENOT, D.R. (1999). "Significance of dissolved and particulate metal and hydrocarbon determinations in urban runoff samples". *Proceedings of the 8th international conference on urban storm drainage, Sydney (Australia)* 4, 1816-1824.

GONZALEZ A., MOILLERON R., CHEBBO G. et THEVENOT D.R. (2000). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre". *Polycyclic Aromatic Compound Journal* 20, 1-19.

GOUGH M.A. et ROWLAND S. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum". *Letters to Nature* 344, 648-650.

KHALILI N.R. (1995). "PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions". *Atmospheric Environment* 29, 533-542.

KREIN A. et SCHORER M. (2000). "Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments" *Water, Air and Soil Pollution* 52, 1-21.

MOILLERON R., GONZALEZ A., CHEBBO G. et THEVENOT D.R. (2002). "Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre". *Water Research* 36, 1275-1285.

MOREDA J.M., ARRANZ A., FDEZ DE BETONO S., CID A. et ARRANZ J.F. (1998). "Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge". *The Science of the Total Environment* 220, 33-43.

MULLER M. (2002). "Identification et caractérisation des apports d'hydrocarbures au réseau d'assainissement de la ville de Paris". DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Université de Paris XII. 58 p.

SHARMA M., McBEAN E.A. et MARSALEK J. (1997). "Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in street and creek sediments". *Water Quality Research* 32, 23-35.

SIMONEIT B.R.T. (1989). "Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations". *Journal of Atmospheric Chemistry* 8, 251-275.

SOCLO H.H., GARRIGUES P. et EWALD M. (2000). "Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas". *Marine Pollution Bulletin* 40, 387-396.

Sternbeck J., Sjödin A. et Andréasson K. (2002). "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies". *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.

WANG Z., FINGAS M., LANDRIAULT M., SIGOUIN L., FENG Y. et MULLIN J. (1997). "Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds". *Journal of Chromatography* 775, 251-265.

WANG Z., FINGAS M. et PAGE D.S. (1999). "Oil spill identification". *Journal of Chromatography* 843, 369-411.

WECKWERTH G. (2001). "Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany)". *Atmospheric Environment* 35, 5525-5536.

WUST W., KERN U. et HERMANN R. (1994). "Street wash-off behaviour of heavy metals, polyaromatic hydrocarbons and nitrophenols". *The Science of the Total Environment* 146, 457-463.

XANTHOPOULOS C. et HERMANN R. (1992). "Sources of pollution of stormwater runoff from urban areas". *Pollutec-Novatech proceedings, Lyon (France)*, 43-53.

YANG H.H., LEE W.J., CHEN S.J. et LAI S.O. (1998). "PAH emission from various industrial stacks". *Journal of Hazardous Materials* 60, 159-174.

ZENG E.Y. et VISTA C.L. (1997). "Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California.1. Source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 179-188.

HYDROCARBURES ET METAUX ASSOCIES AUX EAUX DE LAVAGE DE LA VOIRIE : CAS DE LA VILLE DE PARIS

(LA REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, EN PREPARATION)

V Rocher*, S Azimi*, R Moilleron*, G Chebbo****

*Cereve, Université Paris XII, Faculté de Sciences et Technologie, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

**Cereve, ENPC, Cité Descartes, 6-8 avenue Blaise Pascal, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

***Faculté de Génie, Université Libanaise, Route de l'Aéroport, Beyrouth, Liban.

I INTRODUCTION

Dans la plupart des grandes agglomérations urbaines, d'importants moyens humains et financiers sont employés pour le lavage de la voirie (rues, trottoirs, caniveaux). Cet effort consenti par les municipalités, est destiné à éviter l'encrassement des surfaces urbaines et à assurer des conditions sanitaires satisfaisantes.

Il existe différentes méthodes de lavage : le balayage manuel, le lavage au jet sous pression et l'aspiration mécanique. Le balayage manuel, réalisé quotidiennement dans les grandes agglomérations, consiste en un lavage des caniveaux par ouverture des bornes fontaine et un balayage de tous les déchets visibles vers l'avaloir. Le lavage au jet d'eau sous pression est effectué par des arroseuses-laveuses équipées de jets d'eau. L'eau utilisée est prélevée au niveau des bornes fontaine et aucun produit n'est ajouté. La vitesse de déplacement de ces véhicules varie, en fonction des caractéristiques du site à nettoyer, de 1 à 8 km.h⁻¹ et la vitesse moyenne est évaluée à 2 km.h⁻¹ (Garnaud, 1999). Dans le cas de grandes agglomérations, ce type de lavage est effectué plusieurs fois par semaine. Le lavage par aspiration mécanique est réalisé grâce à des aspiratrices de chaussées motorisées équipées d'un gicleur, servant à humecter la chaussée devant l'engin, d'une buse d'aspiration centrale et de 2 brosses rotatives balayant une largeur de 1 à 2 m. Les déchets ainsi récupérés sont stockés dans une cuve. Ce type d'engin nettoie le caniveau et une largeur de chaussée d'environ 1 m. Dans les grandes villes, le lavage par aspiration est effectué quotidiennement.

Quelle que soit la méthode utilisée, le lavage de la voirie entraîne l'introduction de polluants dans le réseau d'assainissement. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes focalisés sur le lavage au jet d'eau sous pression. L'objectif est de caractériser quantitativement et qualitativement la pollution en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux (métaux lourds et éléments majeurs) introduite dans le réseau lors du lavage de la voirie au jet d'eau sous pression.

II MATERIEL ET METHODE

II.1 Sites

Les expérimentations ont été menées dans le quartier résidentiel du Marais (centre de Paris, 4^{ème} arrondissement) et dans le 13^{ème} arrondissement de Paris (Place d'Italie) (Figure 1).

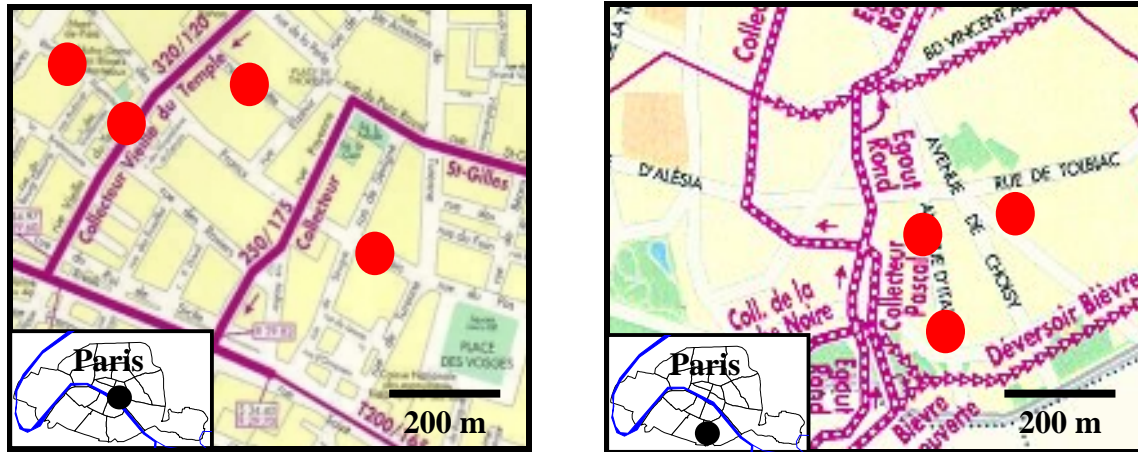


Figure 1 : localisation des sites d'échantillonnage des eaux de lavage de la voirie

Dans le quartier du Marais, les prélèvements ont été réalisés dans 4 rues différentes : rue Vieille du Temple, Francs Bourgeois, Rambuteau et Blanc Manteau. Ces 4 rues sont caractérisées par un revêtement en asphalté de bonne qualité et par un trafic routier modéré. Dans le 13^{ème} arrondissement, les prélèvements ont été effectués sur une grande avenue (avenue d'Italie) au trafic relativement dense et sur une place accueillant de façon bi-hebdomadaire un marché de légumes.

II.2 Procédures d'échantillonnage

Les campagnes de prélèvement ont été menées en collaboration avec le Service Technique de la Propreté de la ville de Paris (STPP). Les équipes du STPP ont reproduit, pour nos expérimentations, le lavage qu'elles effectuent habituellement dans le cadre de leurs fonctions (2 à 3 fois / semaine). Ainsi, des portions de chaussées comprenant le trottoir, le caniveau et une demi-route ont été nettoyées sur une longueur de 5 m (Figure 2).

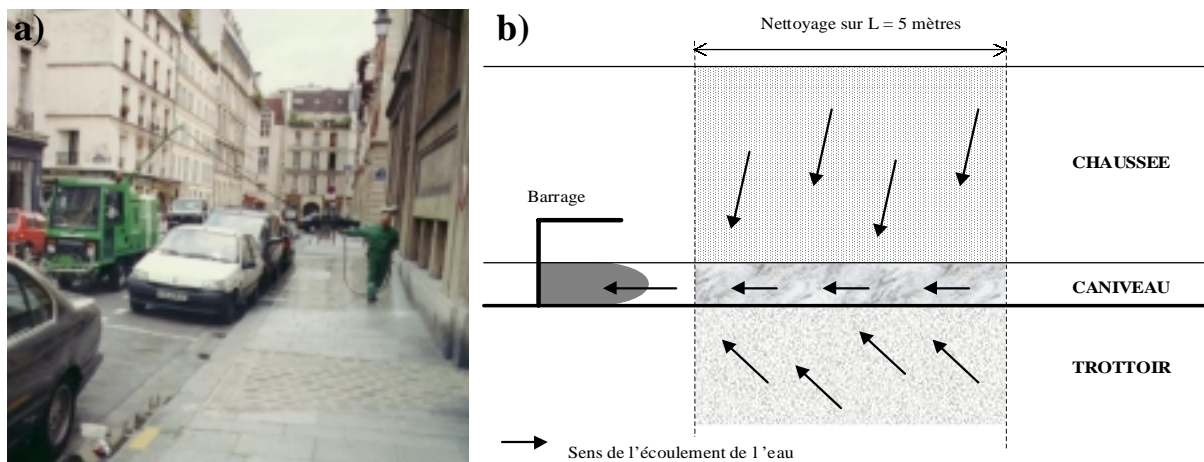


Figure 2 : (a) lavage au jet d'eau sous pression effectué sur la voirie du bassin versant du Marais à Paris et (b) schéma de principe du nettoyage des rues au jet

Les eaux de ruissellement produites par ce lavage ont été collectées, au niveau de l'avaloir, dans des bidons d'une contenance de 10 l. Sur l'ensemble du volume d'eau récupéré, un volume de 5 l a été prélevé pour analyse.

II.3 Procédures analytiques

II.3.1 Analyse des hydrocarbures

Les hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes compris entre *n*-C8 et *n*-C33 et 2 isoprénoïdes [pristane et phytane]) et les hydrocarbures aromatiques (16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA et leurs dérivés substitués) ont été dosés dans les phases dissoutes et particulaires de l'ensemble des échantillons.

Extraction des hydrocarbures particulaires et dissous. Un volume de 2,5 l d'échantillon est filtré en utilisant une succession de filtres de 2,7 (GF/F, Whatman) à 0,45 µm (Millipore) de porosité préalablement grillés (450°C) ou extraits (sonication dans un bain de CH₂Cl₂). La phase particulaire est placée dans une étuve à 40°C jusqu'à poids constant. Avant d'extraire les hydrocarbures de cette matrice, des étalons internes deutériés sont ajoutés. Une masse de matière sèche d'environ 500 mg est alors extraite par micro-ondes (Soxwave) dans un mélange constitué de 35 ml de CH₂Cl₂ et 5 ml de CH₃OH. La fraction organique est ensuite concentrée à 5 ml avec un évaporateur rotatif (Büchi) à température ambiante sous vide. La fraction ainsi obtenue est évaporée à sec sous flux d'azote (N5.0, Linde Gaz). L'extrait sec est repris dans 500 µl de C₆H₁₄. Après addition des étalons internes deutériés, la phase dissoute est extraite par simple extraction liquide-liquide en ajoutant successivement 4 volumes de 30 ml de CH₂Cl₂. Chacune des 4 fractions est mélangée avec le filtrat pendant 10 min. Avant la dernière extraction, le pH est ajusté à 2 par ajout de H₂SO₄. Les extraits sont ensuite combinés, séchés par ajout de CaCl₂ et concentrés avec un évaporateur rotatif jusqu'à un volume de 5 ml. La fraction ainsi obtenue est évaporée à sec sous flux d'azote, puis l'extrait sec est repris dans 500 µl de C₆H₁₄.

Séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. La séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques est réalisée sur une colonne de verre (5,5 mm de diamètre par 30 cm de longueur) contenant 2 g de silice activée (Aldrich, 70-230 mesh, 60 Å), en éluant, après conditionnement, respectivement avec 4 ml de C₆H₁₄ puis 6 ml d'un mélange C₆H₁₄/CH₂Cl₂ (80/20, v/v). Les hydrocarbures aliphatiques sont élués avec le C₆H₁₄ (F1) et les hydrocarbures aromatiques avec le mélange C₆H₁₄-CH₂Cl₂ (F2). F1 et F2 sont ensuite évaporés jusqu'à un volume de 50-100 µl sous flux d'azote avant quantification.

Analyse chromatographique par CG-SM. Les hydrocarbures, aliphatiques et aromatiques, sont quantifiés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) sur un appareil GCD 1800 A (Hewlett Packard). La colonne utilisée est une colonne capillaire PONA (50 m x 0.20 mm DI). Le gaz vecteur est de l'hélium (qualité 5,6, Linde Gaz) à un débit de 1,0 ml/min. L'injecteur est à 300°C et le volume injecté est de 1 µl. La température est programmée de 70 à 300°C avec une rampe de température de 5°C/min. La température du détecteur est fixée à 280°C. La quantification des hydrocarbures est réalisée par l'intermédiaire des étalons internes deutériés.

II.3.2 Analyse des métaux

Treize métaux lourds (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V et Zn) et 6 éléments majeurs (Ca, K, Mg, Na, P et S) ont été dosés dans les phases dissoutes et particulières de l'ensemble des échantillons.

Traitement des échantillons. Un volume de 2,5 l d'échantillon est filtré en utilisant des filtres de 0,45 µm de porosité (nitrate de cellulose, Sartorius). La fraction particulaire subit une digestion par un mélange d'acide nitrique, perchlorique et fluorhydrique dans des béchers en Téflon chauffés à 110°C sur des bancs à sable. Ce protocole dissout les argiles et les silicates et permet donc la récupération de la totalité des métaux. L'extrait liquide résultant de la digestion est évaporé à sec puis récupéré par 30 ml d'acide nitrique (1N). Cet aliquot est ensuite centrifugé (3000 g) afin d'agglomérer les résidus solides encore présents, et de ne garder que le substrat obtenu lors de la minéralisation. La solution ainsi obtenue est transvasée dans un flacon en polyéthylène de 100 ml et conservée à 5°C avant l'analyse. Un volume de 50 ml de la fraction dissoute est acidifié jusqu'à un pH de 1 par ajout d'acide nitrique concentré et est conservé à 5°C avant l'analyse.

Analyse par ICP-AES. Les éléments métalliques sont quantifiés par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES). L'appareil utilisé dans cette étude (Optima 3000, Perkin-Elmer) fonctionne en mode simultané, c'est à dire que tous les éléments sont analysés en même temps dans les mêmes conditions opératoires. Ces conditions d'analyses ont été optimisées pour un certain nombre d'éléments tels que Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr, Na et Si. La source d'émission utilisée est une torche à plasma axiale. Ce type de torche est particulièrement adapté pour nos analyses car la mesure des photons est effectuée dans l'axe du plasma ce qui permet d'intégrer l'ensemble des photons émis sur toute la longueur de la flamme de façon à obtenir une sensibilité maximale. L'appareil fonctionne avec un nébuliseur ultrasonique. Celui-ci permet de former des gouttes de même taille et « désolvatées » afin d'obtenir des limites de détection inférieures au µg.l⁻¹ pour la plupart des éléments.

III RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Teneurs en micropolluants

III.1.1 Cas des hydrocarbures

Les teneurs et concentrations en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ont été mesurées dans les phases particulaire et dissoute. Le tableau 1 synthétise les valeurs obtenues lors des expérimentations menées sur les différentes chaussées du 4^{ème} et du 13^{ème} arrondissement de Paris.

Hydrocarbures aliphatiques. Les teneurs en hydrocarbures aliphatiques sont relativement fluctuantes d'un site à l'autre puisqu'elles sont comprises entre 36 et 529 µg.g⁻¹ de matière sèche (ms) et que les premiers et derniers déciles (d10 et d90) ont respectivement été calculés à 40 et 330 µg.g⁻¹ ms (d90/d10 = 8). Ce même caractère fluctuant est observé pour les concentrations en hydrocarbures aliphatiques mesurées dans les phases dissoutes. Les concentrations sont, en effet, comprises entre 1,7 et 9,5 µg.l⁻¹ et les d10 et d90 sont respectivement de 1,8 et 11,1 µg.l⁻¹ (d10/d90 = 6,3). En dépit de cette variabilité, les niveaux médians de contamination des eaux de lavage de la voirie ont été estimés à 130 µg.g⁻¹ ms pour la phase particulaire et 4 µg.l⁻¹ pour la phase dissoute. Ces résultats mettent aussi en évidence

le caractère particulaire de la pollution en hydrocarbures aliphatiques des eaux de lavage. Le calcul de la répartition de la pollution entre les phases particulaire et dissoute a montré que 95 à 97 % de la charge polluante est fixée sur les matières en suspension (MES). Par ailleurs, le tableau 1 montre clairement que, pour l'ensemble des sites, les hydrocarbures non résolus (Unresolved Complex Mixture, UCM), c'est-à-dire l'ensemble des hydrocarbures détectés mais non identifiés en chromatographie gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse, est la composante majoritaire de la fraction aliphatique totale (composés résolus + UCM). Selon la chaussée considérée, l'UCM, exclusivement particulaire, varie de 2100 à 7800 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms et représente 92 à 98 % de la fraction aliphatique totale.

Tableau 1 : teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et concentrations ($\mu\text{g.l}^{-1}$) en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques mesurées dans les phases particulaire et dissoute des eaux de lavage de la voirie

Sites	n	Phase	HA totaux	UCM	HAP totaux	HAP sub.
Rue Vieille du Temple	1	P	529	5781	11,3	30,7
		D	9	< LD	< LD	< LD
Rue Francs Bourgeois	2	P	146	7767	18,8	17,0
		D	2	< LD	< LD	< LD
Rue Rambuteau	2	P	126	3665	4,2	5,4
		D	2	< LD	0,7	< LD
Rue du Blanc Manteau	1	P	82	5053	19,1	4,5
		D	4	< LD	0,3	< LD
Avenue d'Italie (amont)	1	P	36	2139	5,2	1,3
		D	2	< LD	< LD	< LD
Avenue d'Italie (aval)	1	P	42	2167	19,9	4,3
		D	4	< LD	< LD	< LD
Place du Marché	1	P	193	2319	1,1	0,2
		D	14	< LD	< LD	< LD

n : nombre de campagnes menées sur le site, LD = limite de détection.

Avec : P = Particulaire, D = Dissous, HA = Hydrocarbures aliphatiques, UCM = Unresolved Complex Mixture, HAP sub. = HAP substitués.

Hydrocarbures aromatiques. Tout comme pour les composés aliphatiques, les teneurs en HAP mesurées dans les MES des eaux de lavage de la voirie sont relativement fluctuantes d'un site à l'autre. Les teneurs varient de 1 à 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms et les d10 et d90 sont respectivement de 3 et 19 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms (d90/d10 = 7). Malgré cette variabilité, les niveaux de contamination médians en HAP ont été estimés à 11 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms. Des teneurs du même ordre de grandeur ont été mesurées lors de précédentes expérimentations menées sur le bassin versant du Marais en 1999. Bris *et al.* (1999) a, en effet, évalué à 15 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms la pollution médiane en HAP présente dans la phase particulaire des eaux de lavage de la voirie (d10 et d90 de 8 et 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms). Outre les HAP parents, nous notons la présence d'une quantité relativement importante de HAP substitués dans les eaux de lavage ; la teneur médiane étant de 4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms. Cependant, la fluctuation des teneurs est encore plus prononcée que pour les composés parents. Les teneurs sont, en effet, comprises entre 0 et 31 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms et les d10 et d90 sont respectivement de 1 et 22 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ms (d90/d10 = 25).

III.1.2 Cas des métaux

Les teneurs et concentrations en métaux lourds et éléments majeurs ont été mesurées dans les phases particulaire et dissoute. Le tableau 2 synthétise les valeurs obtenues lors des expérimentations menées sur les différentes chaussées du Marais dans le 4^{ème} arrondissement.

Tableau 2 : teneurs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) en métaux lourds et éléments majeurs mesurées dans les phases particulaire et dissoute des eaux de lavage de la voirie

	Phase particulaire						Phase dissoute						
	VT (n=1)	FB (n=1)	Ram (n=1)	BM (n=1)	d ₅₀	d ₉₀ /d ₁₀	VT (n=1)	FB (n=1)	Ram (n=1)	BM (n=1)	d ₅₀	d ₉₀ /d ₁₀	
Métaux lourds	Ba	479	360	412	456	434	1,3	96	73	126	68	85	1,7
	Cd	2,9	2,2	2,3	1,9	2,3	1,3	1,1	0,9	2,7	1,7	1,4	2,5
	Co	11	12	13	11	11	1,1	< LD	< LD	< LD	< LD	-	-
	Cr	42	62	39	46	44	1,4	< LD	< LD	< LD	< LD	-	-
	Cu	282	235	217	177	226	1,4	105	72	154	120	112	1,8
	Mn	201	245	263	172	223	1,4	18	21	28	15	19	1,7
	Ni	59	62	53	50	56	1,2	125	124	148	122	124	1,2
	Pb	598	451	522	440	487	1,3	40	90	60	59	60	1,8
	Sb	56	50	40	26	45	1,8	12	13	34	35	24	2,8
	Sr	1,5	1,5	1,1	1,2	1,3	1,4	9	13	19	10	12	1,8
	Ti	2,7	3,2	3,6	2,3	3,0	1,4	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	1,0
	V	129	170	165	112	147	1,4	89	75	79	75	77	1,1
Zn	1192	946	924	960	953	1,2	185	145	182	147	165	1,3	
Éléments majeurs	Ca	3387	3116	3469	2352	3251	1,3	39389	37300	41404	39217	39303	1,1
	K	9112	11592	8655	6669	8884	1,5	11531	8243	39771	18133	14832	3,6
	Mg	919	759	968	628	839	1,4	10778	11233	13897	10837	11035	1,2
	Na	810	571	571	849	690	1,5	804	692	903	753	779	1,2
	P*	163	121	148	147	147	1,2	11	3,8	41	26	18,2	6,2
	S	288	256	212	222	239	1,3	4621	4413	7191	4217	4517	1,5

*P en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, n : nombre de campagnes menées sur le site, LD = limite de détection.

Avec : VT = Vieille du Temple, FB = Francs Bourgeois, Ram = Rambuteau, BM = Blanc Manteau.

Ce tableau montre clairement que la fluctuation des teneurs en métaux lourds et éléments majeurs dans les eaux de lavage est faible. Les rapports d₉₀/d₁₀ sont compris entre 1,1 et 1,8 pour les métaux lourds et entre 1,2 et 1,5 pour les éléments majeurs. De la même manière, les concentrations en éléments métalliques dans la phase dissoute sont relativement constantes d'un échantillon à l'autre. Les rapports d₉₀/d₁₀ sont compris entre 1,1 et 2,8 pour les métaux lourds et entre 1,1 et 6,2 (cas du P) pour les éléments majeurs. Ce constat nous incite à penser qu'il existe une signature métallique caractéristique des eaux de lavage de la voirie des sites urbanisés. Cette signature est différente dans les phases particulaire et dissoute. La signature en métaux lourds observée dans la fraction particulaire est la suivante : Zn > Pb ≈ Ba > Cu ≈ Mn > V > Ni ≈ Sb ≈ Cr > Co > Ti ≈ Cd ≈ Sr. Dans la fraction dissoute, la distribution est : Zn > Ni ≈ Cu > Ba ≈ V ≈ Pb > Sb ≈ Mn ≈ Sr > Ti ≈ Cd > Co ≈ Cr. Pour les éléments majeurs, la distribution dans la phase particulaire est : P > K > Ca > Mg ≈ Na > S, et Ca > P > K ≈ Mg > S > Na dans la phase dissoute.

III.2 Flux de micropolluants entrant dans le réseau d'assainissement

III.2.1 Apport des eaux de lavage de la voirie

Des travaux antérieurs menés sur le quartier résidentiel du Marais ont permis d'évaluer les quantités de matière et les volumes d'eau pénétrant dans le réseau d'assainissement lors du lavage de la voirie (Gromaire *et al.*, 2000). Le tableau ci-dessous synthétise les principaux résultats obtenus lors de ces travaux. Comme la procédure de lavage concerne principalement le caniveau, les résultats sont donnés en masse de MES et volume d'eau générés par le lavage journalier d'une longueur de 1 m de caniveau.

Tableau 3 : volumes d'eau et quantités de MES pénétrant dans le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais via les eaux de lavage de la voirie (Gromaire *et al.*, 2000)

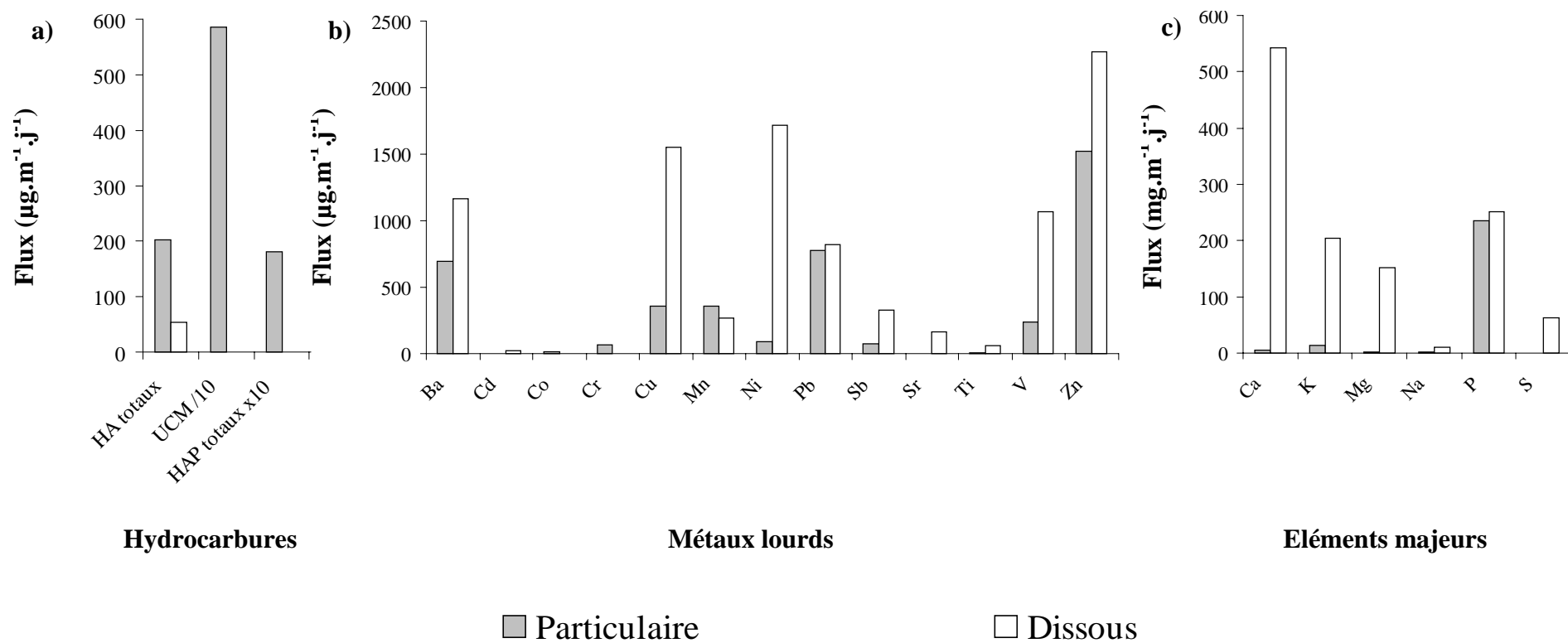
	d10	d50	d90
Volume d'eau ($\text{l.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	9,5	13,8	34,9
MES ($\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	0,8	1,6	3,1

En s'appuyant sur ces résultats, les flux d'hydrocarbures et métaux entrant dans le réseau via les eaux de lavage de la voirie ont été estimés. Les teneurs et concentrations médianes en micropolluants ont été multipliées par les flux médians de volumes d'eau et quantités de MES pénétrant dans le réseau. La figure 3 présente les flux d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques), de métaux lourds et d'éléments majeurs, en $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ou $\text{mg.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$, entrant dans le réseau sous forme particulaire et dissoute.

Cas des hydrocarbures. La figure 3a souligne le caractère particulaire de la pollution en hydrocarbures des eaux de lavage. La fraction particulaire apporte 80 % de la pollution totale (dissous + particulaire) en HA résolus et 100 % de la pollution totale en HA non résolus (UCM) et HAP. Les flux entrant totaux d'AH, d'UCM et de HAP ont respectivement été calculés à 250, 6000 et 18 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

Cas des métaux lourds. La figure 3b souligne le caractère majoritairement dissous des métaux lourds. A l'exception du Cd et du Co, exclusivement sous forme particulaire, et du Mn, dont la fraction particulaire représente près de 60 % du flux total, les métaux lourds sont préférentiellement véhiculés sous forme dissoute. La prédominance de la fraction dissoute est plus ou moins marquée selon les métaux considérés. En effet, pour le Ba, le Pb et le Zn la fraction dissoute représente entre 52 et 63 % du flux total, alors que pour les autres métaux (Cd, Cu, Ni, Sb, Sr, Ti et V) plus de 80 % de la charge polluante est véhiculée sous forme dissoute. Le métal le plus abondant dans les eaux de lavage est le Zn. Le flux total de Zn pénétrant dans le réseau d'assainissement est de 3800 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$. Des quantités assez importantes de Ba, Cu, Ni, Pb et V ont également été observées. Les flux totaux de ces 5 éléments sont compris entre 1300 et 1900 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$. La figure 3b souligne aussi la présence de Mn et Sb dans les eaux de lavage ; les flux totaux sont, pour ces 2 éléments respectivement de 600 et 400 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$. Nos résultats convergent partiellement avec ceux obtenus lors des précédents travaux entrepris sur ce même site (Gromaire *et al.*, 2000). Dans le cadre de ces travaux, les flux de Zn, Pb et Cu ont respectivement été estimés à 4600, 1100 et 600 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$. Les flux de Zn et Pb obtenus dans notre étude (3800/1600 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur (différence inférieure à 30 % entre les 2 études). Par contre, une différence assez importante, de l'ordre de 70 %, a été observée pour les flux de Cu. Nous avons calculé des flux de Cu de 1600 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$ alors que les précédents travaux faisaient état de flux de 600 $\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$ (Gromaire *et al.*, 2000).

Figure 3 : flux (a) d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$), (b) de métaux lourds ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$) et (c) d'éléments majeurs ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$) pénétrant dans le réseau d'assainissement, sous forme particulaire et dissoute, lors du lavage de la voirie



Cas des éléments majeurs. A l'exception du P pour lequel il existe un équilibre entre les phases dissoute et particulaire, les éléments majeurs sont principalement sous forme dissoute (figure 3c). La fraction dissoute représente pour le Ca, K, Mg, Na et S plus de 91 % du flux total. La figure 3c montre que les eaux de lavage apportent majoritairement du Ca et du P, puisque les flux totaux sont, pour ces 2 éléments, supérieurs à $500 \text{ mg.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$. Les flux de K et Mg, plus modérés, sont compris entre 150 et $220 \text{ }\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$. Enfin, cette figure souligne que les apports de Na et, dans une moindre mesure, de S par les eaux de lavage sont faibles (12 et $63 \text{ }\mu\text{g.m}^{-1}.\text{j}^{-1}$, respectivement).

III.2.2 Bilan massique à l'échelle du bassin versant du Marais

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer si la contribution des eaux de lavage de la voirie à la pollution en micropolluants du réseau d'assainissement est significative. Nous nous attacherons, en particulier, à comparer les flux de polluants entrant dans le réseau via les eaux de lavage et les ruissellements de toitures sur le bassin versant du Marais. Cette comparaison est possible dans la mesure où les travaux réalisés par Gromaire (1998) ont permis d'évaluer la répartition des surfaces urbaines en fonction de leur nature et de leur revêtement. Ces travaux, réalisés sur la base de visites détaillées de sites, de plans cadastraux et de photos aériennes du bassin versant, ont montré que les aires occupées par les toitures en zinc et ardoise, qui représentent 76 % de la surface totale de toitures, sont respectivement de 12,4 et 5 ha et que la voirie (chaussées + trottoirs), d'une longueur totale de 10,5 km, couvre 9,7 ha. Le tableau 4 synthétise les quantités d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux lourds pénétrant quotidiennement dans le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais par le biais des eaux de lavage de la voirie et des ruissellements des toitures en zinc et ardoise.

Tableau 4 : quantités d'hydrocarbures et métaux lourds, en g.j^{-1} , entrant dans le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais via les eaux de lavage de la voirie et les ruissellements de toitures

	Lavage voirie	Toitures (Rocher <i>et al.</i> , 2003)	
		Couverture en Ardoise	Couverture en Zinc
HA totaux	5,4	4,5	11,2
HAP totaux	0,38	0,04	0,11
Ba	39	0,5	0,9
Cd	0,5	0,01	0,01
Co	0,4	0,01	0,04
Cr	1,5	0,1	0,2
Cu	40	9,6	6,7
Mn	13,1	0,3	1,2
Ni	38	1,6	4,6
Pb	34	54	13
Sb	8,4	0,2	0,5
Sr	3,5	0,9	1,5
Ti	1,3	10,4	27,3
V	27	1,1	2,8
Zn	80	1,3	930

Cas des hydrocarbures. Les quantités de *n*-alcane apportées par le lavage de la voirie, estimées à $5,4 \text{ g.j}^{-1}$, sont plus faibles que celles apportées par les eaux de toitures estimées à $15,7 \text{ g.j}^{-1}$ ($4,5 + 11,2 \text{ g.j}^{-1}$) pour les couvertures en zinc et ardoise. Par contre, il semble que le lavage de la voirie génère des quantités de HAP supérieures à celles générées par les

ruissellements de toitures. En effet, les flux de HAP pénétrant dans le réseau lors du lavage de la voirie ont été estimés à environ $0,40 \text{ g.j}^{-1}$ alors que les ruissellements de toitures n'apportent que $0,04$ et $0,11 \text{ g.j}^{-1}$ respectivement pour les toitures en ardoise et zinc.

Cas des métaux lourds. Le tableau 4 souligne la forte contribution des eaux de lavage de la voirie à la pollution métallique du réseau d'assainissement. En effet, à l'exception de quelques métaux lourds (Zn, Pb, Ti) largement émis par les couvertures métalliques (Rocher *et al.*, 2003), les eaux de lavage apportent des quantités de métaux supérieures à celles des ruissellements de toitures. Ainsi, les flux de Ba, Cr, Mn, Ni, Sb et V générés par le lavage des caniveaux sont 4 à 26 fois supérieures à ceux générés par l'ensemble des toitures en zinc et ardoise.

III.3 Etude des « signatures » hydrocarbures

Ce paragraphe est consacré à l'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux eaux de lavage de la voirie. L'étude des distributions (identification de molécules caractéristiques et utilisation de ratios) est susceptible de nous apporter des informations sur l'origine de la contamination.

III.3.1 Hydrocarbures aliphatiques

Cas des *n*-alcanes. Plus de 20 composés aliphatiques résolus (*n*-C8 à *n*-C33) et 2 isoprénoïdes ont été identifiés dans les eaux de lavage. Les figures 4a et 5a représentent les distributions relatives en HA pour les eaux de lavage collectées dans le 4^{ème} et le 13^{ème} arrondissement de Paris et le tableau 5 résume les valeurs des principaux ratios.

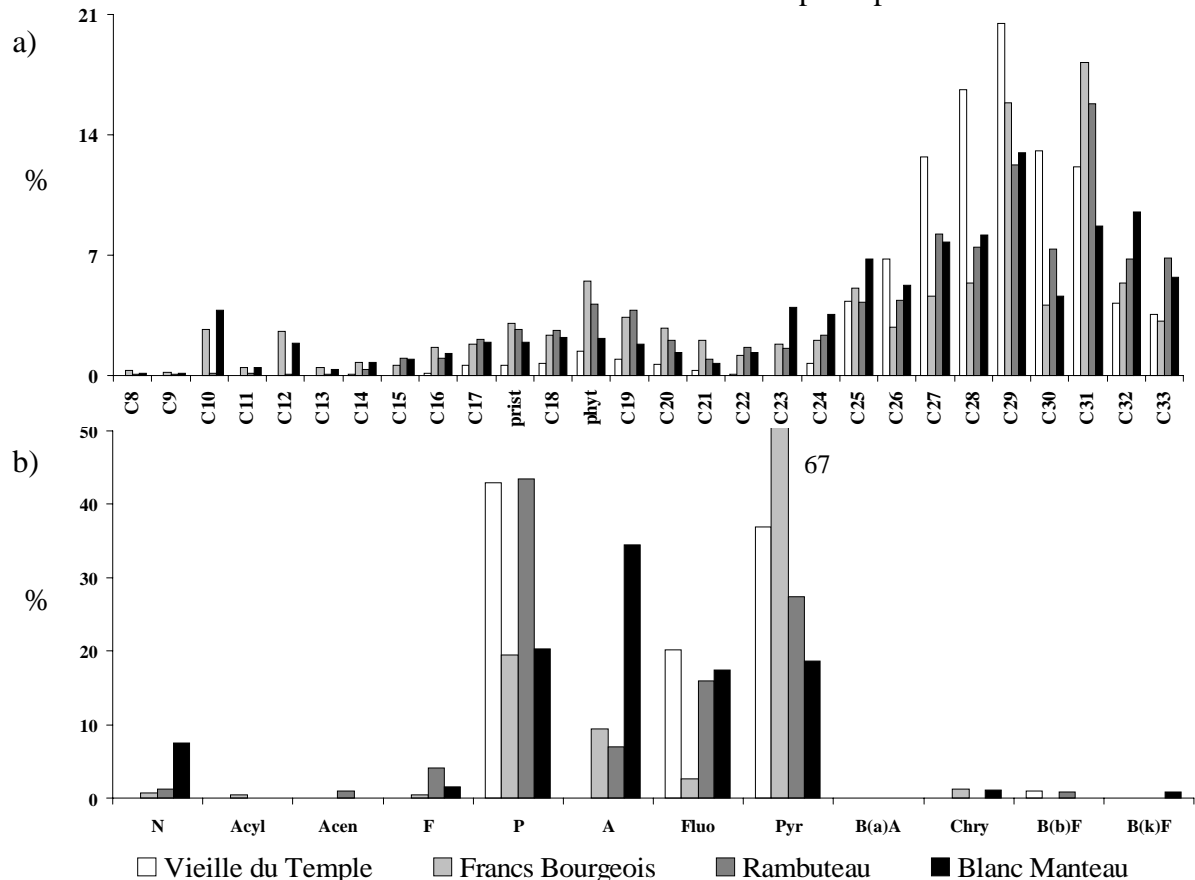


Figure 4 : distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques observées dans les MES des eaux de lavage de la voirie : cas du 4^{ème} arrondissement

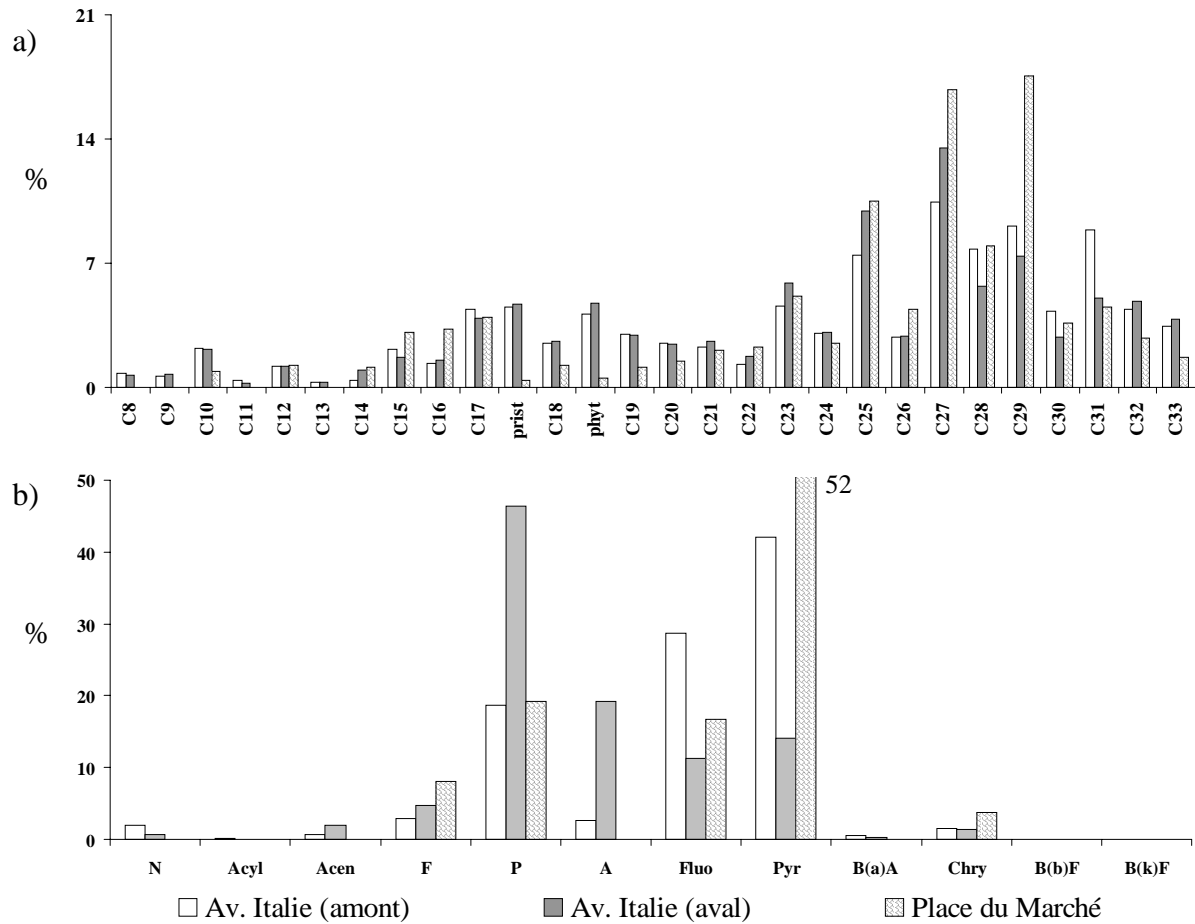


Figure 5 : distributions en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques observées dans les MES des eaux de lavage de la voirie : cas du 13^{ème} arrondissement

Afin de déterminer le type d'apport majoritaire en HA, le ratio entre les composés de bas poids moléculaire (≤ 20 carbones) et les composés de haut poids moléculaire (> 20 carbones) est communément utilisé (BPM/HPM). Il est admis qu'un rapport BPM/HPM inférieur à l'unité est le témoin d'une contamination biologique prédominante alors qu'un rapport supérieur à cette valeur indique que l'origine de la pollution est majoritairement pétrolière (Colombo *et al.*, 1989 ; Moreda *et al.*, 1998). Les valeurs des 1^{er}, 5^{ème} et 9^{ème} déciles, calculées sur l'ensemble des ratios BPM/HPM, sont respectivement de 0,16-0,27-0,44 (tableau 5). Ces valeurs largement inférieures à l'unité témoignent de la contribution marquée des apports végétaux à la pollution en HA des eaux de lavage de la voirie.

Tableau 5 : indices hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) calculés pour l'ensemble des échantillons d'eau de lavage de la voirie

	Indices aliphatiques					Indices aromatiques			
	BPM/HPM	UCM	UCM/R	CPI	R/C16	BPM/HPM	Sub./Par.	P/A	Fluo/Pyr
d10	0,16	2156	12	1,24	49	0,37	0,22	1,19	0,21
d50	0,27	3665	52	1,65	73	0,75	0,25	2,42	0,58
d90	0,44	6576	60	1,88	366	2,14	1,85	6,85	0,86

La détermination de l'origine de la contamination en HA peut aussi être basée sur la proportion de composés aliphatiques à chaînes carbonées impaires. Ces derniers, largement

majoritaires dans les végétaux, constituent, en effet, des traceurs de la pollution biologique. Des outils tels que le rapport R/n-C16 ou l'indice du carbone préférentiel (CPI : Carbon Preference Index), correspondant au rapport entre les *n*-alcanes impairs et les *n*-alcanes pairs, ont été définis. Il est admis que les valeurs du ratio R/n-C16 sont importantes (≈ 50) dans le cas d'une contamination biologique et plus faible (≈ 15) dans le cas d'une pollution pétrolière (Colombo *et al.*, 1989). De même, des valeurs de CPI proches de l'unité sont typiques des pollutions pétrolières alors que des valeurs plus importantes, de l'ordre de 4-5, sont révélatrices d'une contamination d'origine biologique (Bomboi et Hernandez, 1990 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Wang *et al.*, 1997). Les valeurs de ces 2 ratios, présentées dans le tableau 5, soulignent la combinaison des apports biologiques et pétroliers. En effet, les valeurs importantes du rapport R/n-C16 – d10-d50-d90 calculés respectivement à 49-73-366 – confirment la contribution prononcée des apports végétaux à la pollution en HA des eaux de lavage de la voirie et les valeurs de CPI, légèrement supérieures à l'unité (d10-d50-d90 calculés respectivement à 1,2-1,7-1,9), tendent à montrer que la contamination n'est pas exclusivement d'origine biologique.

Cas des hydrocarbures non résolus. La chromatographie gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse ne résout pas et n'identifie donc pas une proportion substantielle des hydrocarbures présents dans les échantillons. On fait généralement référence à l'ensemble de ces composés sous le nom d'UCM (Gough et Rowland, 1990). L'UCM est un moyen d'identification des contaminations pétrolières puisque des travaux antérieurs ont montré que cette enveloppe était particulièrement prononcée pour les échantillons contaminés par des produits pétroliers biodégradés ou certaines fractions plus raffinées telles que les huiles lubrifiantes (Gough et Rowland, 1990 ; Wang *et al.*, 1999). Afin de quantifier l'importance de l'UCM, des indices ont été élaborés par différents auteurs. Un des indices le plus utilisé est le rapport UCM / hydrocarbures Résolus (UCM/R). Comme nous l'avons noté précédemment (paragraphe III.1.1 – tableau 1), l'UCM est la composante majoritaire de fraction aliphatique totale. Pour l'ensemble des échantillons, l'UCM, qui varie de 2100 à 7800 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms, représente plus de 92 % de la fraction aliphatique totale. Cette prédominance est illustrée par des valeurs de ratios UCM/R importantes : les 1^{er}, 5^{ème} et 9^{ème} déciles ont respectivement été calculés à 12-52-60 (tableau 5). Ces valeurs élevées, et en particulier la valeur médiane supérieure à 50, mettent en évidence la contribution marquée des apports pétroliers à la pollution en HA des eaux de lavage de la voirie puisque, selon la littérature, des UCM/R supérieurs à 2 sont caractéristiques des pollutions pétrolières (Aboukassim et Simoneit, 1995 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Simoneit, 1989).

III.3.2 Hydrocarbures aromatiques

Cas des HAP parents. Les 16 HAP répertoriés dans la liste prioritaire de l'US-EPA (Agence Américaine pour la protection de l'environnement) et leurs dérivés substitués ont été mesurés dans l'ensemble des échantillons. Les figures 4b et 5b représentent les distributions relatives en HAP pour les eaux de lavage collectées dans le 4^{ème} et le 13^{ème} arrondissement de Paris et le tableau 5 résume les valeurs des principaux ratios.

La répartition globale des HAPs constitue un premier outil efficace pour la discrimination des sources d'hydrocarbures. Elle est fondée sur le principe de base selon lequel la distribution en HAP est dominée par des composés lourds (4 à 6 cycles) dans le cas de contaminations pyrolytiques et par des composés plus légers (2 et 3 cycles) dans le cas de pollutions pétrolières (Soclo *et al.*, 2000 ; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Dans notre étude, nous avons observé des ratios BPM/HPM inférieurs à l'unité dans près de 60 % des

échantillons. Cependant, bien que les HAP lourds soient globalement majoritaires (BPM/HPM médian de 0,75), des quantités relativement importantes de HAP légers ont été mesurées dans certains échantillons. En effet, dans près de 40 % des échantillons, les ratios BPM/HPM sont compris entre 1,3 et 2,7. Ce résultat tend donc à montrer que les HAP présents dans les eaux de lavage de la voirie ne proviennent pas exclusivement des processus de combustion.

La détermination de l'origine de la pollution peut s'appuyer sur l'identification de composés caractéristiques, voire spécifiques, de certaines sources. Les figures 4b et 5b montrent que pour l'ensemble des sites, le phénanthrène (P), le fluoranthène (Fluo), le pyrène (Pyr) et, dans une moindre mesure, l'anthracène (A) sont largement majoritaires. Selon le site considéré, ce groupe de 4 HAP représente de 88 à 99 % des HAP totaux. La présence dans ce groupe du Fluo et du Pyr témoigne de l'impact des sources pyrolytiques puisque ces composés sont considérés par de nombreux auteurs comme des produits provenant de la condensation à haute température de composés aromatiques de faibles poids moléculaires (Colombo *et al.*, 1989 ; Khalili, 1995; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997).

Afin de déterminer l'origine des contaminations en HAP, plusieurs ratios ont été établis. Parmi les plus fréquemment utilisés, figure le ratio P/A. Ce dernier est faible (4 à 10) pour les HAP émis lors des processus de combustion, alors qu'il est assez important pour les HAP d'origine pétrolière (Budzinski *et al.*, 1997 ; Zeng et Vista, 1997). Le ratio Fluo/Pyr peut aussi être utilisé pour la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières. Une valeur du rapport Fluo/Pyr inférieure à l'unité est le témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur supérieure à 1 est la conséquence d'une contamination pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997 ; Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999). Les informations apportées par ces 2 indices tendent à confirmer l'hypothèse formulée à partir de l'étude du rapport BPM/HPM à savoir que les HAP présents dans les eaux de lavage de la voirie proviennent de sources pyrolytiques et pétrolières. En effet, les valeurs du rapport P/A, inférieures à 10 (d10-d50-d90 respectivement de 1,2-2,4-6,9), indiquent une contamination pyrolytique alors que les valeurs du rapport Fluo/Pyr, inférieures à l'unité (d10-d50-d90 respectivement de 0,2-0,6-0,9), témoignent de la contribution des sources pétrolières à la pollution en HAP des eaux de lavage de la voirie.

Cas des HAP substitués. Le tableau 5 souligne la présence de HAP substitués dans les eaux de lavage de la voirie. En effet, les valeurs des 1^{er}, 5^{ème} et 9^{ème} déciles, calculées sur l'ensemble des ratios Sub/Par, sont respectivement de 0,22-0,25-1,85. La présence de ces dérivés substitués confirme la contribution des sources pétrolières à la pollution en HAP des eaux de lavage puisque de nombreux auteurs considèrent que les homologues substitués sont caractéristiques des contaminations d'origine pétrolière (Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Aboukassim et Simoneit, 1995).

IV CONCLUSIONS

Ces travaux ont permis de caractériser quantitativement et qualitativement la pollution en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et métaux (métaux lourds et éléments majeurs) associée aux eaux de lavage de la voirie.

Nos résultats ont tout d'abord montré que la pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques est principalement particulaire alors que la pollution métallique est essentiellement véhiculée sous forme dissoute. De plus, en s'appuyant sur les résultats obtenus lors de précédentes études menées sur le bassin versant du Marais (Gromaire *et al.*, 2000), les flux entrant de micropolluants dans le réseau d'assainissement via les eaux de lavage ont été estimés. Il a ainsi été montré que le lavage quotidien de la voirie génère des quantités importantes d'hydrocarbures et métaux. La comparaison de ces masses avec celles générées par le ruissellement de toitures a permis de constater que, pour la plupart des micropolluants, la contribution des eaux de lavage à la pollution du réseau est supérieure à celle des eaux de toitures.

Enfin, l'étude des signatures hydrocarbures a apporté des informations précises sur l'origine de la contamination organique. Les distributions en hydrocarbures aliphatiques témoignent du mélange des composés d'origine biologique (végétaux) et pétrolière (huiles et graisses automobiles). Les distributions en HAP reflètent, quant à elle, l'apport pyrolytique (échappement automobile) mais aussi un apport pétrolier important.

V RÉFÉRENCES

ABOULKASSIM T. et SIMONEIT B. (1995). "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in particulate fallout of Alexandria, Egypt : sources and applications". *Environmental Science and Technology* 29, 2473-2483.

BOMBOI M.T. et HERNANDEZ, A. (1990). "Hydrocarbons in urban runoff : their contribution to the wastewaters". *Water Research* 25, 557-565.

BOULABASSI I. et SALIOT A. (1993). "Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH)". *Oceanologica Acta* 16, 145-161.

BRIS F.J., GARNAUD S., APPERRY N., GONZALEZ A., MOUCHEL J.M., CHEBBO G. et THEVENOT D. (1999). "A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment". *The Science of the Total Environment* 235, 211-220.

BUDZINSKI H., JONES I., BELLOCQ C., PIERARD P. et GARRIGUES, P. (1997). "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary". *Marine Chemistry* 58, 85-97.

COLOMBO J.C., PELLETIER E., BROCHU C. et KHALIL M. (1989). "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina". *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.

GARNAUD S. (1999). "Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain". Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 395 p.

GOUGH M.A. et ROWLAND S. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum". *Letters to Nature* 344, 648-650.

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, 507 p.

GROMAIRE M.C., GARNAUD S., AHYERRE M. et CHEBBO G. (2000). "The quality of street cleaning waters: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system". *Urban Water* 2, 39-46.

KHALILI N.R. (1995). "PAH fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions". *Atmospheric Environment* 29, 533-542.

MOREDA J.M., ARRANZ A., FDEZ DE BETONO S., CID A. et ARRANZ J.F. (1998). "Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge". *The Science of the Total Environment* 220, 33-43.

ROCHER V., AZIMI S., GASPERY J., BEUVIN L., MULLER M., MOILLERON R. et CHEBBO G. (2003). "Hydrocarbons and metals in atmospheric depositions: comparison with roof runoff". *Water, Air and Soil Pollution*, soumis.

SIMONEIT B.R.T. (1989). "Organic matter of the troposphere - V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations". *Journal of Atmospheric Chemistry* 8, 251-275.

SOCLO H.H., GARRIGUES P. et EWALD M. (2000). "Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas". *Marine Pollution Bulletin* 40, 387-396.

WANG Z., FINGAS M., LANDRIAULT M., SIGOUIN L., FENG Y. et MULLIN J. (1997). "Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds". *Journal of Chromatography* 775, 251-265.

WANG Z., FINGAS M. et PAGE D.S. (1999). "Oil spill identification". *Journal of Chromatography* 843, 369-411.

ZENG E.Y. et VISTA C.L. (1997). "Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California.1. Source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 179-188.

V. ETUDE DES APPORTS DIRECTS

Ce dernier paragraphe est consacré à l'étude de la pollution en hydrocarbures pénétrant dans le réseau d'assainissement via les apports directs. Sous le vocable « apports directs » nous incluons l'ensemble des effluents injectés directement dans le réseau. Ces effluents peuvent avoir une origine domestique (sanitaires, cuisines, etc.) ou résulter des activités industrielles et artisanales exercées en surface (restauration, garages, hôpitaux, traitement de surface).

Dans le cadre de cette étude, menée en collaboration avec la Section de l'Assainissement de Paris (SAP), nous nous sommes intéressés à la pollution en hydrocarbures apportée par (1) les effluents domestiques, (2) les effluents de restauration et (3) les effluents produits par les activités mécaniques des garages. Nous avons choisi ces 3 types d'effluents pour 2 raisons. D'une part, les volumes très importants générés par les activités domestiques et de restauration ($209 \text{ l.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$, Gromaire, 1998) nous ont incité à considérer en priorité ces effluents et, d'autre part, dans la mesure où notre travail traite de la pollution en hydrocarbures, il nous a semblé logique de nous intéresser aux activités mécaniques génératrices de micropolluants organiques.

V.1. PROCEDURES D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

Les campagnes de prélèvement ont été assurées par les équipes d'égoutiers de la SAP. La collecte des effluents a été réalisée par prélèvement automatique ou manuel. Le prélèvement automatique est effectué grâce à la mise en place dans le collecteur d'un appareil Vigilant 24 (Aqualyse) constitué d'un tuyau d'aspiration, plongé dans l'effluent, relié à un préleveur situé à une hauteur d'environ 1,5 m. Les échantillons sont prélevés pendant 24 h à raison de $0,5 \text{ l.h}^{-1}$ (pas de temps de 15 mn). Lorsque les conditions hydrauliques ne permettent pas la collecte automatique (débits trop importants, canalisation au niveau du radier, etc.), les égoutiers ont recours au prélèvement manuel. Dans ce cas, les prélèvements s'effectuent directement au droit du rejet à une fréquence d'un litre toutes les demi-heures. Le tableau 1 répertorie l'ensemble des échantillons collectés dans le cadre de cette étude.

Tableau 1 : descriptif des échantillons prélevés par les équipes de la SAP

Type d'effluent	n	Descriptif
Domestique	5	Préleveur automatique** placé, dans le réseau d'assainissement, au niveau des rejets d'eaux usées de 5 immeubles d'habitation.
Restauration*	6	Préleveur automatique** placé, dans le réseau d'assainissement, au niveau des rejets d'eaux usées de 2 immeubles d'habitation présentant, en plus, une activité de restauration Prélèvements effectués sur 3 tranches horaires de 8 heures : 15 h-23 h, 23 h-7 h, 7 h-15 h.
Garage*	5	Préleveur automatique** placé, dans le réseau d'assainissement, au niveau des rejets d'eaux usées de 2 immeubles d'habitation présentant, en plus, une activité de garage.

n : nombre d'échantillons, * les appellations « effluents de restauration » et « effluents de garage » ont été définies pour simplifier la présentation des résultats mais ces effluents sont, comme le précise le descriptif du tableau, mélangés aux eaux usées domestiques, ** ou prélèvement manuel si les conditions hydrauliques ne permettent pas l'utilisation du préleveur automatique.

Les hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcane compris entre *n*-C8 et *n*-C33 et 2 isoprénoïdes [pristane et phytane]) et les hydrocarbures aromatiques (16 HAP de la liste prioritaire de l'US-EPA) ont été dosés dans les phases dissoutes et particulaires de l'ensemble de ces échantillons. Le détail des procédures analytiques est donné par Rocher *et al.* (2003).

V.2. RESULTATS ET DISCUSSION

V.2.1. Approche quantitative

V.2.1.1. Teneurs en hydrocarbures

Les teneurs en hydrocarbures aliphatiques (hydrocarbures aliphatiques résolus [HA] et hydrocarbures non résolus [UCM]) et en HAP sont synthétisées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : teneurs en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) mesurées (a) dans les effluents domestiques de 5 immeubles d'habitation, (b) dans le mélange d'effluents domestiques et de restauration (c) dans le mélange d'effluents domestiques et de garage

(a)	Phases	1	2	3	4	5	d10	d50	d90
HA	P	381	460	252	1081	1802	304	460	1513
	D	168	188	110	202	131	118	168	196
UCM	P	1253	1508	1425	4731	4832	1322	1508	4792
	D	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	-	-	-
HAP	P	51	10	5	24	7	6	10	40
	D	< LD	0,3	0,3	0,4	< LD	0,0	0,3	0,4

(b)		Restaurant 1			Restaurant 2					
	Phases	T1	T2	T3	T1	T2	T3	d10	d50	d90
HA	P	623	579	414	292	1221	1100	353	601	1160
	D	100	13	22	2	30	13	7	17	65
UCM	P	< LD	< LD	2512	2494	3546	3650	0	2503	3598
	D	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	-	-	-
HAP	P	< LD	< LD	< LD	2,7	< LD	< LD	0,0	0,0	1,4
	D	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	-	-	-

(c)		Garage 1			Garage 2					
	Phases	1	2	3	4	5	6	d10	d50	d90
HA	P	194	301	222	387	431		205	301	414
	D	138	262	152	171	142		140	152	226
UCM	P	1150	270	1724	3312	4487		622	1724	4017
	D	1821	155	180	210	620		165	210	1340
HAP	P	2,7	0,4	0,7	4,9	1,3		0,5	1,3	4,0
	D	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0		0,0	0,1	0,2

LD = limite de détection, HA = hydrocarbures aliphatiques, UCM = Unresolved Complex Mixture (hydrocarbures non résolus), P = particulaire, D = dissous, T1, T2, T3 = tranches horaires 1 (15h-23h), 2 (23h-7h) et 3 (7h-15h).

Cas des hydrocarbures aliphatiques. Nous constatons que, pour les 3 types d'effluents, les teneurs en HA sont relativement constantes. Les effluents domestiques, de restauration et de garage présentent des teneurs médianes en HA respectivement de 460, 600 et 300 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Ces valeurs proches tendent à montrer que les activités non domestiques (restauration et garage) exercées au pied des immeubles d'habitation n'ont pas un impact significatif sur la charge polluante en HA des rejets d'eaux usées. Ce même constat peut être établi pour les hydrocarbures non résolus. Pour les 3 types d'effluents, les teneurs médianes en UCM sont comprises entre 1500 et 2500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Étonnamment, les effluents prélevés au pied des immeubles d'habitation avec des activités mécaniques ne présentent pas des teneurs en UCM

plus élevées (teneur médiane de $1700 \mu\text{g.g}^{-1}$). Les concentrations en HA mesurées dans les phases dissoutes des différents types d'effluents varient de manière plus importante. En effet, les concentrations en HA mesurées dans les effluents domestiques et de restauration sont de l'ordre de $160 \mu\text{g.l}^{-1}$ alors qu'elles sont inférieures à $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ dans les effluents de restauration. Des différences sont aussi observées pour la fraction non résolue puisque seuls les effluents de garage contiennent des hydrocarbures non résolus dans la phase dissoute. La concentration médiane en UCM mesurée dans cet effluent est de $210 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Le tableau 3 permet de constater que les types d'effluents se différencient aussi par la répartition de la pollution aliphatique entre les phases dissoute et particulaire. Ce tableau met notamment en évidence le caractère particulaire de la pollution aliphatique des effluents de restauration. Cette caractéristique résulte probablement de la présence dans ces effluents de fragments biologiques (résidus alimentaires) riches en hydrocarbures aliphatiques (Colombo *et al.*, 1989 ; Moreda *et al.*, 1998). Pour les autres effluents, les informations apportées par le tableau 3 ne permettent pas de conclure sur le mode de transport des HA. D'un échantillon à l'autre, la répartition de la pollution entre les 2 phases varie, en effet, de manière prononcée.

Tableau 3 : teneurs en MES (g.l^{-1}) et pourcentages d'hydrocarbures particulaires dans les différents types d'effluents

Type d'effluent		d10	d50	d90
Domestique (n=5)	MES	0,18	0,26	0,42
	% HA particulaires	29	52	73
	% HAP particulaires	89	96	100
Restauration (n=6)	MES	0,16	0,34	1,13
	% HA particulaires	89	91	97
	% HAP particulaires	-	-	-
Garage (n=5)	MES	0,30	0,38	2,06
	% HA particulaires	34	40	68
	% HAP particulaires	75	93	99

MES : matières en suspension

Les eaux usées de temps sec, transitant dans les collecteurs du réseau d'assainissement, étant constituées en grande partie par ces effluents, il nous a semblé intéressant de comparer la pollution de ces effluents à celle des eaux usées prélevées dans les collecteurs. Cette comparaison est possible dans la mesure où de précédentes expérimentations menées sur le bassin versant du Marais (4^{ème} arrondissement de Paris) ont permis la caractérisation de la pollution en hydrocarbures des eaux usées de temps sec. Moilleron *et al.* (2002) a ainsi montré que les teneurs médianes en HA et UCM dans les eaux usées étaient de $716 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $4452 \mu\text{g.g}^{-1}$ et que la concentration médiane en HA était de $35 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nous constatons que les teneurs et concentrations en HA mesurées dans les effluents – respectivement comprises entre 300 et $600 \mu\text{g.g}^{-1}$ et 20 et $170 \mu\text{g.l}^{-1}$ – sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les eaux usées. Par contre, la teneur médiane en UCM mesurée dans les eaux usées prélevées à l'exutoire du bassin versant du Marais ($4452 \mu\text{g.g}^{-1}$) est supérieure aux valeurs médianes mesurées dans les différents effluents ($1500 < \text{UCM} < 2500 \mu\text{g.g}^{-1}$). Nous émettons l'hypothèse que cet excédent d'UCM résulte de l'apport d'hydrocarbures non résolus par les eaux de lavage de la voirie. En effet, l'étude de la pollution en hydrocarbures introduite dans le réseau par les eaux de lavage (paragraphe IV) a montré que ces eaux étaient très riches en hydrocarbures non résolus ($2100 < \text{UCM} < 7800 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Cas des hydrocarbures aromatiques. Les concentrations en HAP dans les phases dissoutes des 3 types d'effluents sont très faibles puisque les concentrations médianes sont comprises entre 0 et $0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ (tableau 2). La charge polluante en HAP est essentiellement véhiculée sous forme particulaire : 91 à 96 % des HAP sont fixés sur les matières en suspension (MES) (tableau 3). Les teneurs en HAP sont assez fluctuantes. Le tableau 2 (a) montre, en effet, que les teneurs dans les effluents domestiques varient de manière assez prononcée. Les valeurs des 1^{er}, 5^{ème} et 9^{ème} déciles, calculées sur l'ensemble des teneurs en HAP, sont respectivement de 6, 10 et $40 \mu\text{g.g}^{-1}$. Le tableau 2 (b-c) souligne aussi cette variabilité. Les teneurs médianes mesurées dans les effluents de restauration ($0 \mu\text{g.g}^{-1}$) et de garage ($1,3 \mu\text{g.g}^{-1}$) sont sensiblement inférieures à celles mesurées dans les effluents domestiques. Il est d'ailleurs étonnant de constater que les activités des garages n'entraînent pas d'augmentation des charges en HAP dans les effluents. Cette variabilité des charges en HAP dans les effluents résulte probablement du caractère ponctuel des déversements de HAP. Les composés aromatiques présents dans les effluents strictement domestiques (sanitaire, cuisine) proviennent vraisemblablement de déversements dans les canalisations de substances pétrolières. Le caractère imprévisible et très fluctuant de ces apports explique donc la variabilité de nos résultats.

La variabilité des teneurs en HAP est aussi observée dans les eaux usées transitant au sein des collecteurs. La mesure des charges en HAP dans 46 échantillons d'eaux usées prélevés à l'exutoire du bassin versant du Marais (Moillon *et al.*, 2002) a montré que la teneur médiane était de l'ordre de 10 ng.g^{-1} mais que, dans 10 % des échantillons, la charge en HAP dépassait les $10 \mu\text{g.g}^{-1}$.

V.2.1.2. Flux entrant dans le réseau d'assainissement

Ce paragraphe est consacré à l'estimation des flux d'hydrocarbures (particulaires et dissous) pénétrant dans le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais via les effluents domestiques. Pour le calcul de ces flux entrant, nous avons utilisé les teneurs et concentrations en HA et UCM mesurées dans les effluents exclusivement domestiques. Utiliser uniquement les valeurs obtenues pour les effluents domestiques n'est pas problématique puisque, comme nous l'avons indiqué précédemment, la charge polluante aliphatique est relativement homogène pour l'ensemble des échantillons. Par contre, compte tenu de l'extrême variabilité des teneurs en HAP dans les différents échantillons, il nous a semblé délicat d'établir un bilan des flux entrant d'hydrocarbures aromatiques dans le réseau à l'échelle d'un bassin versant.

Pour les composés aliphatiques, les flux ont été calculés en considérant que le volume d'eau usée généré quotidiennement par habitant était de 209 l (Gromaire, 1998). Sur ce bassin versant, les flux entrant d'HA et d'UCM dans le réseau d'assainissement ont été respectivement calculés à 840 g.j^{-1} (380 g.j^{-1} sous forme particulaire et 460 g.j^{-1} sous forme dissoute) et à 1230 g.j^{-1} (exclusivement sous forme particulaire). Les effluents domestiques constituent donc une source majeure de composés aliphatiques. En effet, les flux d'HA apportés par le lavage de la voirie et les ruissellements de toitures en Zn et ardoise (76 % de la surface totale des toitures sur ce bassin versant, Gromaire, 1998), précédemment estimés à 5,4 et $15,7 \text{ g.j}^{-1}$ (paragraphe III et IV.2), sont plus faibles d'un facteur supérieur à 50. Au regard de ces résultats, il semble donc que les contributions des eaux de lavage et de toitures à la pollution en HA du réseau soient négligeables comparativement à celle des effluents domestiques. L'apport d'hydrocarbures non résolus par les effluents domestiques est aussi important. A titre de comparaison, les eaux de lavage de la voirie, riches en UCM (présence

d'huile et de graisse automobile), apportent 123 g.j^{-1} d'hydrocarbures non résolus dans le réseau d'assainissement, soit 10 fois moins que les effluents domestiques.

V.2.2. Approche qualitative

Ce paragraphe est consacré à l'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux différents types d'effluents. Compte tenu de la variabilité importante des distributions aromatiques, nous nous sommes focalisés sur les signatures aliphatiques. La figure 1a représente la distribution relative médiane en hydrocarbures aliphatiques particulières observée dans les effluents domestiques, de restauration et de garage.

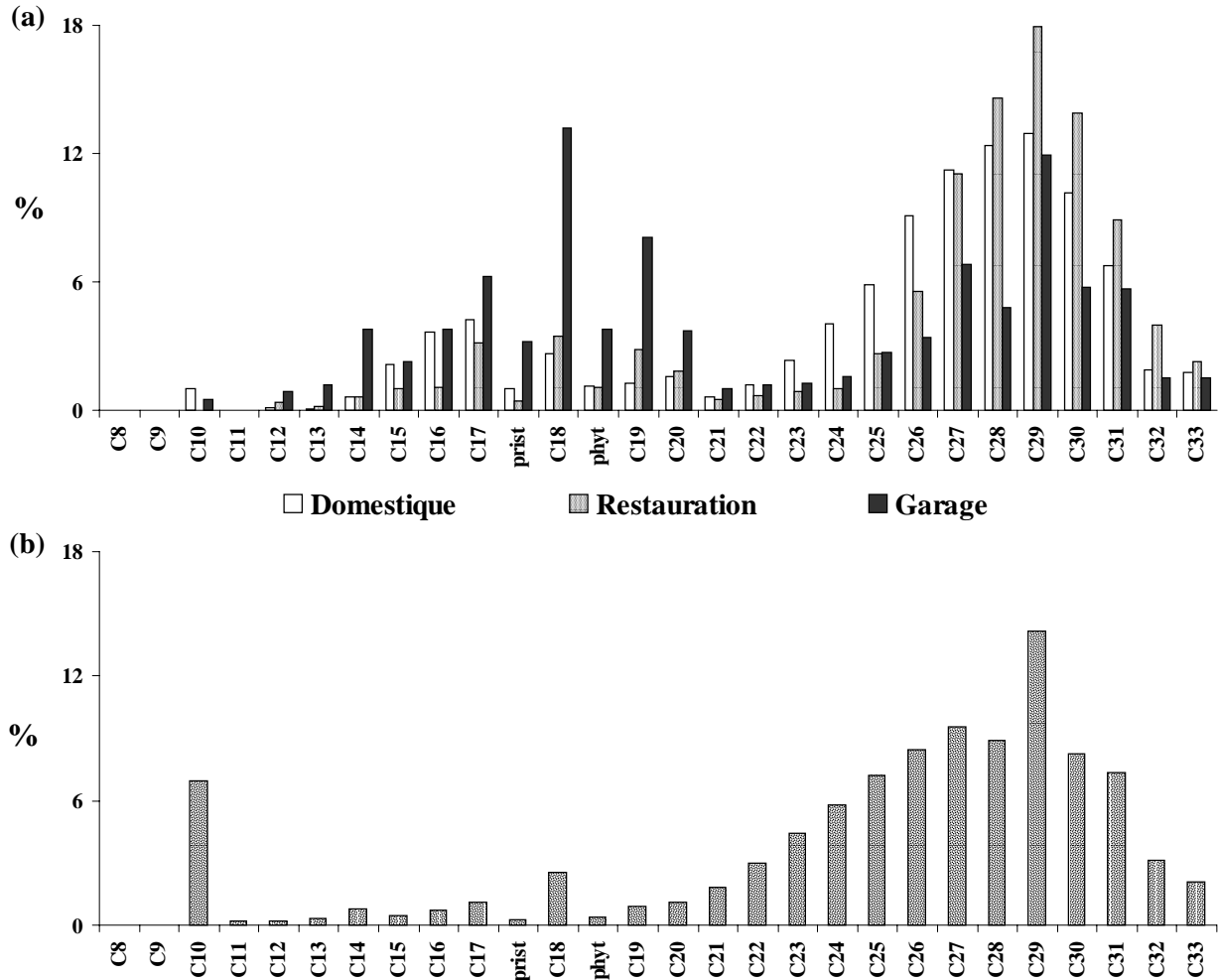


Figure 1 : distributions aliphatiques médianes observées dans les phases particulières (a) des différents types d'effluents et (b) des eaux usées de temps sec prélevées dans le collecteur St Gilles (n = 7) (Rocher *et al.*, 2003)

La figure 1a montre clairement que les signatures aliphatiques des effluents domestiques et de restauration diffèrent de celle des effluents de garage. Les distributions aliphatiques des effluents domestiques et de restauration indiquent clairement l'origine biologique de la contamination. La prédominance des *n*-alcanes lourds (> 20 carbones) – le ratio entre les composés de bas poids moléculaire et de haut poids moléculaire (BPM/HPM) est compris entre 0,19 et 0,24 (tableau 4) – et la présence marquée du *n*-C29 témoignent, en effet, de la contribution des sources biologiques à la pollution en hydrocarbures aliphatiques de ces effluents (Colombo *et al.*, 1989 ; Moreda *et al.*, 1998). Dans le cas d'effluents constitués d'un mélange entre les apports domestiques et les rejets de garage, nous observons un équilibre

entre les bosses centrées autour de *n*-C18 et *n*-C29. L'importance des composés compris entre *n*-C14 et *n*-C20, soulignée par le rapport BPM/HPM > 1, indique une contamination d'origine pétrolière (Colombo *et al.*, 1989). Cet apport d'hydrocarbures pétroliers par les activités de garage est confirmé par les valeurs du rapport UCM/R (tableau 4). Nous constatons, en effet, que ce ratio est estimé à $6,7 \pm 3,6$ pour les effluents de garage alors qu'il est respectivement de $3,3 \pm 2,1$ et $3,5 \pm 3,4$ pour les effluents domestiques et de restauration. Ces valeurs élevées résultent probablement du rejet par les garages d'huiles et de graisses automobiles puisque Gough et Rowland (1990) et Wang *et al.* (1999) ont montré que les échantillons contaminés par des produits pétroliers présentaient des quantités importantes d'hydrocarbures non résolus.

Tableau 4 : indices aliphatiques calculés pour les différents types d'effluents et les eaux usées de temps sec

	Type d'effluent			Eaux usées (Rocher <i>et al.</i> , 2003)
	Domestique	Restauration	Garage	MES (n= 7)
HA majoritaire	C29	C29	C18	C29
BPM/HPM	0,24	0,19	1,03	0,2
UCM/R (moyenne \pm écart type)	$3,3 \pm 2,1$	$3,5 \pm 3,4$	$6,7 \pm 3,6$	6,0
<i>n</i> -C17/ <i>n</i> -C29	0,33	0,18	0,52	0,1

Les précédentes expérimentations, menées sur le bassin versant du Marais, ont permis de caractériser la signature aliphatique des MES transitant au sein des collecteurs du réseau d'assainissement (Rocher *et al.*, 2003). La figure 1b présente la distribution des hydrocarbures associés aux MES et le tableau 4 synthétise les valeurs de 3 ratios aliphatiques. Les figures 1a et 1b mettent en exergue la grande similitude existant entre les distributions aliphatiques des eaux usées et des effluents domestiques et de restauration. Cette similarité est confirmée par les valeurs des indices BPM/HPM et *n*-C17/*n*-C29 voisines pour ces 2 types d'échantillons. La signature aliphatique des eaux usées se différencie uniquement de celles des effluents domestiques et de restauration par des valeurs d'UCM/R élevées. Cet excédent d'hydrocarbures non résolus, précédemment observé lors de l'étude qualitative de la pollution, peut provenir des eaux de lavage de la voirie et, dans une moindre mesure, des rejets de garage.

V.3. CONCLUSIONS

Cette étude réalisée en collaboration avec la Section de l'Assainissement de Paris avait pour but de caractériser quantitativement et qualitativement la pollution en hydrocarbures associée à 3 types d'apports directs : les effluents domestiques, de restauration et de garage.

Les objectifs de l'étude quantitative étaient d'estimer les teneurs et concentrations en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans les divers effluents et d'évaluer les flux d'hydrocarbures pénétrant dans le réseau d'assainissement via ces effluents. Il a ainsi été montré que les teneurs médianes en HA, relativement constantes pour l'ensemble des effluents, étaient comprises entre 300 et 600 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et que les concentrations médianes, légèrement plus fluctuantes, étaient comprises entre 20 et 160 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Les teneurs médianes en hydrocarbures non résolus étaient, quant à elles, comprises entre 1500 et 2500 $\mu\text{g.g}^{-1}$. L'étude des composés aromatiques a souligné les faibles concentrations en HAP dans les phases dissoutes de l'ensemble des effluents et, surtout, la grande variabilité des teneurs d'un échantillon à l'autre. Cette variabilité a été attribuée au caractère ponctuel des rejets de produits pétroliers contenant des HAP dans les canalisations individuelles.

De plus, le calcul des flux d'hydrocarbures aliphatiques entrant dans le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais (42 ha) a mis en exergue l'importance de la contribution des effluents domestiques à la pollution en hydrocarbures aliphatiques du réseau. Les flux en HA et UCM, estimés à 840 et 1230 g.j⁻¹, sont, en effet, très largement supérieurs à ceux générés par le lavage de la voirie ou les ruissellements de toitures.

L'étude des signatures aliphatiques a souligné l'origine biologique de la pollution aliphatique (résidus alimentaires, matière fécale, etc.) associée aux 3 types d'effluents et la présence marquée, dans les effluents de garage, d'hydrocarbures pétroliers (huiles et graisses automobiles). Enfin, la comparaison de ces signatures avec celle observée sur les MES transitant dans le réseau a mis en évidence la grande similarité entre la pollution en hydrocarbures véhiculée par les effluents domestiques et par les MES de la colonne d'eau. La signature aliphatique des MES se distingue uniquement par un excédent d'UCM provenant vraisemblablement des eaux de lavage de la voirie.

V.4. REFERENCES

COLOMBO J.C., PELLETIER E., BROCHU C. et KHALIL M. (1989). "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina". *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.

GOUGH M.A. et ROWLAND S. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum". *Letters to Nature* 344, 648-650.

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, 507 p.

MOILLERON R., GONZALEZ A., CHEBBO G., THEVENOT D.R. (2002). "Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre". *Water Research* 36, 1275-1285.

MOREDA J.M., ARRANZ A., FDEZ DE BETONO S., CID A. et ARRANZ J.F. (1998). "Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge". *The Science of the Total Environment* 220, 33-43.

ROCHER V., AZIMI S., MOILLERON R. et CHEBBO G. (2003). "Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the "Le Marais" catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins". *The Science of the Total Environment*, sous presse.

WANG Z., FINGAS M. et PAGE D.S. (1999). "Oil spill identification". *Journal of Chromatography* 843, 369-411.

VI. SYNTHÈSE DES PRINCIPALES CONCLUSIONS

Cette seconde partie apporte des informations sur les modes d'introduction des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement. Les 3 voies d'introduction considérées dans ce travail sont les ruissellements de toitures, les ruissellements de chaussées (ruissellements de temps de pluie et lavage de la voirie) et les apports directs au réseau d'assainissement. Préalablement à l'étude des VIRA, la pollution apportée par le compartiment atmosphérique, via les retombées totales (sèches + humides), a été caractérisée. Cette étape est primordiale dans la mesure où l'étude des ruissellements de surfaces urbaines, et notamment des ruissellements de toitures, nécessite une connaissance précise de l'apport atmosphérique de micropolluants.

➤ Etude du compartiment atmosphérique

L'étude des retombées atmosphériques d'hydrocarbures et d'éléments métalliques a été menée en s'appuyant sur le réseau de collecte mis en place par l'équipe de recherche du Cereve sur l'atmosphère dirigée par le Pr. Daniel Thévenot (doctorat de Sam Azimi). La collecte des retombées atmosphériques a été effectuée, pendant 11 mois (décembre 2001 à octobre 2002), sur 3 sites : 2 sites urbains (centre de Paris [Le Marais] et Créteil [Université Paris 12]) et 1 site semi-urbain (Coulommiers) situé à 50 km à l'Est de Paris.

Ce travail a permis une meilleure compréhension de la dynamique des micropolluants organiques et minéraux à l'échelle de la région « Ile-de-France ». Sur l'ensemble de cette région, les flux atmosphériques d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et de métaux lourds sont respectivement compris entre 19 et 33 kg.km⁻².an⁻¹, 99 et 161 g.km⁻².an⁻¹ et 48 et 103 kg.km⁻².an⁻¹. Les flux les plus élevés ont été mesurés au centre de Paris témoignant du rôle majeur de source de micropolluants joué par le centre urbain parisien. Les variations saisonnières des flux ont permis de conclure sur l'impact du chauffage résidentiel sur les retombées en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et sur l'apport important de métaux lourds par les poussières atmosphériques en période estivale. L'étude qualitative des signatures hydrocarbures et métalliques a apporté des informations sur les origines respectives de ces micropolluants. Ainsi, la distribution aliphatique témoigne d'une contribution marquée des sources biologiques (végétales) à la pollution des retombées atmosphériques sur l'ensemble de la région et d'un apport d'hydrocarbures pétroliers dans le cas des sites urbanisés (Paris et Créteil). La distribution en HAP, caractérisée par la prédominance de phénanthrène, fluoranthène et pyrène, souligne, quant à elle, la contribution prononcée des sources pyrolytiques (processus de combustion) à la pollution aromatique des retombées atmosphériques. L'étude des signatures métalliques par le biais d'outils mathématiques (Analyses en Composante Principale) a montré qu'il y avait, à l'échelle de la région « Ile-de-France », un important phénomène de mélange des polluants atmosphériques rendant difficile l'identification de l'origine des contaminations.

Dans le cadre de notre étude des ruissellements de toitures, nous avons utilisé les données obtenues sur le site parisien qui est localisé à quelques centaines de mètres seulement des toitures expérimentales. Cette proximité est importante puisque, comme le montre cette étude, la pollution des retombées atmosphériques varie en fonction de l'échelle spatiale. De plus, les eaux de toitures ayant principalement été collectées en hiver, nous avons utilisé les données hivernales. Cette précaution est indispensable car les flux atmosphériques de la plupart des micropolluants fluctuent sensiblement au cours de l'année. Ainsi, sur le site parisien, les flux hivernaux d'hydrocarbures aliphatiques, estimés à 1790 mg.ha⁻¹.j⁻¹, et de HAP, estimés à

5,9 mg.ha⁻¹.j⁻¹, sont respectivement 2 et 7 fois supérieurs à ceux de la période chaude (printemps / été). De la même manière, le flux hivernal en éléments majeurs, calculé à 116 g.ha⁻¹.j⁻¹, est 30 % supérieur à celui de la période chaude (printemps / été). Seuls les flux de métaux lourds restent constants toute l'année.

➤ Etude des ruissellements de toitures

La pollution en hydrocarbures et métaux introduite dans le réseau d'assainissement via les ruissellements de toitures a été étudiée en équipant les gouttières de 3 bâtiments du quartier du Marais de systèmes de piquage des eaux ruisselées. Les 3 toitures sélectionnées avaient des caractéristiques différentes : couverture en ardoise, tôles en zinc et combinaison d'ardoise et de zinc.

La première conclusion tirée de cette étude concerne le processus de lessivage : une relation linéaire entre les flux de micropolluants pénétrant dans le réseau et la pluviométrie a été mise en évidence. Dans le cas des hydrocarbures, la relation est indépendante du type de la toiture. Ainsi, il a été montré que, pour une période donnée, les flux journaliers d'hydrocarbures pénétrant dans le réseau d'assainissement, en mg.ha⁻¹.j⁻¹, pouvaient être estimés en utilisant les 2 équations suivantes : $F_{\text{ali}} = 553 \times \text{PJ} - 45$ et $F_{\text{aro}} = 6,3 \times \text{PJ} - 2,1$; avec PJ = pluviométrie journalière, en mm.j⁻¹, calculée sur la période considérée. Dans le cas des métaux, les flux sont aussi corrélés à la pluviométrie journalière mais, pour certains éléments constitutifs des toitures (Pb, Zn, etc.), la pente de la droite dépend du type de la toiture. L'existence, pour l'ensemble des micropolluants, de cette relation linéaire tend à montrer : (1) que le processus de lessivage dépend principalement de la hauteur d'eau précipitée et peu des caractéristiques des événements pluvieux (nombre d'événements, durée, intensité, etc.) et (2) que le dépôt accumulé sur la toiture durant les périodes de temps sec contribue peu à la pollution des eaux de ruissellement de toitures.

Dans un second temps, la comparaison de la pollution des eaux de toitures avec celle des retombées atmosphériques a permis d'évaluer la contribution des toitures et de l'atmosphère à la pollution en micropolluants des eaux ruisselées. Ainsi, nous avons montré que, quel que soit le type de couverture, les toitures ne constituent pas une source d'hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) et d'éléments majeurs. Ces micropolluants proviennent exclusivement du compartiment atmosphérique. Par contre, certains métaux lourds sont largement émis par les toitures. Les toits en zinc relarguent de grandes quantités de Zn et Ti (flux respectivement 80 et 30 fois supérieurs aux flux atmosphériques) et les toitures en ardoise relarguent principalement du Pb, du Ti et du Cu (flux respectivement 40, 30 et 6 fois supérieurs aux flux atmosphériques). Enfin, pour tous les types de toitures, un enrichissement des eaux ruisselées en Ni et V (flux 9 fois supérieurs aux flux atmosphériques) a été observé. Nous supposons que cet excédent de Ni et V est lié à la présence sur tous les toits de cheminées de chaudières puisque la combustion de fuel est génératrice de ces éléments.

➤ Etude des ruissellements de chaussées

L'étude des ruissellements de chaussées est scindée en 2 parties : (1) en collaboration avec la Direction de la Voirie et des Déplacements (DVD), la pollution en hydrocarbures et métaux associée aux sédiments de stations de relevage du réseau d'assainissement parisien a été étudiée, (2) et des expérimentations visant à caractériser la pollution générée par le lavage de la voirie ont été menées en collaboration avec le Service Technique de la Propreté de Paris (STPP).

Etude des sédiments de stations de relevage. La caractérisation des sédiments extraits de nombreuses stations de relevage situées le long des axes routiers majeurs de Paris (voies sur berges et voies périphériques) apporte une vision globale de la pollution associée aux ruissellements de chaussées. Les niveaux de pollution en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, respectivement estimés à 80 et 24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, sont comparables à ceux de la littérature. De la même manière, les teneurs médianes en métaux, calculées à 27800, 1630, 770, 790 et 2,7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement pour le Fe, Zn, Pb, Cu et Cd, sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les études antérieures. Cependant, une diminution des teneurs en Pb, conséquence positive de la récente limitation des émissions automobiles, et une augmentation des teneurs en Cu, probablement liée à l'utilisation intensive des systèmes de freinage sur les axes routiers considérés, ont été notées. L'étude qualitative de la pollution en hydrocarbures associée aux sédiments de stations de relevage a, quant à elle, souligné l'existence de contaminations d'origines diverses. La pollution en composés aliphatiques provient, en effet, de la combinaison d'apports biologiques (organes végétaux) et pétroliers (huiles lubrifiantes, carburants, etc.) alors que la pollution en composés aromatiques est majoritairement pyrolytique (particules d'échappement) avec des traces de contaminations pétrolières.

Etude des eaux de lavage de la voirie. Cette étude a été menée dans les 4^{ème} et 13^{ème} arrondissements de Paris (quartier du Marais, Avenue d'Italie). Pour nos expérimentations, les équipes du STPP ont nettoyé, au jet d'eau sous pression, des portions de chaussées comprenant le trottoir, le caniveau et une demi-route sur une longueur de 5 m et les eaux ruisselées ont été collectées au niveau de l'avaloir.

Nos résultats ont montré que le lavage quotidien de la voirie génère des quantités importantes d'hydrocarbures (majoritairement sous forme particulaire) et de métaux (majoritairement sous forme dissoute). Les flux de *n*-alcanes, d'UCM et de HAP entrant dans le réseau lors du lavage de la voirie sont respectivement de 250, 6000 et 18 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$. Pour les métaux, le flux de Zn, estimé à 3800 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$, est le plus élevé. Des quantités importantes de Ba, Cu, Ni, Pb et V sont également introduites dans le réseau lors du lavage puisque les flux totaux de ces 5 éléments sont compris entre 1300 et 1900 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$. Enfin, nous avons noté la présence de Mn et Sb dans les eaux de lavage (flux respectivement de 600 et 400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$). La comparaison de ces masses avec celles générées par les ruissellements de toitures a permis de constater que, pour la plupart des micropolluants, la contribution des eaux de lavage à la pollution du réseau est supérieure à celle des eaux de toitures. Enfin, l'étude des signatures hydrocarbures a apporté des informations précises sur l'origine de la contamination organique. Les distributions en hydrocarbures aliphatiques témoignent du mélange des composés d'origine biologique (végétaux) et pétrolière (huiles et graisses automobiles). Les distributions en HAP reflètent, quant à elles, l'apport pyrolytique (échappement automobile) mais aussi un apport pétrolier important.

➤ Etude des apports directs

Une étude visant à caractériser la pollution en hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) entrant dans le réseau d'assainissement via les apports directs a été menée en collaboration avec la Section de l'Assainissement de Paris. Trois types d'effluents ont été collectés : les effluents strictement domestiques, les effluents de restauration et les effluents de garage.

Les teneurs médianes en hydrocarbures aliphatiques, relativement constantes pour l'ensemble des effluents, sont comprises entre 300 et 600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et les concentrations médianes, légèrement plus fluctuantes, sont comprises entre 20 et 160 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Les teneurs médianes en

hydrocarbures non résolus sont, quant à elles, comprises entre 1500 et 2500 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Dans le cas des composés aromatiques, nos résultats ont souligné les faibles concentrations dans les phases dissoutes de l'ensemble des effluents et, surtout, la grande variabilité des teneurs d'un échantillon à l'autre. Cette variabilité a été attribuée au caractère ponctuel des rejets de produits pétroliers contenant des HAP dans les canalisations individuelles.

Sur le bassin versant du Marais (42 ha), les flux d'hydrocarbures aliphatiques résolus et non résolus ont respectivement été estimés à 840 g.j^{-1} (380 g.j^{-1} sous forme particulaire et 460 g.j^{-1} sous forme dissoute) et 1230 g.j^{-1} (exclusivement sous forme particulaire). Ces valeurs élevées, largement supérieures à celles calculées pour les ruissellements de toitures et les eaux de lavage, soulignent la contribution majeure de ces effluents à la pollution aliphatique du réseau d'assainissement.

Les signatures aliphatiques ont souligné l'origine biologique de la pollution aliphatique (résidus alimentaires, matière fécale, etc.) associée aux 3 types d'effluents et la présence prononcée, dans les effluents de garage, d'hydrocarbures pétroliers (huiles et graisses automobiles). Enfin, la comparaison de ces signatures avec celle observée sur les MES transitant dans le réseau a mis en évidence la similitude entre la pollution en hydrocarbures véhiculée par les effluents domestiques et par les MES des eaux usées. La signature aliphatique des MES se distingue uniquement par un excédent d'UCM provenant probablement des eaux de lavage de la voirie.